

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de génie des procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2ème Année Master



ELABORATION D'ELECTRODES MODIFIEES POUR LA DETERMINATION DU GLUCOSE

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Présenté par :

MOUMENI Bouchra

Sous la direction de :

Dr. NACEF Mouna

Septembre 2020

REMERCIEMENTS

Ce travail est l'aboutissement d'un dur labeur et de beaucoup de sacrifices. Dans un premier temps, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Ce travail a été réalisé dans deux laboratoires différents : le laboratoires d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de Guelma, Algérie et le laboratoire Interfaces Confinement Matériaux et Nanostructures de l'université d'Orléans en France.

Tout d'abord, ce travail ne saurait être aussi riche et n'aurait pas vu le jour sans l'aide et « l'encadrement » du Dr Mouna NACEF que je remercie beaucoup pour tout ce qu'elle a fait pour moi et particulièrement en ce qui concerne la lettre d'accueil du stage de fin d'étude, ses remarques importantes, ses multiples conseils, ses encouragements et les efforts qu'elle a fourni pour la réussite de ce travail.

Aussi, je tiens à remercier l'équipe du laboratoire I.C.M.N. du C.N.R.S. à Orléans avec qui j'ai passé d'agréables moments pendant mon stage. Je remercie infiniment Nicole Nourry, Dr. Valérie Bertagna et la professeure Christine Vautrin-Ul qui m'ont chaleureusement accueilli et m'ont beaucoup aidé. C'est grâce à elles que j'ai pu bénéficier de ma formation.

J'adresse également mes remerciements aux membres du laboratoire L.A.I.G.M. et surtout à l'équipe d'électrochimie.

Un grand merci au professeur Maxime PONTIÉ et Mr Romain Mallet de l'université d'Angers, France pour la caractérisation MEB des échantillons élaborés.

Je tiens en outre à exprimer ma profonde reconnaissance à tous les membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à tous les enseignants de l'université 8 Mai 1945, Guelma.

Je présente aussi mes plus vives sympathies à tous mes ami(e)s, sans oublier surtout ma chère cousine Soumia qui m'a prise en charge chez-elle lors du confinement dû à la pandémie de COVID-19.

Enfin, un très grand merci à mes parents pour m'avoir apporté un soutien sans faille.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Merci à tous.

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes employés, je n'arriverai jamais à leur exprimer mon amour sincère.

*A l'homme, à qui je doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père **Azzedine**.*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère **Fadhila**.*

*A mes chères sœurs **Yousra, Dhikra** et mes chères frères **Chouaib** et **Salah Eddine** qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

*A mon adorable cousine **Soumia Zitouni** et son mari **Ramzi Kabouh** qui ont fait tout pour moi et m'ont rendu un grand service durant mon stage à Paris.*

A ma grand-mère, mes oncles et mes tantes. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

*A tous les amis que j'ai connus jusqu'à maintenant.
Merci pour leurs amours et leurs encouragements.*

*Sans oublier surtout ma chère « encadreur » **Dr Mouna NACEF**
Qui a été toujours à mes côtés en m'aidant dans mes études et dans la préparation de mon projet.*

Bouchra

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS -----	3
-----	3
TABLE DES MATIERES -----	5
Liste des figures -----	I
Liste des tableaux -----	II
INTRODUCTION GENERALE -----	1
CHAPITRE I -----	3
GENERALITES SUR LE DIABET ET LA MESURE DU TAUX DE GLUCOSE-----	3
I.1. Introduction -----	5
I.2. Le diabète et la mesure du taux de glucose -----	5
I.2.1. Définition du diabète -----	5
I.2.2. Différents types de diabète-----	5
I.2.2.1. Le diabète de type 1 -----	5
I.2.2.2. Le diabète de type 2-----	6
I.2.2.3. Le diabète gestationnel -----	7
I.3. Généralité sur le glucose -----	7
I.3.1. Définition -----	8
I.3.2. Etymologie-----	8
I.3.3. Hétérosides-----	8
I.3.4. Structure du glucose -----	8
I.4. Mesure du taux de glucose -----	9
I.4.1. Fonctionnement des systèmes de mesure du glucose en continu-----	10
I.4.2. Le dosage de la glycémie -----	10
I.4.3. Glucomètre-----	11
I.5. Conclusion -----	12
CHAPITRE II -----	13
CAPTEUR DE GLUCOSE -----	13
II.1. Introduction -----	14
II.2. Aperçu historique -----	14
II.3. Généralité sur les capteurs -----	14
II.3.1. Définition d'un capteur-----	14
II.3.2. Constitution d'un capteur-----	15
II.3.3. Caractéristiques métrologiques d'un capteur -----	15
II.3.3.1. Linéarité-----	16
II.3.3.2. Étalonnage -----	16
II.3.3.3. Étendue de mesure-----	16
II.3.3.4. Sensibilité-----	17
II.3.3.5. Temps de réponse-----	17
II.3.3.6. Sélectivité-----	18
II.3.3.7. Stabilité-----	18
II.4. Capteurs ampérométriques-----	18
II.5. La voltammétrie -----	18
II.5.1. Voltammétrie cyclique-----	19
II.6. La spectroscopie d'impédance électrochimique -----	20
II.6.2. Diagramme de Bode -----	21
II.6.3. Diagramme de Nyquist -----	21
II.6.4. Applications de la spectroscopie d'impédance électrochimique-----	22
II.6.5. Modèles de circuits équivalents -----	22
II.7. Polymérisation électrochimique -----	23

II.7.1. Définition -----	23
II.7.2. L'électropolymérisation du NET -----	23
II.7.2.1. Définition du Noir eriochrome T(NET) -----	23
II.7.2.2. Revue bibliographique de l'utilisation du PNET pour la modification des électrodes -----	24
II.8. Conclusion -----	24
CHAPITRE III -----	25
METHODES ET MATERIELS -----	25
III.1. Introduction -----	26
III.2. Montage expérimental -----	26
III.2.1. Dispositif électrochimique -----	26
III.2.2. Produits chimiques -----	26
III.2.3. Cellule électrochimique -----	27
III.2.3.1. Electrode de référence -----	27
III.2.3.2. Electrode auxiliaire -----	28
III.2.3.3. Electrode de travail -----	28
III.3. Mesure électrochimique -----	29
III.4. Elaboration des électrodes -----	29
III.4.1. L'électropolymérisation du NET -----	30
III.4.2. Electrodéposition du nickel -----	30
III.5. Activation des électrodes élaborées -----	30
III.5.1. Etude électrochimique des dépôts réalisés -----	30
III.5.2. L'électrooxydation du glucose VC -----	30
III.5.3. L'électrooxydation du glucose SIE -----	31
III.6. Conclusion -----	31
CHAPITRE IV -----	32
RESULTATS ET DISCUSSIONS -----	32
IV.1. Introduction -----	33
IV.2. Elaboration des dépôts -----	33
IV.2.1. Electropolymérisation du noir ériochrome T sur mine de crayon -----	33
IV.2.2. Elaboration des dépôts de nickel sur mine de crayon -----	34
IV.2.3. Caractérisation des dépôts réalisés par MEB -----	35
IV.3. Activation des électrodes -----	35
IV.4. Caractérisation électrochimique des électrodes élaborées -----	36
IV.4.1. Calcul du potentiel thermodynamique standard E^0 -----	38
IV.4.2. Calcul de K_S et α -----	39
IV.5. Etude de l'électrooxydation du glucose sur les électrodes élaborées -----	41
IV.5.1. Etude de l'électrooxydation du glucose par voltammétrie cyclique -----	41
IV.5.1.1. Effet de la concentration de glucose -----	42
IV.5.2. Etude de l'électrooxydation du glucose par spectroscopie d'impédance électrochimique -----	44
IV.6. Conclusion -----	46
CONCLUSION GENERALE -----	47
REFERENCES -----	49

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Métabolisme d'une personne atteinte du diabète de type 1[Simeon I,2010].	6
Figure I.2: Métabolisme d'une personne atteinte du diabète de type 2[Giroir M,2017].	7
Figure I.3.Structure du glucose [Futura-sciences].	9
Figure I.4. Principe de mesure : glycémie interstitielle/ glycémie capillaire [S F D,2014 ; Snitem,2017].	10
Figure I.5. Mesure de la glycémie capillaire effectuée par un glucomètre portable qui analyse une goutte de sang [Blood S,2020].	12
Figure II.1. Schéma de fonctionnement d'un capteur [Les electroniciens].	15
Figure II.2. Constitution d'un capteur [BoudaoudCh].	15
Figure II.3.Exemple de linéarisation de caractéristique [Chelaghmia ,2018].Figure 8:	16
Figure II.4. Courbed'étalonnage et étendue de mesure [Docplayer].	16
Figure II .5. Représentation du temps de réponse d'un capteur [Bouarroudj E,2015].	18
Figure II.6. (a) Rampe de potentiel et (b) voltampérométriecyclique d'un couple redox.	20
Figure II.7.Diagramme de Bode pour un système faradique [Symposium,1986].	21
Figure II.8.Diagramme de Bode pour un système faradique [Symposium,1986].	22
Figure II.9.Structure de noir ériochrome T [Benmebrouk S,2014].	23
Figure III.1.Représentation du dispositifexpérimental au laboratoire AIGM.	26
Figure III.2.Représentationd'une cellule électrochimique.	27
Figure III.3.L'électrode de référence Ag/AgCl utiliséedans les mesuresélectrochimiques.	28
Figure III.4.Schéma de l'électrodeauxiliaire élaborée au laboratoire [Nacef, 2012].	28
Figure III.5.Schéma de l'électrode de travail élaborée au laboratoire.	29
Figure III.6.VersaSTAT 3 utilisé au LAIGM et Autolabpotensiostatutilisé à l'ICMN.	29
Figure IV.1.Voltammétriecyclique de l'électropolymérisation du noir eirochrome T (PNET) sur mine de crayon en graphite. Vitesse de balayage 100 mVs.	33
Figure IV.2.Voltammétriecyclique du dépôt de nickel sur mine de crayon en graphite (à gauche) et sur film polymère NET (à droite).	34
Figure IV.3.Images MEB du a) film polymère de NET sur carbonevitreux (Wei, 2013), b) dépôt de Ni sur mine de crayon (nombre de cycles 5).	35
Figure IV.4.Voltamogrammescycliques des électrodesélaborées : à gauche (Ni/PGE), à droite (Ni/PNET/PGE) dans 1 M NaOH. Vitesse de balayage 50mV/s, température 25°C.	36
Figure IV.5.Variation de la vitesse de balayage de l'électrode Ni/PNET/PGE dans la solution d'hydroxyde de sodium 1 M. Encarts: Variation du courant de pic anodique et cathodiqueenfonction de la vitesse de balayage (A). Variation du potentiel du pic anodique et c cathodiqueenfonction de la vitesse de balayage (B).	37
Figure IV.6.Variation de la vitesse de balayage de l'électrode Ni/PGE dansNaOH (1 M). Encarts : Variation du courant de pic anodique et cathodiqueenfonction de la vitesse de balayage (A). Variation du potentiel du pic anodique et cathodiqueenfonction de la vitesse de balayage (B).	38
Figure IV.7.Potentiel de pic anodique et cathodique(NI/PNET/PGE) en fonction de log(v)pour les vitesses de balayage (10-350 mVs ⁻¹).	40
Figure IV.8.Voltampérogrammes obtenus dans 1 M de NaOH sur Ni/PGE (à gauche) et Ni/PNET/PGE (à droite) avec et sans glucose à 50 mV/s.	41
Figure IV.9.Voltampérogrammes de l'électrooxydation du glucose obtenu sur le Ni/PGE avec plusieurs concentrations de glucose à 50mV/s.	42
Figure IV.10.Voltampérogrammescycliques de l'électrooxydation du glucose sur Ni/PNET/PGE avec plusieurs concentrations de glucose.	43
Figure IV.11.Dépendance du pic anodique de l'électrooxydation de glucose enfonction de plusieurs concentrations de glucose obtenu sur Ni/PGE (à gauche) et Ni/PNET/PGE (à droite).	43
Figure IV.12.Diagramme de Nyquist de l'électrooxydation du glucose sur Ni/PNET/PGE. Encart: Dépendance du module d'impédance avec le logarithme de la concentration.	45

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Taux de glycémie [Popelier M].....	11
Tableau III.1: Caractéristiques des produits utilisés dans la partie expérimentale.	27
Tableau IV.1 : Valeurs du potentielthermodynamique standard des électrodesmodifiées.	38
Tableau IV .2 : Valeurs calculées pour K_s et α pour les deuxélectrodesmodifiées.	40
Tableau IV.3: Calcul des paramètres des capteursélectrochimiquesélaborés : limite de détection (LOD), sensibilité (Sv) et l'intervalle de linéarité.	44
Tableau IV.4: Calcul des paramètres du capteurélectrochimiqueélaboré Ni/PNET/PGE déduits du diagramme de Nyquist.....	46

INTRODUCTION GENERALE

Le glucose est une molécule importante pour le métabolisme humain et son taux dans le sang est appelé glycémie. On le trouve également dans les plantes mais surtout dans beaucoup de produits alimentaires commercialisés.

Le diabète est un trouble métabolique caractérisé par la présence d'une hyperglycémie attribuable à une réduction de la sécrétion d'insuline ou de l'action de l'insuline, ou les deux. Le diabète concernait 422 millions de personnes dans le monde en 2014 dont environ 1,8 million de personnes en Algérie. Ce nombre est en constante hausse en partie à cause des changements de mode de vie.

En conséquence, la surveillance du taux de glucose dans le sang est cruciale afin de diagnostiquer précocement le diabète ou pour suivre les patients atteints de cette maladie. Cette surveillance permet une gestion efficace du diabète sucré. A cet effet, le développement d'une méthode rapide et simple pour la détection précise du glucose est d'une grande importance. D'où le développement des appareils de mesure de la glycémie.

A ce jour, les appareils de mesure du taux de glucose présents sur le marché utilisent des capteurs enzymatiques. Cependant, les capteurs à base d'enzymes nécessitent des processus et des méthodes d'immobilisation coûteux et sensibles pour leur fabrication.

Beaucoup de recherches sont en cours afin d'élaborer des capteurs électrochimiques non enzymatiques pour la détermination du glucose. Cette étude porte sur le développement d'un capteur à base de mine de crayon sur lequel une modification sera réalisée à l'aide d'une électrodéposition de particules de nickel et/ou d'un film polymère élaboré à partir d'un composé organique ; le noir ériochrome T. L'investigation sera conduite en utilisant des méthodes électrochimiques en l'occurrence la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ce mémoire est constitué de quatre principaux chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique concernant le diabète, et la mesure du taux de glucose.

Le deuxième chapitre est un aperçu général sur les capteurs en insistant sur leurs caractéristiques métrologiques. Une revue bibliographique sur la modification d'électrode avec le film polymère de noir ériochrome T sera faite.

Le troisième chapitre est une rétrospective des matérielles et méthodes électrochimiques utilisées dans ce travail.

Le dernier chapitre présentera les résultats et discussions de l'étude de modification des électrodes pour leur utilisation en tant que capteur de glucose.

Finalement, une conclusion générale résumera les principaux résultats de ce travail.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE DIABET ET LA MESURE DU TAUX DE GLUCOSE

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous essayerons de donner un aperçu général sur le diabète. Puis, nous décrirons la molécule de glucose ainsi que les différentes manières de mesurer son taux en pratique.

I.2. Le diabète et la mesure du taux de glucose

I.2.1. Définition du diabète

Le diabète est une maladie chronique due à une concentration anormalement élevée de sucre dans le sang [Mosca, 2013], due soit à une insuffisance génétique ou acquise de la production d'insuline (une hormone régulant la concentration de sucre dans le sang) par le pancréas, soit au fait que cette insuline n'est pas assez active. Cette insuffisance provoque une augmentation de la glycémie (concentration de glucose dans le sang) [Who].

Actuellement le diabète concerne 422 millions de personnes dans le monde en 2014 dont environ 1,8 million de personnes atteintes de diabète en Algérie selon les données du nouveau rapport 2017 de la Fédération internationale du diabète (FID), « l'Atlas du diabète », publié dans le cadre de la journée mondiale du diabète. Le nombre de personnes atteintes de diabète est en constante augmentation au cours des dernières années en grande partie à cause des changements de mode de vie [Who].

L'hyperglycémie est la caractéristique principale du diabète. L'hyperglycémie chronique liée au diabète est associée à des complications microvasculaires à long terme assez spécifiques touchant les yeux, les reins et les nerfs, ainsi qu'à un risque accru de maladie cardiovasculaire [Clinique, 2018].

I.2.2. Différents types de diabète

De façon générale, le diabète se classe en trois catégories :

I.2.2.1. Le diabète de type 1

Le diabète de type 1, appelé aussi diabète insulino-dépendant, survient quand l'organisme ne produit plus suffisamment ou plus du tout d'insuline de façon définitive [Baraka-Vidot J, 2014]. Elle regroupe le diabète principalement attribuable à la destruction des cellules bêta du pancréas, qui s'accompagne d'une carence en insuline susceptible d'évoluer vers une acidocétose diabétique.

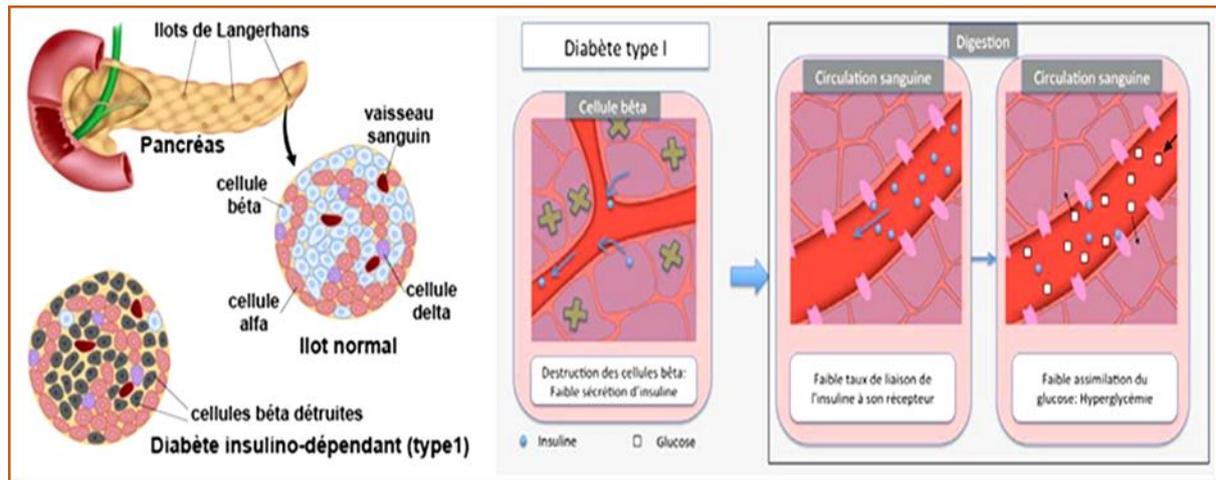


Figure I.1. Métabolisme d'une personne atteinte du diabète de type 1[Simeon I,2010].

Le diabète de type 1 représente 5 à 10% des diabètes. Il est la conséquence de la destruction des cellules β du pancréas par un mécanisme auto-immune qui conduit à un déficit en insuline.

Dans cette forme de diabète, le taux de destruction des cellules β est assez variable, étant rapide chez certains individus (principalement des nourrissons et des enfants) et lent chez d'autres (principalement des adultes). Certains patients, en particulier les enfants et les adolescents, peuvent présenter une acidocétose comme première manifestation de la maladie. D'autres ont une hyperglycémie à jeun modeste qui peut rapidement évoluer en hyperglycémie sévère et / ou acidocétose en présence d'une infection ou d'un autre stress [Simeon I. Taylor,2010].

I.2.2.2. Le diabète de type 2

Le diabète de type 2 est une maladie métabolique, anciennement appelé diabète non-insulinodépendant car il se caractérise par la résistance de l'organisme à l'action de l'insuline. Il s'agit du type de diabète le plus fréquemment rencontré, il représente 92 % des cas de diabète, cette évolution serait due à une augmentation de l'obésité chez les jeunes ainsi qu'une diminution de l'activité physique. Ce type de diabète survient préférentiellement chez l'adulte âgé de plus de 45 ans mais peut parfois survenir chez des adultes plus jeunes voire des adolescents. Son apparition est intimement liée au mode de vie [Giroir M,2017].

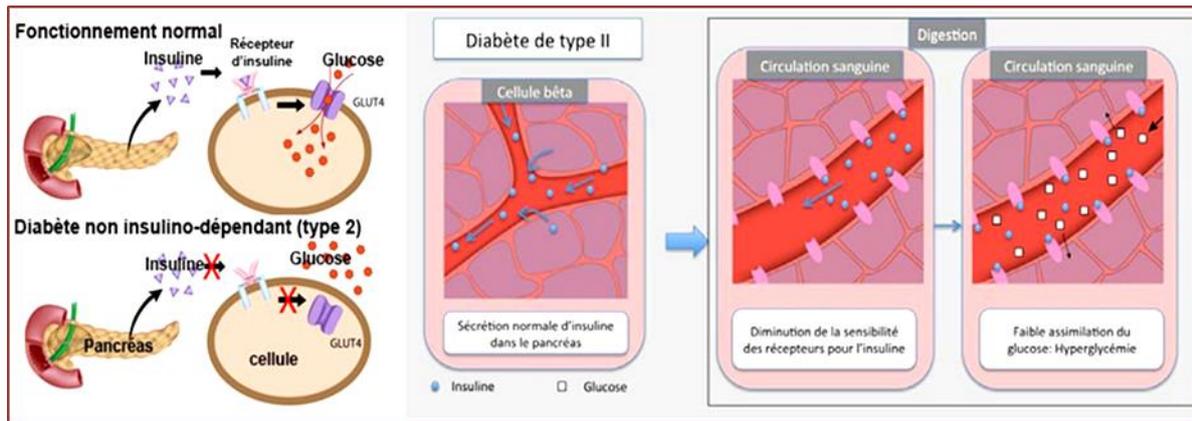


Figure I.2. Métabolisme d'une personne atteinte du diabète de type 2 [Giroir M,2017].

Chez les individus atteints de ce type de diabète, les récepteurs cellulaires deviennent moins sensibles à l'insuline qui est produite normalement et en quantité non négligeable par les cellules β du pancréas. Le glucose est faiblement absorbé par les cellules et reste sous forme circulante contribuant ainsi à une hyperglycémie.

Cette forme de diabète, représente environ 90 à 95% des personnes atteintes de diabète.

La plupart des patients atteints de cette forme de diabète sont obèses et l'obésité elle-même provoque un certain degré de résistance à l'insuline. Cette forme de diabète reste fréquemment non diagnostiquée pendant de nombreuses années car l'hyperglycémie se développe progressivement et aux stades précoces n'est souvent pas assez grave pour que le patient remarque l'un des symptômes classiques du diabète [Baraka-Vidot J,2014].

I.2.2.3. Le diabète gestationnel

Résulte d'une intolérance au glucose qui se manifeste ou est dépistée pour la première fois pendant la grossesse.

Les autres types particuliers comprennent une grande variété de troubles relativement peu courants, surtout des formes de diabète d'origine génétique ou associées à d'autres maladies, ou à l'usage de certains médicaments [Clinique,2018].

I.3. Généralité sur le glucose

Le glucose est un monosaccharide et est le principal métabolite de la production d'énergie dans le corps. Les glucides complexes sont finalement décomposés dans le système digestif en glucose et autres monosaccharides, tels que le fructose ou le galactose, avant leur absorption dans l'intestin grêle ; à noter que l'insuline n'est pas nécessaire pour l'absorption du glucose par les cellules intestinales. Le glucose est transporté dans les cellules par un processus actif et exigeant

de l'énergie qui implique une protéine de transport spécifique et nécessite une absorption simultanée d'ions sodium [PicocheA,2010].

Dans la circulation sanguine, la concentration de glucose est étroitement régulée par des hormones telles que l'insuline, le cortisol et le glucagon, qui régulent l'entrée du glucose dans les cellules et affectent divers processus métaboliques tels que la glycolyse, la gluconéogenèse et la glycogénolyse. Le glucose pénètre dans les cellules via un transport facilité, médié par les récepteurs du transporteur du glucose.

I.3.1. Définition

Le glucose est un aldohexose, principal représentant des oses (sucres). Il est directement assimilable par l'organisme. Il se présente sous forme d'une poudre blanche, d'une saveur sucrée caramélisant à partir de 150 °C. Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et la pyridine mais insoluble dans l'éther diéthylique et les solvants organiques [Baraka-Vidot J,2014].

I.3.2. Etymologie

En 1838, un comité de l'Académie des sciences décide d'appeler le sucre se trouvant dans le raisin, dans l'amidon, et dans le miel du nom de glucose, en fournissant comme étymologie le grec gleukos, vin doux. Émile Littré, ayant donné une autre étymologie, l'adjectif glukus (de saveur douce), avec deux upsilons (i grecs), le préfixe habituel est devenu glyc, comme dans glycémie, glycogène, etc.[Techno-science].

I.3.3. Hétérosides

Le glucose est souvent présent dans la nature sous forme de composés liés à d'autres molécules qui ne sont pas des sucres. On appelle ces composés glucosides, composés faisant partie des hétérosides [Techno-science].

I.3.4. Structure du glucose

De formule chimique $C_6H_{12}O_6$, le glucose est sous forme cyclique (pyranose). Il possède des isomères, (c'est le cas du fructose ou du mannose). Seules leurs formules développées permettent de les différencier [Futura-sciences].

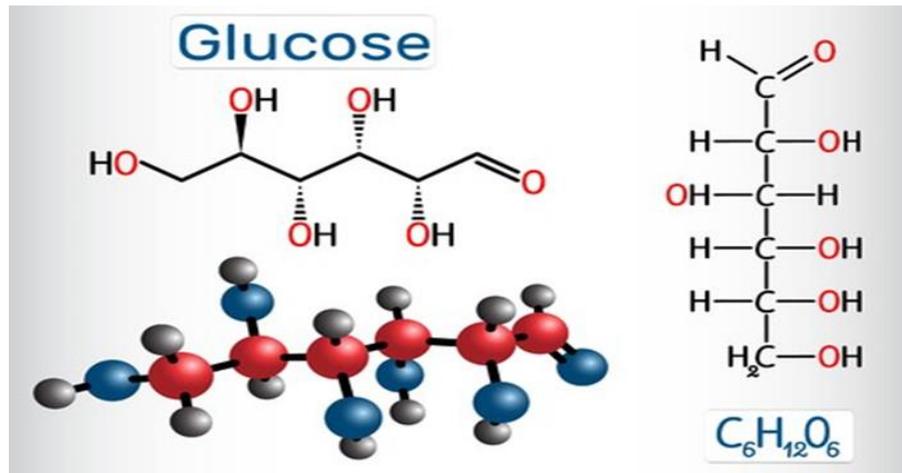


Figure I.3. Structure du glucose [Futura-sciences].

I.4. Mesure du taux de glucose

Il existe trois approches de base pour la mesure en laboratoire de la concentration de glucose dans le sang : les méthodes de réduction, les méthodes de condensation et les méthodes enzymatiques. Les méthodes de réduction sont les plus anciennes et tirent parti des propriétés réductrices du glucose pour modifier l'état d'un ion métallique pendant l'oxydation du glucose. Les méthodes de réduction ne sont pas spécifiques, et tout agent réducteur fort peut réagir de manière croisée pour donner des valeurs faussement élevées. Bien que des étapes puissent être ajoutées pour éliminer la plupart des agents réducteurs à réaction croisée, cette approche a été largement abandonnée dans le laboratoire clinique [Medscape].

Depuis quelques années, l'auto surveillance glycémique a connu des bouleversements avec l'arrivée de dispositifs innovants : les systèmes de mesure du glucose en continu. Ces dispositifs ont un impact sur la participation des patients à mieux gérer leur maladie et dans la réorganisation des soins [S F D,2017].

Le système de mesure du glucose en continu (MGC) permet de mesurer environ toutes les 10 secondes la concentration de glucose dans le liquide interstitiel (glucose interstitiel) et non le taux de glucose dans le sang (glucose sanguin). Au bout de 5 minutes, le système affiche la moyenne des valeurs [S F D,2017 ; Snitem,2014].

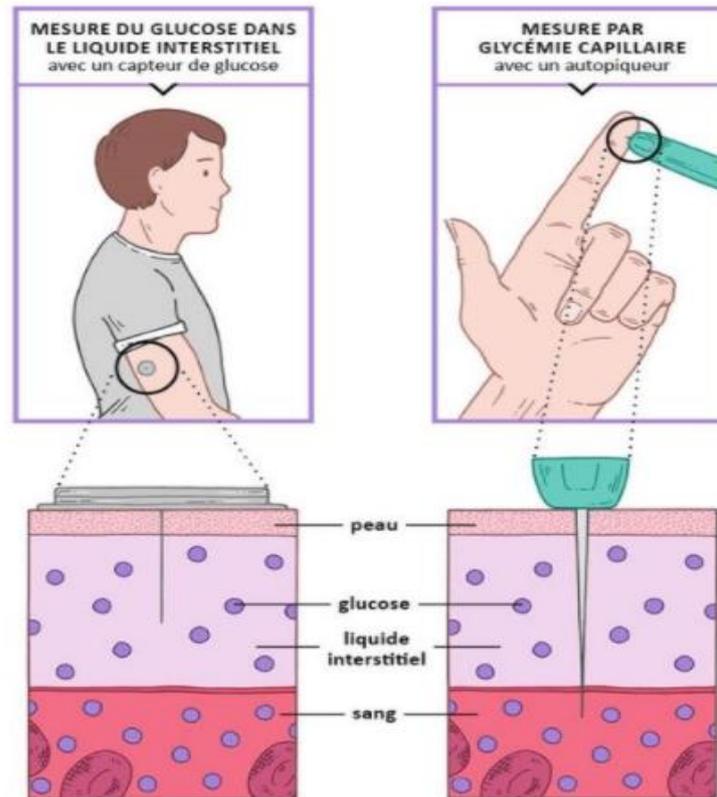


Figure I.4. Principe de mesure : glycémie interstitielle/ glycémie capillaire [S F D,2014 ; Snitem,2017].

I.4. 1. Fonctionnement des systèmes de mesure du glucose en continu

Les dispositifs actuels comportent généralement [Dexcom,2015] :

Un capteur : à placer soi-même sous la peau (abdomen ou bras selon les dispositifs) et à remplacer périodiquement. Il détecte et mesure le glucose interstitiel en émettant un signal électrique dont l'intensité est variable selon la concentration de glucose.

Un transmetteur : il communique le signal électrique du capteur au récepteur.

Un récepteur : il reçoit le signal via une liaison sans fil à intervalles réguliers et affiche les données. Le récepteur peut être soit une pompe à insuline, un lecteur de glycémie ou un moniteur spécifique (un smartphone, par exemple).

I.4.2. Le dosage de la glycémie

Le dosage de la glycémie permet de mesurer le taux de glucose dans le sang. Ce test est essentiellement utilisé pour la surveillance au long cours d'un diabète déjà diagnostiqué, mais aussi pour le dépistage et le diagnostic des diabètes sucrés, et plus généralement pour détecter toute éventuelle hausse de la glycémie (hyperglycémie) [Oreka].

Différents tests peuvent ainsi être réalisés, à domicile ou au laboratoire d'analyses médicales. Selon le taux de glucose dans le sang, le patient peut être diagnostiqué en hypoglycémie, hyperglycémie, etc., **Tableau I.1.**

Tableau I.1: Taux de glycémie [Popelier M].

Hypoglycémie	Inférieur à 0,7g/L de sang
Glycémie normale	Entre 0,7 et 1 g/L de sang
Hyperglycémie modérée	Entre 1 et 1,25g/L de sang
Diabète	Supérieur à 1,26g/L de sang

I.4.3. Glucomètre

Un glucomètre ou lecteur de glycémie est un appareil permettant de mesurer rapidement le taux de glucose dans le sang, figure I.5. Aujourd'hui, la plupart des glucomètres utilisent une méthode électrochimique. Tout d'abord, les bandes de test contiennent un capillaire qui aspire la quantité de sang nécessaire à la mesure. Ensuite, le glucose dans ce sang réagit à une électrode enzymatique (petit transducteur chimique qui combine une procédure électrochimique avec une activité d'enzyme immobilisée) qui contient du glucose oxydase. L'enzyme est alors réoxydé avec un réactif intermédiaire comme l'ion Ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Cet ion est réoxydé par une réaction au niveau de l'électrode, ce qui va générer un courant électrique [Blood S,2020].

Les principales évolutions des glucomètres ont été :

- Apparition de bandelette à jeter qui évite le nettoyage de l'appareil et permet l'utilisation d'un volume de sang réduit (prélèvement moins douloureux),
- Une mesure plus rapide,
- La disparition de la puce de calibration présente dans chaque nouvelle boîte de bandelette,
- L'utilisation d'enzyme spécifique au glucose pour éviter les faux positifs entraînant le décès par injection d'insuline par surdosage,
- Système de stockage de données plus important (historique),
- Système d'alerte (visuel, sonore, vibration) selon valeur prédéfinie,
- Le passage d'un affichage par aiguille (vumètre analogique) à un affichage sur écran digital (rétro éclairé, LCD, OLED) voire celui du téléphone mobile (Android, Iphone)
- Alimentation par adaptateur vers une alimentation autonome plus petite (batterie, pile),

- A l'extérieur (imprimante, ordinateur, téléphone) par connexion filaire (USB) ou sans fil par émetteur/ récepteur (Bluetooth , NFC, RF)[Blood S,2020].



Figure I.5. Mesure de la glycémie capillaire effectuée par un glucomètre portable qui analyse une goutte de sang [Blood S,2020].

D'autres systèmes de mesure du glucose (qualitatif par couleur ou quantitatif par valeur) existent comme :

- **Glucosurie** : par prélèvement urinaire,
- Mesure qualitative par spectre de couleur grâce à des bandelettes colorées,
- Mesure quantitative par automate de laboratoire,
- **Glycémie** par prélèvement sanguin dans un tube d'héparine de lithium avec du fluorure de sodium pour une conservation prolongée,
- Mesure quantitative par automate de laboratoire,
- Mesure quantitative par glucomètre.

I.5. Conclusion

Le diabète est une maladie qui ne se guérit pas mais avec laquelle le patient peut vivre de manière quasiment normale s'il arrive à contrôler son taux de glucose. C'est pour cela que l'utilisation d'un appareil de mesure de la glycémie est indispensable. Malgré les avancées qui ont été réalisées dans le domaine de mesure de la glycémie, beaucoup de recherches sont en cours afin d'apporter une amélioration notamment au capteur de glucose.

CHAPITRE II

CAPTEUR DE GLUCOSE

II.1. Introduction

Après avoir été utilisés essentiellement en milieu hospitalier, les capteurs de glucose sont maintenant souvent proposés aux patients pour un usage en ambulatoire. Ce chapitre apporte un bref historique sur les capteurs de glucose développés depuis plus de soixante-dix ans.

II.2. Aperçu historique

La première électrode enzymatique pour quantifier le glucose dans le sang a été développée en 1962 par *Leland Clark*. Cette électrode à oxygène, aussi nommée « électrode de Clark » fonctionnait avec une fine couche de glucose oxydase et mesurait la consommation d'oxygène par le glucose oxydase. Grâce à ce développement Clark est souvent appelé « le père des biocapteurs ».

Le premier glucomètre, le « Ames Reflectance Meter », a été développé par *Anton H. Clemens*, un ingénieur électricien allemand, en 1970. Ce glucomètre fonctionnait avec une bandelette de test qui changeait de couleur proportionnellement à la quantité de glucose dans le sang présent sur la bandelette. Un capteur de lumière était utilisé pour directement mesurer l'intensité de la lumière bleue réfléchiée et une aiguille analogique affichait la quantité de glucose correspondante [Richard C,2011].

Les premiers glucomètres portables mis sur le marché en 1981 par les entreprises Bayer en Allemagne et Roche en Suisse ont apporté de nouvelles possibilités dans la surveillance du taux de glucose pendant plusieurs jours, ce qui a facilité le contrôle glycémique et amélioré le traitement du diabète en général parce que les patients pouvaient maintenant mesurer leurs taux de glucose à la maison et ils ne devaient plus toujours aller à l'hôpital pour le faire, [Divya S,2018].

II.3. Généralité sur les capteurs

II.3.1. Définition d'un capteur

Un capteur est un instrument de mesure [Brevet des collèges] capable d'acquérir une grandeur physique d'entrée à mesurer (mesurande), et de la transformer en une grandeur exploitable (grandeur de sortie) par une unité de traitement [Sitelycejdarc], figure II.1.

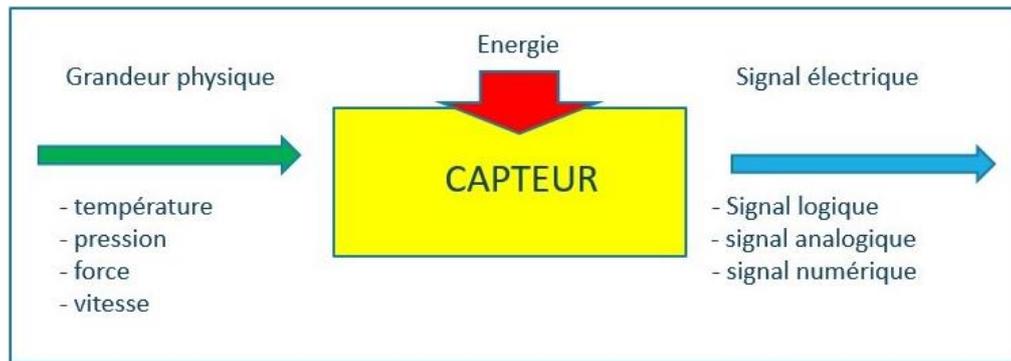


Figure II.1. Schéma de fonctionnement d'un capteur [Les electroniciens].

II.3.2. Constitution d'un capteur

Certains capteurs sont des capteurs dits « composites », c'est à dire composés de deux parties ayant un rôle bien défini :

- **Corps d'épreuve** : C'est un élément qui réagit sélectivement aux variations de la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer cette grandeur en une autre grandeur physique dite mesurable.
- **Elément de transduction** : C'est un élément lié au corps d'épreuve qui traduit ses réactions en une grandeur physique exploitable [Boudaoud Ch], figure II.2

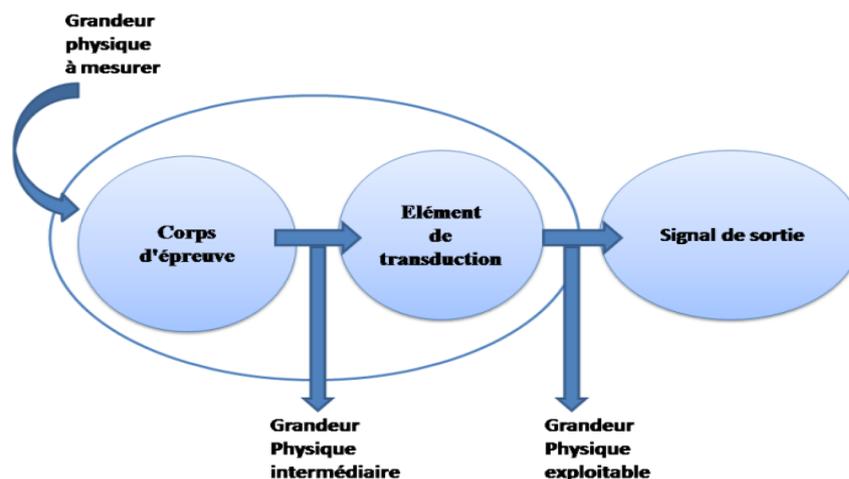


Figure II.2. Constitution d'un capteur [BoudaoudCh].

II. 3.3. Caractéristiques métrologiques d'un capteur

Les principaux paramètres métrologiques qui constituent les liens effectifs entre un capteur et la grandeur qu'il mesure sont les suivants :

II.3.3.1. Linéarité

C'est la zone dans laquelle la sensibilité du capteur est indépendante de la valeur mesurée. Cette zone peut être définie à partir de la définition d'une droite obtenue comme approchant au mieux la caractéristique réelle du capteur, par exemple par la méthode des moindres carrés. On définit à partir de cette droite l'écart de linéarité (coefficient de corrélation) qui exprime en %, l'écart maximal entre la courbe réelle et la droite approchant la courbe [dspace.univ-tlemcen.dz], figure II.3.

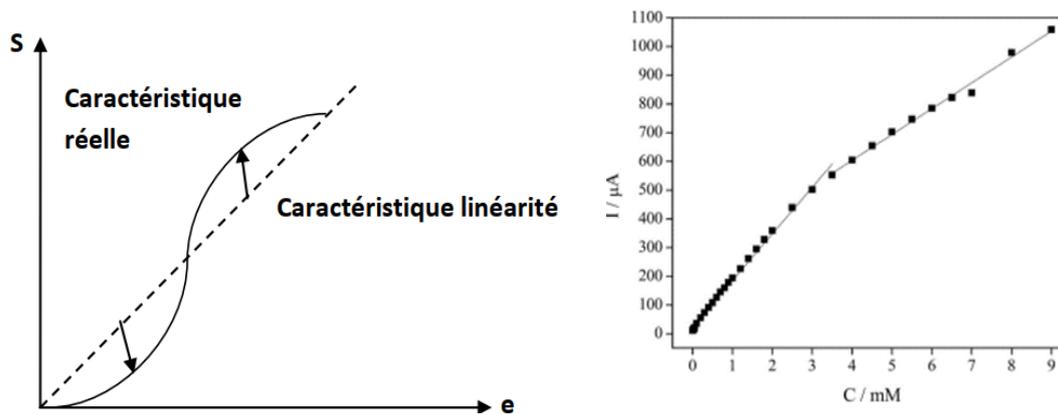


Figure II.3. Exemple de linéarisation de caractéristique [Chelaghmia ,2018].

II.3.3.2. Étalonnage

L'étalonnage permet d'ajuster et de déterminer, sous forme graphique ou algébrique, la relation entre le mesurée et la grandeur électrique de sortie [Academia], figure II.4.

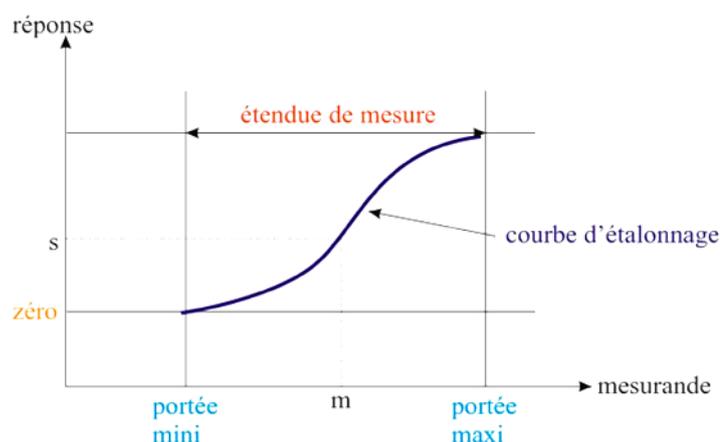


Figure II.4. Courbe d'étalonnage et étendue de mesure [Docplayer].

II.3.3.3. Étendue de mesure

L'étendue de mesure est définie sur la courbe d'étalonnage du capteur (figure II.6). À l'extérieur de cette zone se trouvent deux valeurs particulières : le seuil et la saturation. Le

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

Le seuil ou limite de détection 'limit of detection : LOD' correspond à la valeur minimale du mesurande nécessaire pour obtenir une grandeur de sortie non nulle : pour $m = m_0$, S correspond au bruit de fond de la mesure. (II.1)

$$s = LOD = 3.3 * \frac{SD}{s} \quad (II.1)$$

Avec : SD : l'écart type de la réponse et s : la pente.

En résumé, on ne peut mesurer que des mesurandes compris entre m_0 et m_{max} [Hafaid I, 2009].

II.3.3.4. Sensibilité

La sensibilité S_v détermine l'évolution de la grandeur de sortie Δ_s en fonction de la grandeur d'entrée Δ_m en un point donné, c'est-à-dire la dérivée de la grandeur de sortie par rapport à celle d'entrée en ce point :

$$S_v = \frac{\Delta S}{\Delta m} = \frac{\partial s}{\partial m} \quad (II.2)$$

Elle correspond à la pente de la tangente à la courbe issue de la caractéristique du capteur en un point donné. Dans le cas d'un capteur linéaire, la sensibilité est constante et égale à la pente de la droite. Il est important de signaler que cette grandeur est intrinsèque au capteur et ne dépend pas ou peu des autres équipements de mesure associé au capteur dans la chaîne de mesure. Par conséquent, plus cette grandeur intrinsèque du capteur est forte, plus il est sensible [Yacouba S, 2012].

II.3.3.5. Temps de réponse

Il exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée (figure II.5). La réponse suit généralement une loi plus ou moins exponentielle avec le temps [Bouarroudj E, 2015].

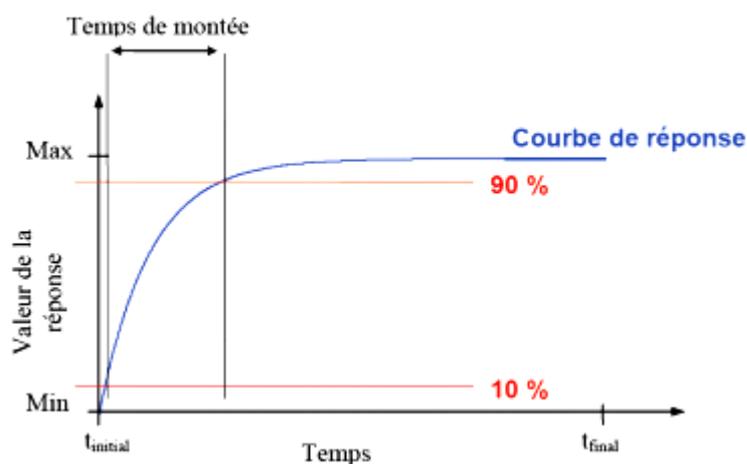


Figure II .5. Représentation du temps de réponse d'un capteur [Bouarroudj E, 2015].

II.3.3.6. Sélectivité

Un capteur est dit sélectif, si la variation du signal de sortie est due uniquement à la seule grandeur (physique, chimique, biologique, etc.) qu'on veut mesurer [Hafsaoui I,2020].

II.3.3.7. Stabilité

La stabilité qualifie la capacité d'un capteur à conserver ses performances pendant une longue durée [Zehani N,2015].

II.4. Capteurs ampérométriques

L'ampérométrie est une méthode d'analyse électrochimique dans laquelle le signal d'intérêt est un courant qui dépend linéairement de la concentration de l'analyte [You Wang]. Les capteurs ampérométriques prennent la forme d'une cellule électrochimique à trois électrodes. Celle-ci est constituée d'une électrode de référence, généralement Ag/AgCl dont le potentiel doit être fixe, et d'une électrode de travail qui oxyde ou réduit des corps électroactifs, dont le potentiel varie en fonction des conditions expérimentales. Enfin la troisième, appelée électrode auxiliaire (contre-électrode), a pour rôle de limiter le courant circulant dans l'électrode de référence. En effet, lorsque l'électrode de référence est parcourue par un courant, son potentiel varie et entraîne une dérive des mesures [Touisni N,2013].

II.5. La voltammétrie

La voltammétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une

variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques [Bard A J,1983]. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composées (cations, certains anions, composées organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. La variation de potentiel E peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes [Bard A J,1983].

II.5. 1. Voltammétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une méthode d'analyse pour détecter et caractériser des composés oxydables et réductibles en solution. Comme son nom l'indique, on mesure (métrie) un courant (ampère) en appliquant une tension (volt) [Wang J,2000].

La voltammétrie cyclique (CV : cyclique voltammétrie) 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. Lors de l'expérience, le potentiel initial E_i est choisi suffisamment négatif pour qu'aucune réaction ne se produise sur l'électrode de travail. On procède par application d'un balayage cyclique de potentiel, c'est à dire un potentiel variant linéairement avec le temps de façon positive de t_0 à t_1 et variant de façon inverse après t_1 jusqu'à revenir à E_i (Figure II.6.a).

En même temps, on enregistre la réponse du système par une courbe $i = f(E)$ (caractéristique (courbe intensité-potentiel)) de l'espèce électroactive (Figure II.6.b).

Au début de l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction redox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec transfert d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode.

Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint un maximum (E_{pa}) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant [Baali S,2015].

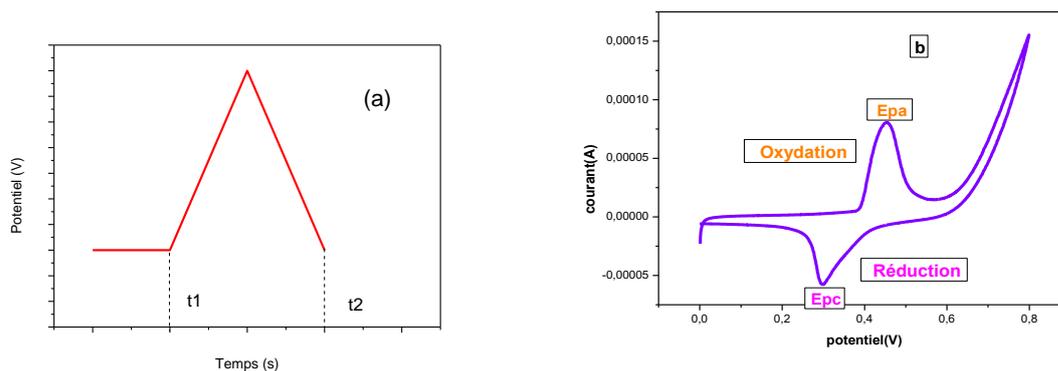


Figure II.6. (a) Rampe de potentiel et (b) voltampérométrie cyclique d'un couple redox.

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure II.6 [Southampton,1985].

$$E = E_i + v_b t \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

E : Potentiel de l'électrode indicatrice (Volt) ;

E_i : Potentiel initial appliqué à l'électrode (Volt) ;

v_b : Vitesse de balayage (V/s) ;

t : Temps (s).

II.6. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est un outil récent dans les laboratoires de corrosion et d'état solide qui pénètre lentement dans l'environnement de service à mesure que les unités diminuent en taille et deviennent portables.

L'utilité de la spectroscopie d'impédance réside dans la capacité à distinguer les propriétés diélectriques et électriques des contributions individuelles des composants étudiés [Gamry 1].

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est un outil analytique très puissant en électrochimie. Il nous permet de déterminer les propriétés cruciales de transport d'un système électrochimique et donne une mesure de la capacité d'un circuit à résister au flux de courant électrique [Gamry 2].

Nous pouvons sonder la cinétique de réaction et la diffusion d'espèces actives à l'intérieur de la cellule, mesurer la résistance ohmique, détecter les films passifs sur les limites de phase, etc. L'instrument mesure la réponse réelle de la cellule et donc son impédance complexe à la fréquence donnée.

La réponse mesurée est linéaire, en d'autres termes, de la même fréquence que la tension appliquée. Cependant, les processus électrochimiques sont connus pour être très peu linéaires [Cottis R,1999]. La mesure est répétée pour une large gamme de fréquences, produisant un spectre d'impédance, qui est généralement représenté par un tracé de Bode or Nyquist.

II.6.2. Diagramme de Bode

Dans le diagramme de Bode, le logarithme du module $|Z(\omega)|$ et le déphasage φ de l'impédance sont tracés en fonction du logarithme de fréquence. L'impédance $\log(\omega)$ est tracée sur l'axe des x et le déphasage $\log(Z)$ sur l'axe des y (figure II.7) [Symposium,1986].

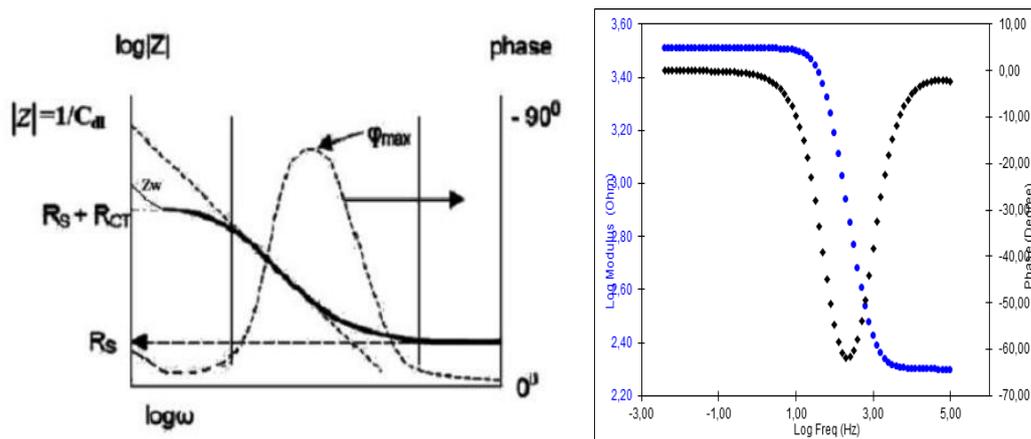


Figure 6. Diagramme de Bode pour un système faradique [Symposium,1986].

II.6.3. Diagramme de Nyquist

Le diagramme de Nyquist, est une représentation graphique dans un plan complexe ; l'axe des abscisses d'un système de coordonnées cartésiennes correspond à la partie réelle de l'impédance $Z(\omega)$, alors que l'axe des ordonnées correspond à sa partie imaginaire (figure II.8) [Symposium,1986].

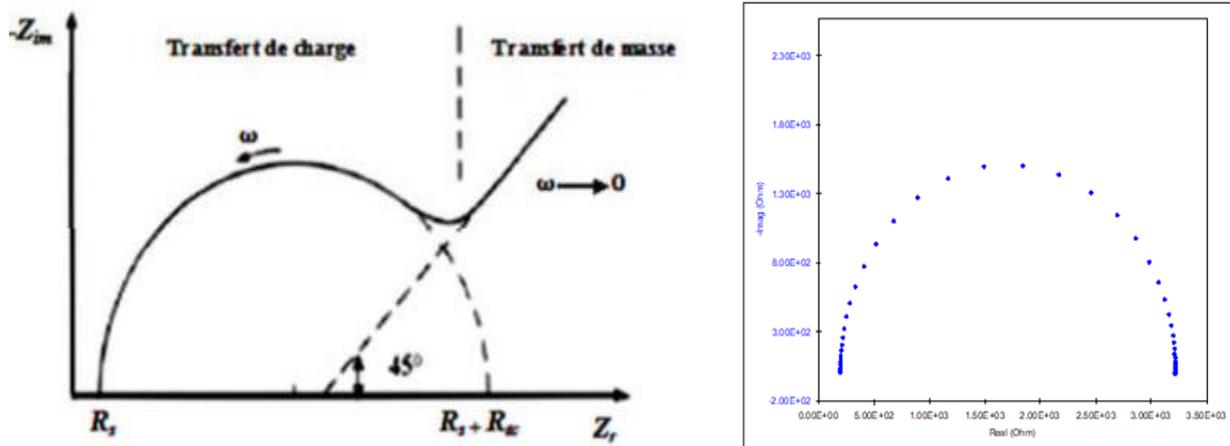


Figure II.8. Diagramme de Bode pour un système faradique [Symposium,1986].

Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Les paramètres du modèle peuvent être obtenus en ajustant la courbe expérimentale avec la courbe théorique.

II.6.4. Applications de la spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique intervient dans plusieurs domaines [Silverman S,1861] :

- La corrosion des métaux,
- L'adsorption et la désorption à la surface des électrodes,
- La synthèse électrochimique des matériaux,
- La cinétique de la réaction catalytique,
- Les capteurs de détection,
- La mobilité des ions dans les dispositifs de stockage d'énergie tels que les batteries et les super condensateurs.

II.6.5. Modèles de circuits équivalents

Des modèles de circuits équivalents sont le plus souvent utilisés pour interpréter les données d'impédance. Ces modèles sont construits à l'aide d'éléments passifs bien connus tels que des résistances, des condensateurs et des inductances et des éléments distribués tels que l'élément à phase constante et l'impédance Warburg. Ces éléments peuvent être combinés en série et en parallèle pour donner des circuits équivalents complexes. Une certaine signification physique est alors attribuée aux différents éléments du circuit équivalent [Symposium,1986].

II.7. Polymérisation électrochimique

II.7.1. Définition

L'électropolymérisation peut être définie comme un procédé électrochimique de fabrication d'un film de polymère sur un substrat constitué par l'électrode de travail, à partir d'une solution contenant le monomère, le solvant et un électrolyte support qui sera incorporé dans le polymère au cours du processus sous forme de contre-ion dopant. Le processus de l'électropolymérisation comprend le transfert d'électrons, dans un sens ou dans l'autre, entre le substrat métallique et le monomère présent dans la solution, c'est le monomère chargé qui permet ensuite à la réaction de polymérisation de se produire.

Dans la littérature, l'électropolymérisation est considérée comme une méthode d'obtention de films conducteurs électroniques cohésifs et adhérents [Sugimoto R,1986].

II.7.2. L'électropolymérisation du NET

II.7.2.1. Définition du Noir ériochrome T (NET)

Le Noir ériochrome T (NET) est utilisé lors des titrages d'ions métalliques en solution par complexation (par exemple pour déterminer la dureté de l'eau).

Dans sa forme protonée, et en chimie analytique, cet indicateur est bleu. Il passe au rouge quand il forme un complexe avec le calcium, le magnésium ou d'autres ions métalliques [Benmebrouk S,2014].

Sa formule chimique est la suivante : $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{Na}$ et sa structure est comme suit, figure II.9.

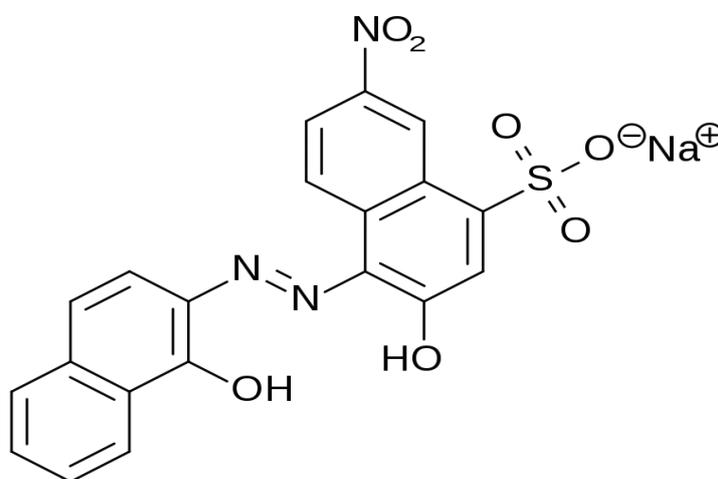


Figure II.9. Structure de noir ériochrome T [Benmebrouk S,2014].

II.7.2.2. Revue bibliographique de l'utilisation du PNET pour la modification des électrodes

Le noir ériochrome T en tant que colorant azonaphtol a fait l'objet de beaucoup d'études pour la modification d'électrodes pour leur utilisation dans le domaine des capteurs électrochimiques. A cet effet, cette molécule a été polymérisée électrochimiquement dans des conditions différentes puis utilisée pour la détermination de quelques composants chimiques et plus particulièrement pharmaceutiques.

En 2007, Hong Yao et ses coauteurs ont étudié la détermination de l'épinephrine sur l'électrode de carbone vitreux modifié au polymère de noir ériochrome [DeepaM B,2011]. En 2008, Umesh Chandra et ses coauteurs ont étudié la réduction du NET [Gilbert O,2009]. En 2009, Ongera Gilbert et ses coauteurs ont étudié l'oxydation électrocatalytique de la dopamine et de l'acide ascorbique sur l'électrode de pate de carbone modifiée par le polymère de NET [Gilbert O,2008]. En 2011, Jnana Sahyadri, a étudié la détermination de ceftriaxone sur l'électrode de carbone vitreux modifiée par un film polymère de NET [Hong Yao,2007]. En 2013, Youli Wei et ses coauteurs ont étudié la détermination de l'adénine et la guanine sur carbone vitreux modifié par le NET [Youll Wei,2013]. Liheng Wang et ses coauteurs ont étudié la détermination d'ADN sur cette même électrode [Liheng Wang,2013].

II.8. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous avons essayé, de donner un aperçu général sur les capteurs plus particulièrement, leur définition, leurs différents constituants ainsi que leurs caractéristiques métrologiques. Puis nous avons également défini certaines méthodes utilisées dans cette étude.

CHAPITRE III

METHODES ET MATERIELS

III.1. Introduction

Dans cette partie, nous allons décrire la méthodologie suivie pour réaliser cette étude.

Cela commencera par la préparation des solutions, l'élaboration des dépôts de nickel, la caractérisation électrochimique et structurale des dépôts ainsi que l'électrooxydation du glucose sur les électrodes modifiées.

Etant donné que l'ensemble de l'investigation électrochimique a été réalisée dans deux laboratoires différents, nous détaillerons dans ce qui suit les différents dispositifs et méthodes selon le laboratoire où a été réalisée l'étude.

III.2. Montage expérimental

III.2.1. Dispositif électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique (figure III.1) est composé d'une cellule électrochimique, à trois électrodes : l'électrode de référence (ER), une contre électrode (CE) et une électrode de travail (ET). Les différentes électrodes sont reliées à un potentiostat Galvanostat piloté par ordinateur.

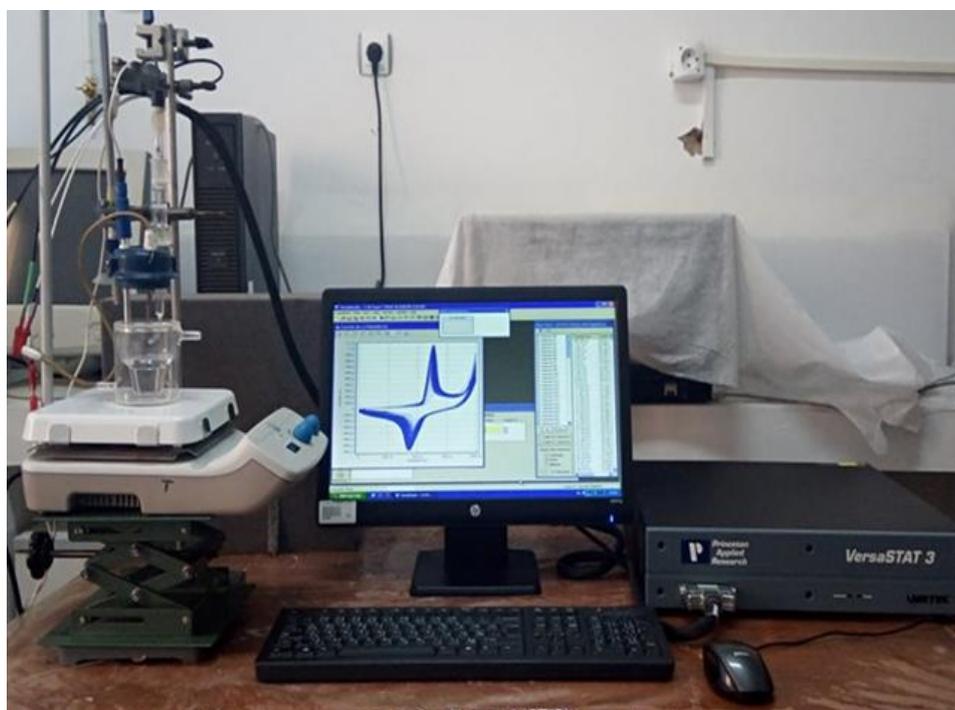


Figure III.1. Représentation du dispositif expérimental au laboratoire AIGM.

III.2.2. Produits chimiques

Les produits que nous avons utilisés sont listés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Nom du produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Producteur
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40	Fluka
Sulfate de nickel hexahydraté	NiSO ₄ ·6H ₂ O	262,8477	Sigma Aldrich
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	142	Sigma Aldrich
Noir EriochromeT(NET)	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ NaO ₇ S	461,381	Fluka
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.16	Sigma Aldrich

III.2.3. Cellule électrochimique

Nous avons utilisé dans toutes les manipulations de ce travail une cellule électrochimique d'une capacité de 150 mL. Cette cellule est en verre. Elle est munie d'un couvercle qui contient cinq ouvertures. Trois d'entre elles permettent l'insertion des trois électrodes énumérées ci-dessus. La cellule électrochimique est présentée dans la figure III.2.



Figure III.2. Représentation d'une cellule électrochimique.

Trois électrodes sont immergées dans la solution contenue dans la cellule électrochimique. Elles sont comme suit :

III.2.3.1. Electrode de référence

Toutes les mesures de potentiel sont prises par rapport à l'électrode d'argent chlorure d'argent Ag/AgCl saturée de KCl. Son potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène(ENH) est égal à 0,22 V.



Figure III.3. L'électrode de référence Ag/AgCl utilisée dans les mesures électrochimiques.

III.2.3.2. Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire est également appelée contre électrode. Nous avons utilisé un fil de platine comme contre électrode de 0,34 mm de diamètre et de 10 mm de longueur. Cette électrode a été constituée d'un fil de platine qui a été soudé à un tube dans lequel un fil de cuivre et quelques gouttes de mercure servent de conducteur électronique [Nacef, 2012].

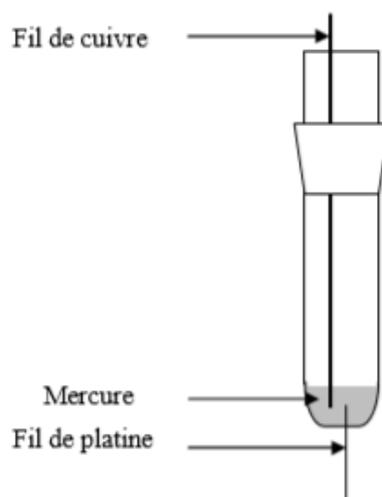


Figure III.4. Schéma de l'électrode auxiliaire élaborée au laboratoire [Nacef, 2012].

III.2.3.3. Electrode de travail

Nous avons utilisé une mine de crayon de 0,5 mm de diamètre et d'une longueur totale de 60 mm dans un porte-mine. La partie métallique du porte-mine est entourée de fil de cuivre qui assure la conductivité électrique jusqu'au potentiostat. La mine de crayon est de marque Rotring® de grade 2B, (figure III.5).

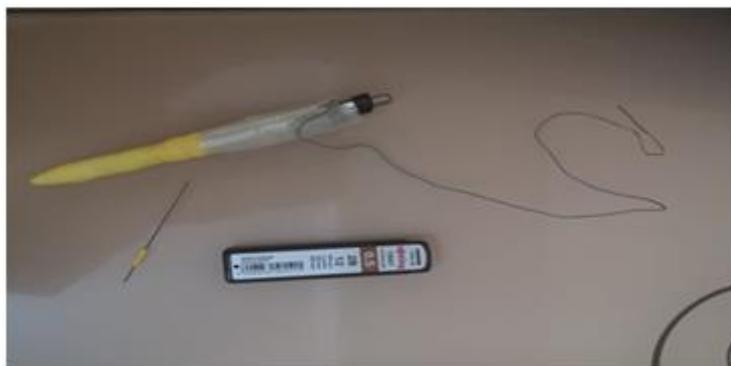


Figure III.5. Schéma de l'électrode de travail élaborée au laboratoire.

III.3. Mesure électrochimique

Les expériences électrochimiques réalisées au laboratoire AIGM ont été conduites à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (Princeton Applied Research, AMETEK, USA) relié à un micro-ordinateur muni du logiciel Versa Studio qui collecte et enregistre les données expérimentales.

Pour le cas des manipulations réalisées au ICMN, un potentiostat Autolab a été utilisé. L'appareil a été piloté par le logiciel Nova, (figure III.6).



Figure III.6. VersaSTAT 3 utilisé au LAIGM et Autolab potentiostat utilisé à l'ICMN.

III.4. Elaboration des électrodes

L'essentiel du travail consiste en l'élaboration d'un dépôt de nickel sur les mines de crayons directement mais également sur un film de noir ériochrome T polymérisé électrochimiquement. Tout au long de ce mémoire, les électrodes seront notées, respectivement, Ni/PGE et Ni/PNET/PGE. Les électrodes ainsi fabriquées ont été caractérisées puis utilisées pour l'électrooxydation du glucose.

III.4.1. L'électropolymérisation du NET

La solution électrolytique pour l'électropolymérisation du noir eriochrome T est constituée de (NaOH) hydroxyde de sodium 0,1M et 0,5mM de noir eriochrome T (NET). 10 mm de la longueur totale de la mine de crayon ont été limités avec un isolant (bande de Téflon) et immergés dans la solution électrolytique afin de procéder l'élaboration des électrodes du noir eriochrome en utilisant la voltampérométrie cyclique. L'électropolymérisation du noir eriochrome T a été réalisée dans les conditions suivantes : Température de 25°C, vitesse de balayage 100 mV/s, bornes de potentiel de -1,4 à 0,1 V. Nombre de cycles 25.

III.4.2. Electrodeposition du nickel

La solution électrolytique pour le dépôt du nickel est constituée des sels ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ; 0,1M et Na_2SO_4 ; 0,1 M. 10 mm de la longueur totale de la mine de crayon ont été limités avec un isolant (bande de Téflon) et immergés dans la solution électrolytique afin de procéder au dépôt de nickel en utilisant la voltampérométrie cyclique. L'électrodeposition du nickel a été réalisée dans les conditions suivantes : Température de $45 \pm 1^\circ\text{C}$, vitesse de balayage 50mV/s, bornes de potentiel de -1,3 à -0,3 V, nombre de cycles 10.

De la même manière, nous avons électrodéposé du nickel sur le PNET/PGE ce qui donne le Ni/PNET/PGE.

III.5. Activation des électrodes élaborées

L'activation des électrodes élaborées a été réalisée dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH(1M) en faisant un balayage cyclique en continu sur plusieurs cycles jusqu'à l'obtention d'une superposition des voltampérogrammes. L'intervalle de potentiel a été varié de 0 à 0,8V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl. La vitesse de balayage a été de 50 mVs⁻¹. La température de l'activation des électrodes a été de 25 °C (ambiante).

III.5.1. Etude électrochimique des dépôts réalisés

Afin d'étudier les dépôts réalisés, nous avons varié la vitesse de balayage. La vitesse de balayage a été variée comme suit : 1 mVs⁻¹, 5 mVs⁻¹, 10 mVs⁻¹, 20 mVs⁻¹, 30 mVs⁻¹, 40 mVs⁻¹, 50 mVs⁻¹, 60 mVs⁻¹, 70 mVs⁻¹, 80 mVs⁻¹, 90 mVs⁻¹, 100 mVs⁻¹, 200 mVs⁻¹, 300 mVs⁻¹, 400 mVs⁻¹, 500 mVs⁻¹, 600 mVs⁻¹, 700mVs⁻¹, 800 mVs⁻¹, 900 mVs⁻¹, 100 mVs⁻¹, pour les électrodes Ni/PGE, Ni/PNET/PGE dans une solution contenant 1 M de NaOH.

III.5.2. L'électrooxydation du glucose VC

La voltampérométrie cyclique a été utilisée pour étudier l'activité électrocatalytique vis-à-vis de l'électrooxydation du glucose dans une solution de NaOH en présence de glucose et par

rapport aux électrodes modifiées. Pour cela, le potentiel a été varié anodiquement jusqu'à l'apparition du pic d'oxydation du glucose. Les bornes de potentiel changent avec la quantité de glucose présente dans la cellule électrochimique.

III.5.3. L'électrooxydation du glucose SIE

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour l'étude de l'électrooxydation du glucose. Les paramètres ont été comme suit : L'amplitude des oscillations a été de 5 mV dans un intervalle de fréquence de 0,01 Hz à 100 kHz avec 10 points par décade. Le potentiel d'étude a été maintenu à +0,42 V vs. Ag/AgCl.

III.6. Conclusion

Les méthodes et les appareilles utilisées dans la partie expérimentale dans ce travail ont été présentés. Et les protocoles d'électrodéposition, électropolymérisation et d'étude des dépôts ont été détaillés dans ce chapitre.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons revoir en détails, l'élaboration d'électrodes modifiées au nickel et/ou au polymère de noir ériochrome T sur électrode de mine de crayons. La caractérisation des dépôts sera menée par le biais de différentes techniques : la voltammétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que plusieurs méthodes de calculs basées sur les méthodes électrochimiques. L'étude de l'électrooxydation du glucose sur les électrodes modifiées sera explorée en détails.

IV.2. Elaboration des dépôts

IV.2.1. Electropolymérisation du noir ériochrome T sur mine de crayon

Nous avons fait une électropolymérisation du noir ériochrome T sur une mine de crayon en graphite (comme électrode de travail) immergée dans une solution qui contient le noir ériochrome T 0,5M dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1 M. L'électrodéposition a été réalisée par voltammétrie cyclique multiple pendant 25 cycles. La température d'électrodéposition a été maintenue à 25°C, figure IV.1.

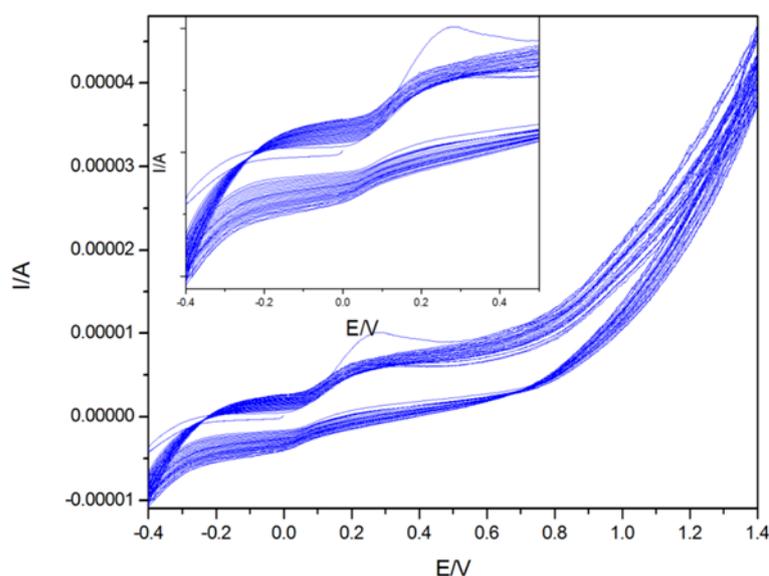


Figure IV.1. Voltammétrie cyclique de l'électropolymérisation du noir ériochrome T (PNET) sur mine de crayon en graphite. Vitesse de balayage 100 mVs.

La figure IV.1 représente l'électropolymérisation du NET par voltammétrie cyclique.

Durant le balayage aller, on remarque un pic à 0,22 V correspondant à l'oxydation du noir ériochrome T. L'amplitude de ce pic diminue au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente

jusqu'à atteindre une certaine stabilité vers 20 cycles de balayage. Ce qui implique une stabilité de l'épaisseur du film polymère formé [Yao, 2007].

IV.2.2. Elaboration des dépôts de nickel sur mine de crayon

L'électrodéposition du nickel a été réalisée sur mine de crayon en graphite et sur le film de polymère de noir ériochrome T déposé sur mine de crayon. L'électrodéposition a été réalisée par voltammétrie cyclique dans une solution de sulfate de sodium 0,1 M ; contenant du sulfate de nickel hexahydraté 0,1 M ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La température d'électrodéposition a été maintenue à 45 ± 1 °C. Le pH de la solution a été de 6,92 et la vitesse de balayage de 50mVs^{-1} , le nombre de cycles a été de dix. Les électrodes obtenues ont été appelées respectivement Ni/PGE et Ni/PNET/PGE, figure IV.2.

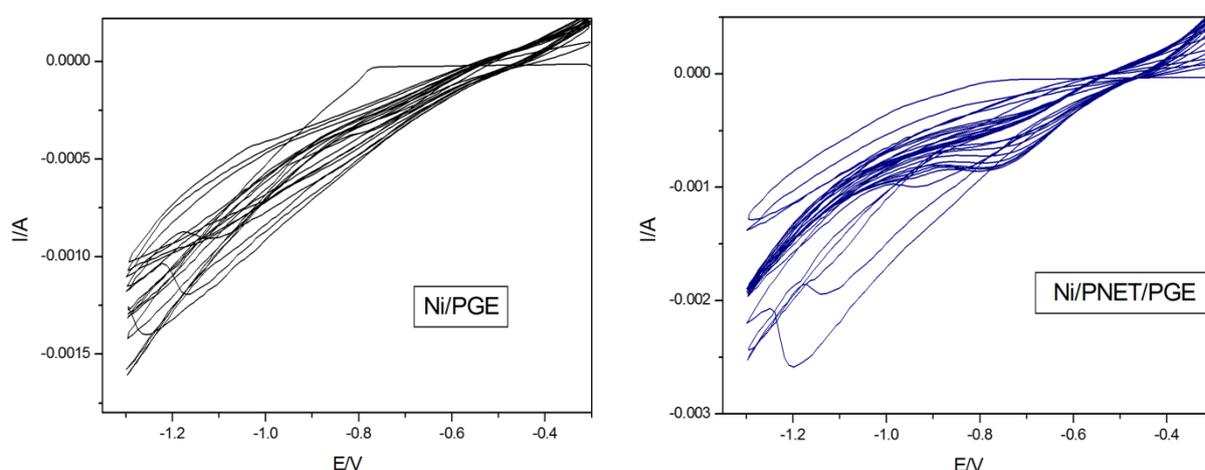


Figure IV.2. Voltammétrie cyclique du dépôt de nickel sur mine de crayon en graphite (à gauche) et sur film polymère NET (à droite).

Le dépôt de nickel a été réalisé en effectuant un balayage cathodique puis un balayage anodique. Dans le balayage aller, on remarque une augmentation du courant cathodique (en valeur absolue) à partir du potentiel $\sim -0,74$ V. Ce courant correspond à la réduction des cations de Ni métallique, selon la réaction (IV.1) suivant :



Les voltammogramme cyclique obtenus sont fidèles à ceux rapportés par la littérature [Chelaghmia, 2018]. Il est intéressant de noter que les deux courbes ont des allures similaires ce qui implique qu'il y a effectivement dépôt de nickel sur le film polymère de NET.

IV.2. 3. Caractérisation des dépôts réalisés par MEB

La caractérisation des dépôts de Ni sur mine de crayon par microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée au laboratoire GEIHP EA 3142 Institut de Biologie en Santé, PBH-IRIS CHU, Université d'Angers, France.

L'image MEB de l'électropolymérisation du NET sur électrode de carbone vitreux montre que le noir ériochrome polymérise sous forme de feuilles qui couvrent bien la surface de l'électrode carbonée. Le dépôt de Ni sur mine de crayon avec seulement cinq cycles a suffit à couvrir la totalité de la surface de graphite, figure IV.3. L'image obtenue est typique de la formation de paquets de dépôts de Ni sur électrode de graphite [Nacef ,2019 ; Chelaghmia ,2018]. La nucléation tridimensionnelle du nickel permet d'augmenter la surface active de l'électrode.

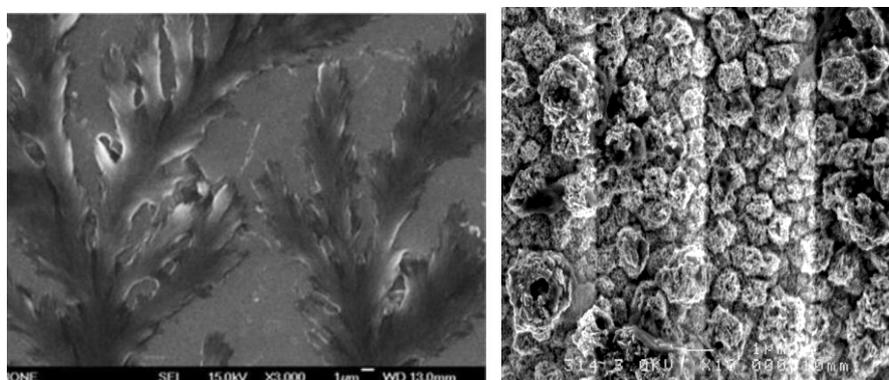


Figure IV.3. Images MEB du a) film polymère de NET sur carbone vitreux [Wei, 2013], b) dépôt de Ni sur mine de crayon (nombre de cycles 5).

IV.3. Activation des électrodes

L'activation des électrodes élaborées a été réalisée dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 1M sur un intervalle de potentiel de 0 à 0,8 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl et une vitesse de balayage de 50 mVs^{-1} .

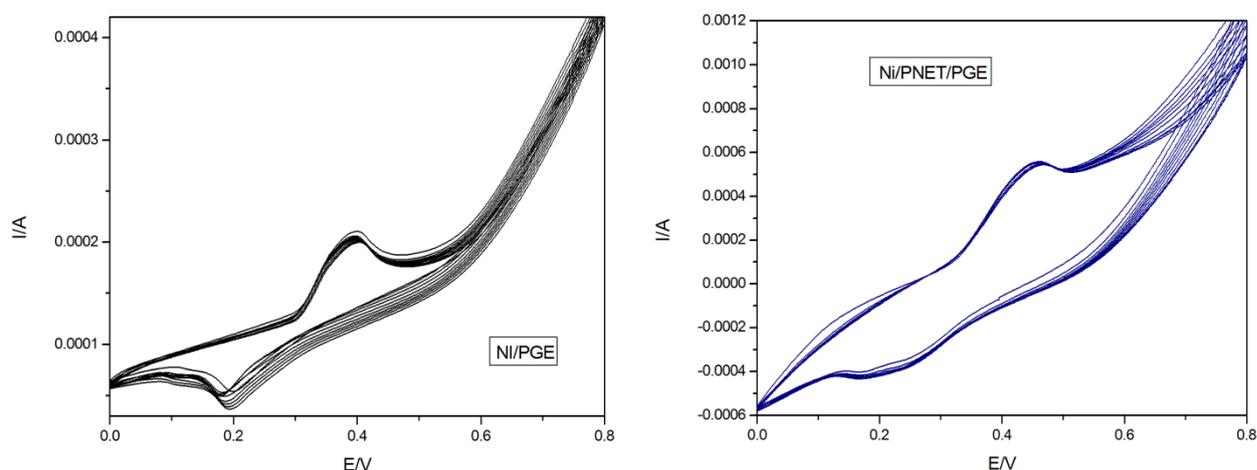


Figure IV.4. Voltammogrammes cycliques des électrodes élaborées : à gauche (Ni/PGE), à droite (Ni/PNET/PGE) dans 1 M NaOH. Vitesse de balayage 50mV/s, température 25°C.

La figure IV.4 décrit un balayage de potentiel cyclique de 0 à 0,8 pendant 10 cycles. On constate une certaine similitude entre les deux courbes. Les deux voltammogrammes présentent un pic anodique lors du balayage aller et un autre pic cathodique lors du balayage retour. Ces pics sont relatifs au couple rédox Ni(III)/Ni(II). Lors de l'activation, le nickel métallique qui a été déposé est transformé en Ni(OH)₂ en phase aqueuse dans les bas potentiels. L'hydroxyde de nickel est ensuite transformé en NiOOH en milieu alcalin équation (IV.2) et (IV.3), [Nacef, 2019]. Plus on augmente le nombre de cycles, plus on forme du Ni(OH)₂, ce qui explique l'augmentation progressive de l'amplitude du courant de pic.



La comparaison des amplitudes de pic des deux électrodes montre que I_{pa} pour l'électrode modifiée au polymère de noir ériochrome T et nickel est 2,72 fois supérieure à celle de l'électrode modifiée au nickel seulement. Cependant, la valeur ΔE_p pour l'électrode Ni/PGE est plus petite que celle de l'électrode Ni/PNET/PGE (203,59 mV et 283,83 mV), respectivement. Cette constatation implique une plus grande irréversibilité de l'électrode modifiée avec le film de NET.

IV.4. Caractérisation électrochimique des électrodes élaborées

Afin d'étudier les électrodes élaborées, nous avons varié la vitesse de balayage de 15 mVs^{-1} à 1000 mVs^{-1} (figure VI.5 et VI.6). On remarque d'abord que lorsqu'on augmente la vitesse de balayage, l'amplitude de pic est augmentée et le potentiel de pic anodique est décalée vers les valeurs les plus positives alors que le potentiel de pic cathodique est décalé vers les valeurs les plus négatives de potentiel, encarts des figures précédentes.

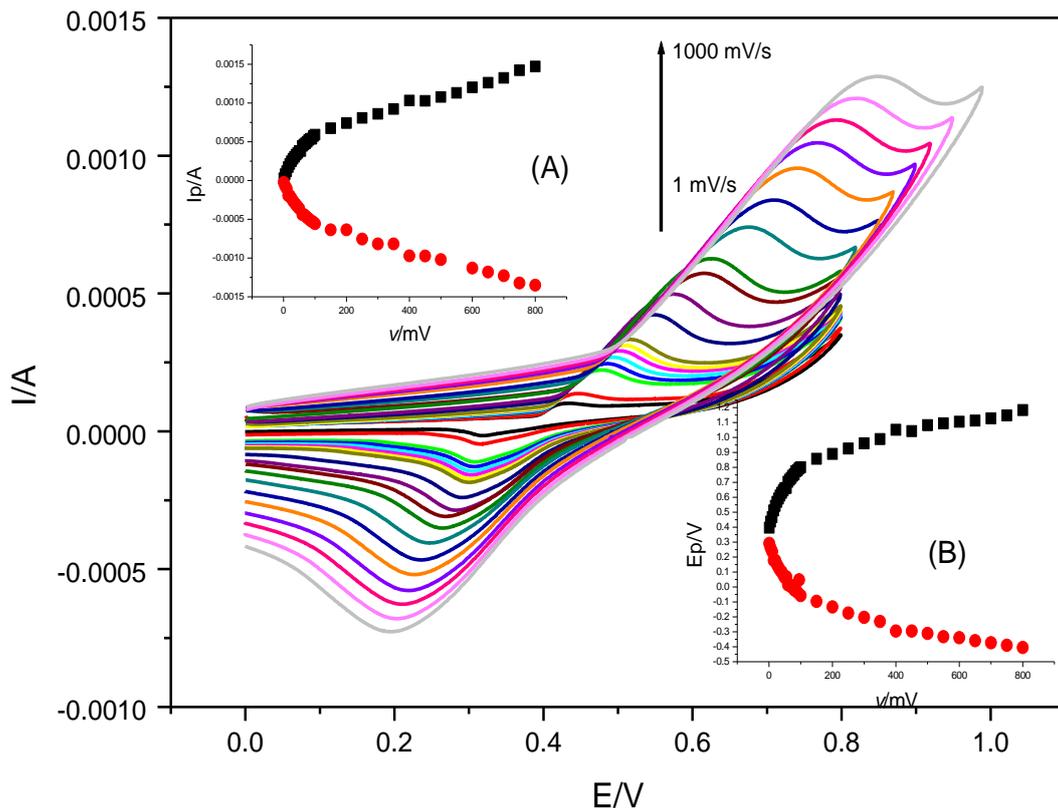


Figure IV.5. Variation de la vitesse de balayage de l'électrode Ni/PNET/PGE dans la solution d'hydroxyde de sodium 1 M. Encarts : Variation du courant de pic anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage (A). Variation du potentiel du pic anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage (B).

A partir de ces courbes nous pouvons extraire des informations importantes relatives aux électrodes telles que la constante standard apparente de transfert de charge (K_s), le potentiel thermodynamique standard (E^0) et le coefficient de transfert d'électron (α).

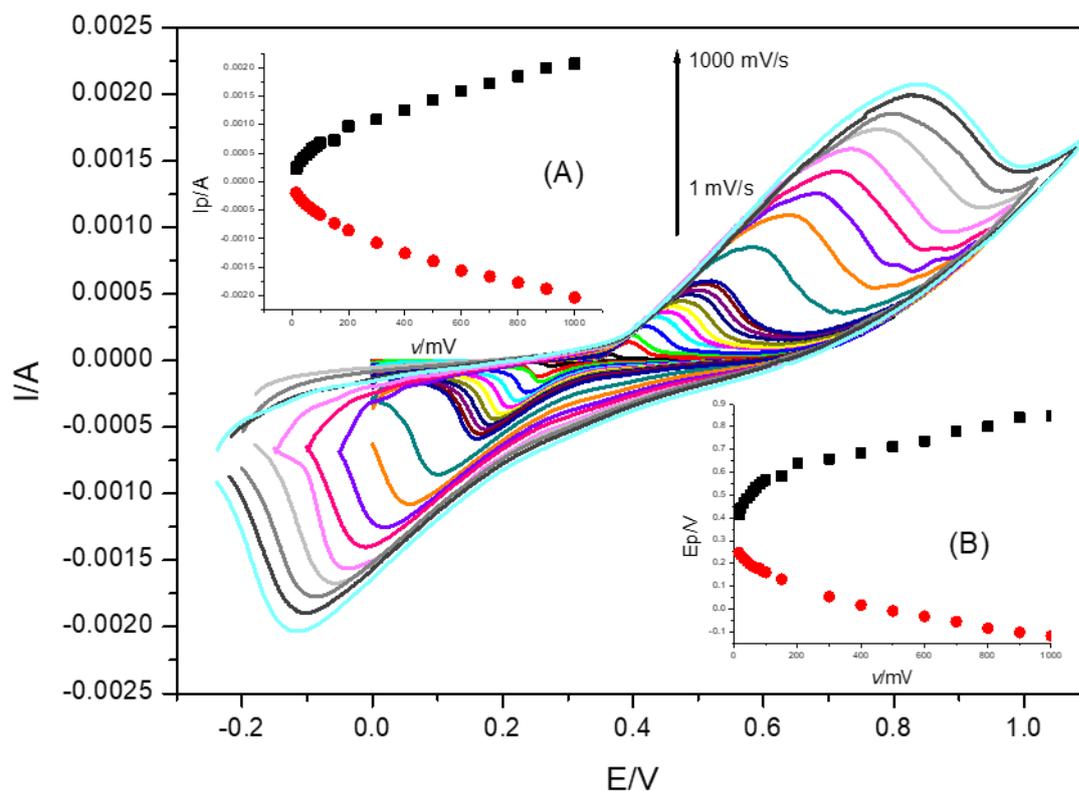


Figure 7. Variation de la vitesse de balayage de l'électrode Ni/PGE dans NaOH (1 M). Encarts : Variation du courant de pic anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage (A). Variation du potentiel du pic anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage (B).

IV.4.1. Calcul du potentiel thermodynamique standard E^0

Il a été montré que le potentiel thermodynamique standard peut être calculé en utilisant la moyenne entre le potentiel de pic anodique et le potentiel de pic cathodique, selon l'équation (IV.4) [Laviron, 1997].

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (\text{IV.4})$$

Il a été recommandé [Laviron, 1997] de calculer le potentiel thermodynamique standard à partir des petites valeurs de la vitesse de balayage.

Le tableau IV.1 rassemble le calcul des potentiels thermodynamiques standard pour les deux électrodes élaborées.

Tableau IV.1 : Valeurs du potentiel thermodynamique standard des électrodes modifiées.

Electrode	NI/PGE	NI/PNET/PGE
E^0	0,3399	0,3468

D'après le tableau précédent, on remarque que le potentiel thermodynamique standard de deux électrodes élaborées au laboratoire sont proches. Ce qui signifie que ce potentiel est essentiellement en rapport avec le couple redox Ni(III)/ Ni(II).

IV.4.2. Calcul de K_S et α

Laviron a proposé pour le calcul de K_S et α d'utiliser une portion des courbes représentant le potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage pour $\Delta E_p > 200 \text{ mV}$ [Laviron, 1997]. Ces valeurs sont obtenues habituellement à des taux de balayage assez grands. Dans notre cas, nous avons considéré l'intervalle de vitesse de balayage de 10 à 350 mVs^{-1} qui satisfait à cette condition.

Lavirona donné l'expression du potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage suivante :

$$E_{pc} = E^0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{\alpha}{m} \quad (\text{IV.5})$$

$$E_{pa} = E^0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{1-\alpha}{m} \quad (\text{IV.6})$$

Où : $m = (RT/F) (K_S/nv)$

E_{pa} et E_{pc} sont le potentiel de pic anodique et le potentiel de pic cathodique, respectivement. F est la constante de Faraday. (96485 C.mol^{-1}). T est la température absolue en (K), R est la constante des gaz parfaits. Et α coefficient de transfert de la réaction d'électrode. E^0 est le potentiel thermodynamique standard, n est le nombre d'électrons échangés (dans ce cas, il est égal à 1 pour le couple Ni(III)/ Ni(II)) et v la vitesse de balayage.

En faisant une régression linéaire des courbes représentant la variation du potentiel de pic en fonction du logarithme décimal de la vitesse de balayage en se servant du logiciel Origin 8, nous avons trouvé que le potentiel de pic est donné par les équations suivantes (IV.7) et (IV.8) pour l'électrode Ni/PGE et (IV.9) et (IV.10) pour l'électrode Ni/PNET/PGE. Dans ce domaine, l'allure du potentiel de pic en fonction de $\log(v)$ est représentée par une droite qui ne passe pas par l'origine, figure IV.7.

$$E_{pc} = 0.04884 - 0.11405 \log(v) \quad (R^2 = 0,99261) \quad (\text{IV.7})$$

$$E_{pa} = 0.76329 + 0.19859 \log(v) \quad (R^2 = 0.99398) \quad (\text{IV.8})$$

$$E_{pc} = -0.1903 - 0.2107 \log(v) \quad (R^2 = 0.9772) \quad (IV.9)$$

$$E_{pa} = 0.99191 + 0.26291 \log(v) \quad (R^2 = 0,99939) \quad (IV.10)$$

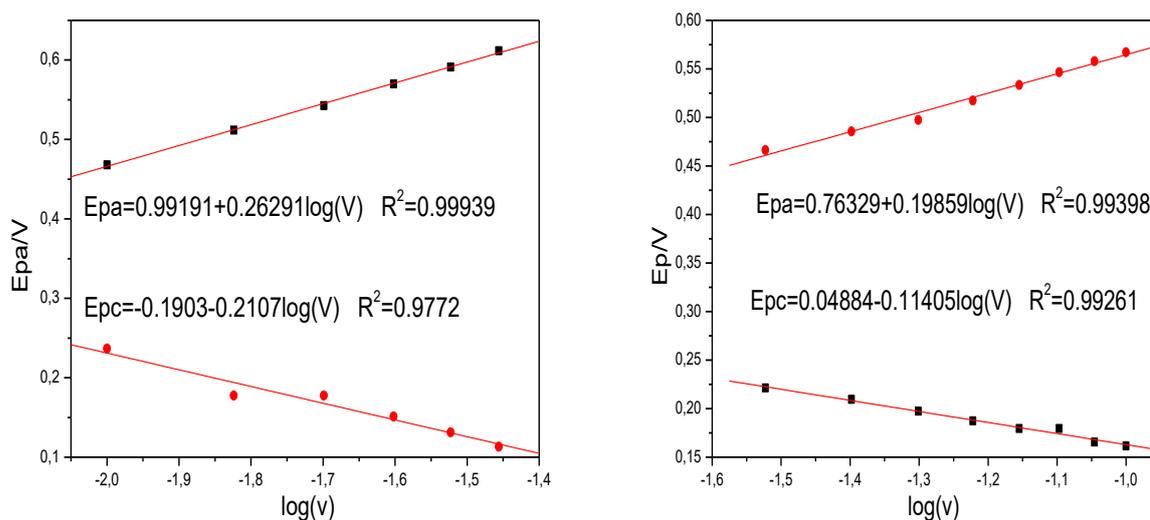


Figure IV.7. Potentiel de pic anodique et cathodique (Ni/PNET/PGE) à gauche et Ni/PGE à droite en fonction de $\log(v)$ pour les vitesses de balayage ($10\text{-}350 \text{ mVs}^{-1}$).

En comparant les équations IV.7 et IV.8 et IV.9 et IV.10 avec les équations IV.5 et IV.6, deux à deux et après un calcul minutieux on trouve les valeurs de α et K_s , tableau IV.2. La constante standard apparente de transfert de charge (K_s) donne une idée sur la vitesse de transfert hétérogène des électrons entre les espèces électroactives et la surface d'électrode.

Tableau IV.2 : Valeurs calculées pour K_s et α pour les deux électrodes modifiées.

Electrode		A	K_s
Ni/PGE	Cathode	0,519	0,0566
	Anode	0,7021	0,0856
Ni/PNET/PGE	Cathode	0,8253	0,1377
	Anode	0,7462	0,3092

K_s de l'électrode Ni/PNET/PGE est supérieur à celui de Ni/PGE, ce qui implique que la modification de l'électrode par le film polymère de noir ériochrome T améliore le transfert électronique.

IV.5. Etude de l'électrooxydation du glucose sur les électrodes élaborées

L'étude de l'électrooxydation du glucose sur les deux électrodes modifiées ; Ni/PGE et Ni/PNET/PGE a été conduite en utilisant la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance. Pour cela, différentes concentrations de glucose ont été testées dans une solution contenant 1 M de NaOH.

IV.5.1. Etude de l'électrooxydation du glucose par voltammétrie cyclique

Les courbes de l'électrooxydation du glucose obtenu sur Ni/PGE et Ni/PNET/PGE avec et sans glucose sont présentées sur les Figures IV.8 dans les mêmes conditions.

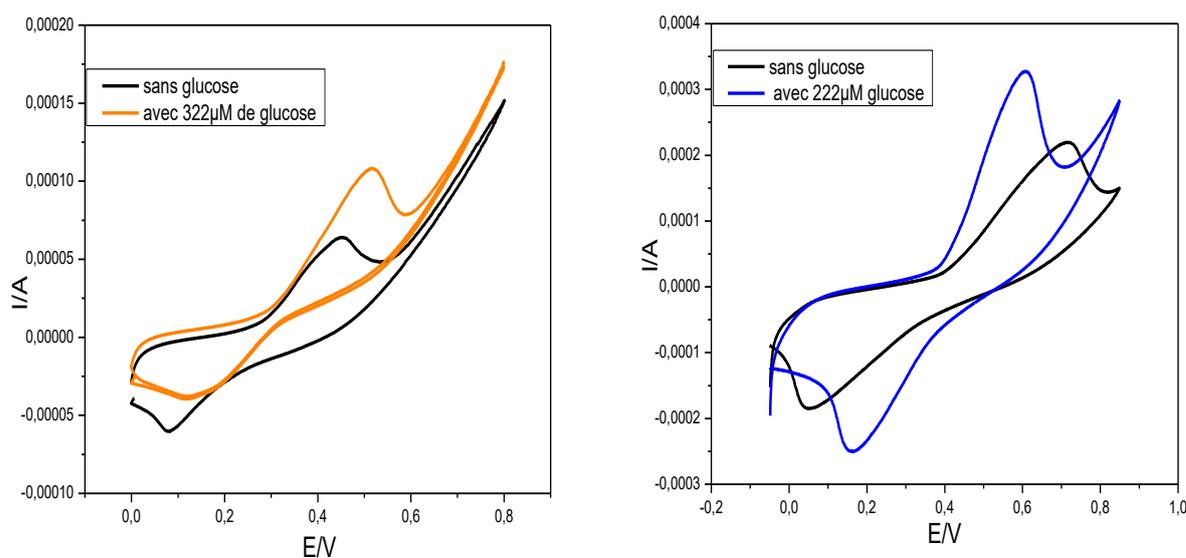
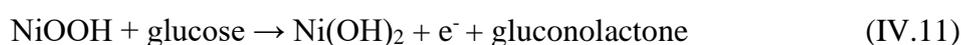


Figure IV.8. Voltampérommes obtenus dans 1 M de NaOH sur Ni/PGE (à gauche) et Ni/PNET/PGE (à droite) avec et sans glucose à 50 mV/s.

On remarque que les voltampérommes relatifs à l'électrooxydation du glucose sur les deux électrodes sont similaires. Ils représentent un pic au cours du balayage aller correspondant à l'oxydation du glucose en gluconolactone selon l'équation (IV.11)



Cependant, il paraît clairement que l'amplitude du pic de l'électrooxydation du glucose est plus importante dans le cas de l'électrode Ni/PNET/PGE. Ceci indique une légère amélioration de

la capacité oxydative de cette électrode par l'incorporation du film polymère du noir ériochrome T.

IV.5.1.1. Effet de la concentration de glucose

L'électrooxydation de différentes concentrations de glucose sur Ni/PGE et Ni/PNET/PGE a été explorée en utilisant la voltammétrie cyclique dans une solution contenant 1 M de NaOH et une vitesse de balayage de 50mV/s. Les voltamogrammes obtenus sont rassemblés dans les Figures (IV.9) et (IV.10).

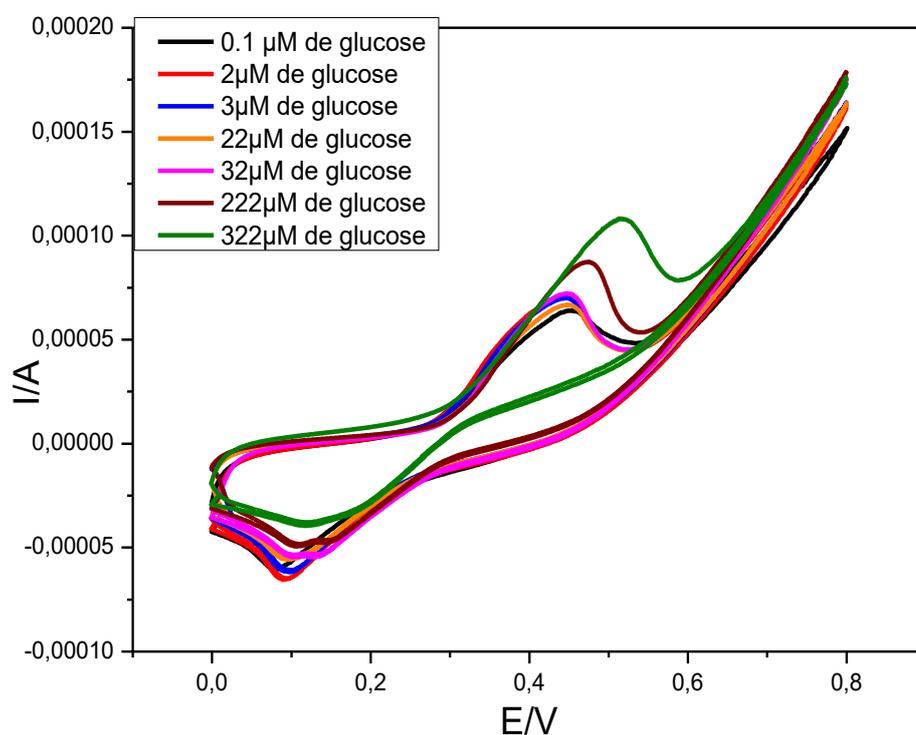


Figure IV.9. Voltampérogrammes de l'électrooxydation du glucose obtenu sur le Ni/PGE avec plusieurs concentrations de glucose à 50mV/s.

On observe une augmentation de l'amplitude de pic de l'oxydation catalytique du glucose à mesure que la concentration en glucose augmente. Ceci montre que l'excès des espèces électroactives formées à la surface de l'électrode permet d'oxyder des quantités plus grandes de glucose.

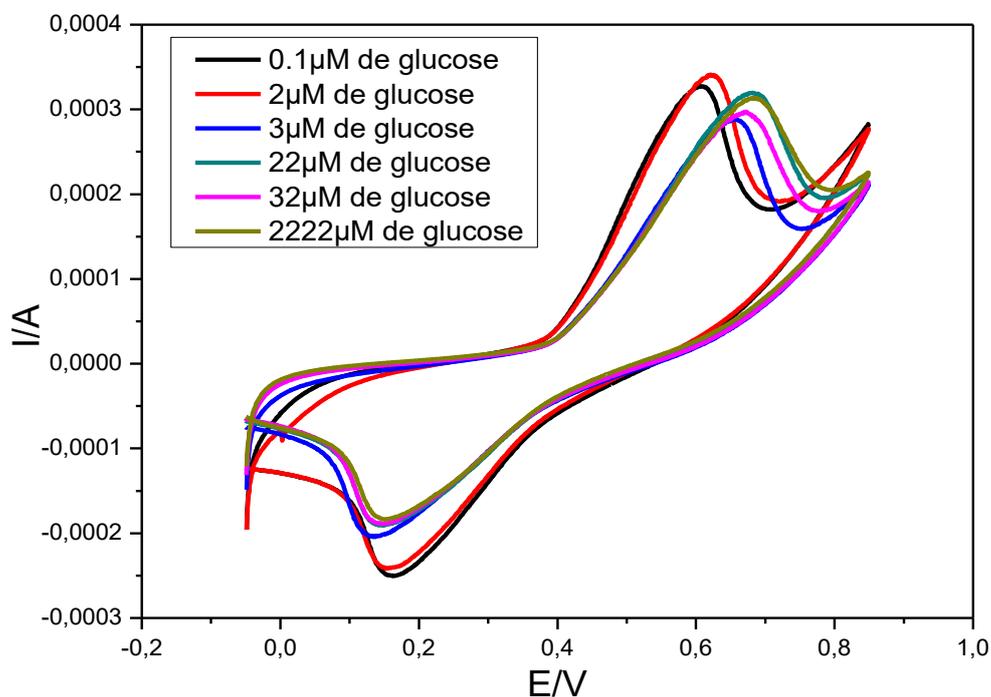


Figure IV.10. Voltampérométries cycliques de l'électrooxydation du glucose sur Ni/PNET/PGE avec plusieurs concentrations de glucose.

Cependant, on remarque une absence de linéarité de la réponse de courant en fonction de la concentration de glucose. Le tracé de l'amplitude de courant de pic en fonction du logarithme de la concentration pour les deux électrodes est représenté sur la figure IV.11. On observe une variation quasi linéaire avec un coefficient de régression linéaire à $R^2=98,8$ et

$R^2=98,3$ pour Ni/PGE et Ni/PNET/PGE, respectivement.

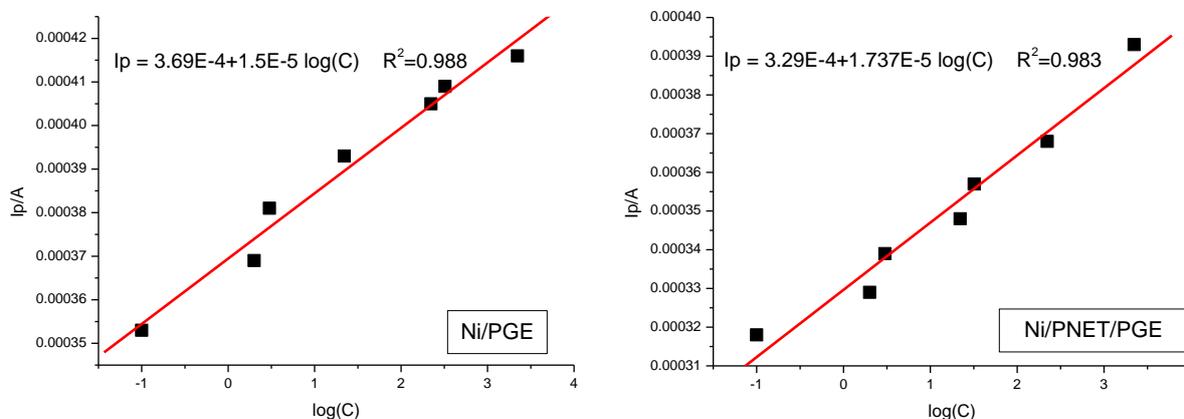


Figure IV.11. Dépendance du pic anodique de l'électrooxydation de glucose en fonction de plusieurs concentrations de glucose obtenu sur Ni/PGE (à gauche) et Ni/PNET/PGE (à droite).

A partir des courbes de la figure IV.11, on peut extraire un certain nombre de données relatives aux électrodes modifiées et utilisées en tant que capteur électrochimique. Parmi ces données la limite de détection, la sensibilité et l'intervalle de linéarité. Ces données ont été extraites en utilisant l'utilitaire d'analyse de régression de l'Excel. L'ensemble de ces paramètres est regroupé dans le tableau suivant :

Tableau IV.3: Calcul des paramètres des capteurs électrochimiques élaborés : limite de détection (LD), sensibilité (Sv) et l'intervalle de linéarité.

Electrode	Ni/PGE	Ni/PNET/PGE
Limite de détection (μM)	2,78	3,07
Sensibilité(Ω)	15,18	17,37
Intervalle de linéarité(μM)	0,1-2222	0,1-2222

D'après le tableau récapitulatif des paramètres des deux capteurs élaborés, on remarque d'abord que les deux capteurs ont le même intervalle de linéarité. Mais la limite de détection du capteur élaboré à partir du film polymère de NET et le nickel est légèrement supérieur à celle du capteur modifié au nickel seulement. Cependant, Ni/PNET/PGE présente une sensibilité plus élevée que celle du Ni/PGE.

IV.5.2. Etude de l'électrooxydation du glucose par spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été proposée pour évaluer la réponse analytique de l'électrode de mine de crayon modifiée par le nickel et le film de polymère de noir ériochromeT par rapport à l'électrooxydation du glucose. L'amplitude des oscillations a été de 5 mV dans un intervalle de fréquence de 0,01 Hz à 100 kHz avec 10 points par décade. Le potentiel d'étude a été maintenu à +0,42 V vs. Ag/AgCl. La figure ci-dessous illustre le diagramme de Nyquist (Z'' (composante imaginaire) en fonction de Z' (composante réelle)) enregistré dans 1 M NaOH dans lequel plusieurs concentrations de glucose ont été ajoutées, figure IV.12.

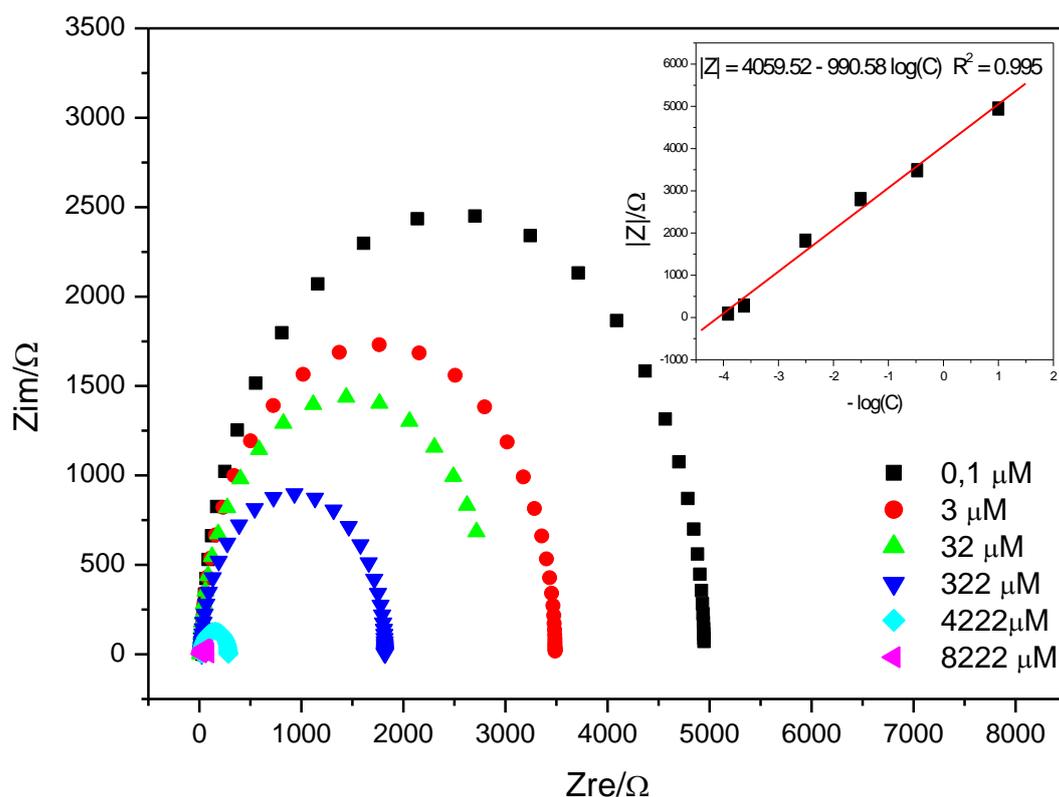


Figure IV.12. Diagramme de Nyquist de l'électrooxydation du glucose sur Ni/PNET/PGE. Encart : Dépendance du module d'impédance avec le logarithme de la concentration.

Le comportement de l'électrode en spectroscopie d'impédance électrochimique est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [Rinaldi, 2016]. On observe une diminution de diamètre du demi-cercle avec l'augmentation de la concentration du glucose. La représentation du module d'impédance en fonction du logarithme de concentration à une fréquence égale à 0,01 Hz donne une droite dont la régression linéaire donne l'équation suivante :

$$|Z| = 4059,51 - 990,58 \log(C) \quad R^2 = 0,995 \text{ (IV.12)}$$

Les caractéristiques du capteur déduits de la droite de régression précédentes sont rassemblés sur la tableau suivant :

Tableau. IV.4: Calcul des paramètres du capteur électrochimique élaboré Ni/PNET/PGE déduits du diagramme de Nyquist.

Electrode	Ni/PNET/PGE
Limite de détection (μM)	2,61
Sensibilité(Ω)	990,58
Intervalle de linéarité(μM)	0,1-8222

En comparant les résultats obtenus par les deux méthodes électrochimiques, à savoir la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance on peut conclure ce qui suit :

- L'intervalle de linéarité calculé par la méthode de spectroscopie d'impédance a été étendu par rapport à la méthode de voltammétrie cyclique,
- Les limites de détection pour le capteur Ni/PNET/PGE sont très proches,
- Le capteur Ni/PNET/PGE montre une très grande sensibilité calculée par la méthode de spectroscopie d'impédance et par voltammétrie cyclique.

IV.6. Conclusion

La modification des électrodes à base de graphite modifiés à l'aide de film polymère et/ou au nickel a aboutit à des capteurs très sensibles avec un intervalle de linéarité très grand. De plus, les résultats obtenus à l'aide de la voltammétrie cyclique ont été corroborés par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique.

CONCLUSION GENERALE

Le diabète est un trouble métabolique grave qui touche des millions de personnes dans le monde. Le changement de mode de vie a fait que le nombre de personnes diagnostiquées diabétiques est en constante hausse en Algérie à l'instar des autres pays. Cette maladie doit être surveillée de près afin de prodiguer une meilleure gestion du diabète sucré.

Cette étude a été motivée par la nécessité d'élaborer des capteurs non enzymatiques, peu chers, faciles à fabriquer et à utiliser pour la détermination du glucose.

A cet effet, la mine de crayon en tant que support conducteur a été modifiée par l'électrodéposition du nickel directement ou après formation d'un film polymère de noir ériochrome T. Cette élaboration a donné lieu à deux capteurs notés Ni/PGE et Ni/PNET/PGE, respectivement. Les électrodes ainsi modifiées ont été caractérisées par la méthode électrochimique et par microscopie électronique à balayage. L'étude de l'électrooxydation du glucose sur Ni/PGE et Ni/PNET/PGE a été conduite en utilisant la voltammétrie cyclique ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus montrent que l'électrode modifiée à l'aide du film polymère de NET présente une constante standard apparente de transfert de charge (K_s) supérieure à celle de l'électrode Ni/PGE.

Les deux capteurs ont bien répondu à la présence de glucose dans la solution électrolytique. Une augmentation de l'amplitude du courant de pic a été observée avec l'augmentation de la concentration du glucose. Une relation linéaire entre le courant de pic et le logarithme décimal de la concentration a été trouvée avec un coefficient de corrélation $R^2 = 98,8$ et $R^2 = 98,3$ pour Ni/PGE et Ni/PNET/PGE, respectivement.

Les deux capteurs présentent une limite de détection et une sensibilité de $2,78 \mu\text{M}$ et $15,18 \text{ mA}/\log(C[\mu\text{M}])$ pour le Ni/PGE et $3,07 \mu\text{M}$ et $17,37 \text{ mA}/\log(C[\mu\text{M}])$ le Ni/PNET/PGE, respectivement. Les deux capteurs ont un intervalle de linéarité très étendu de $0,1$ - $2222 \mu\text{M}$.

Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique corroborent ceux trouvés par voltammétrie cyclique.

L'étude réalisée est très prometteuse car elle met à jour une fabrication simple d'un capteur de glucose très peu coûteux et très sensible.

REFERENCES

[Academia.Edu] https://www.academia.edu/13369672/Cours_capteurs, consulté le 16/05/2020.

[Baali S,2015] Baali S, Immobilisation d'enzymes dans des membranes polymériques en vue d'élaborer des capteurs biologiques, pour la détection des polluants organiques, Thèse Doctorat 3ème cycle, Génie de l'Environnement, Université Badji Mokhtar-Annaba ,2015.

[Baraka-Vidot J,2014] Baraka-Vidot J, Stress oxydant et pathologie diabétique à l'île de la Réunion- Identification et caractérisation des propriétés structurales et fonctionnelles de l'albumine glyquée, Université de la Réunion-France, thèse de doctorat en Biochimie, 03/12/2014.

[Bard A J,1983] Bard A J et Faulkner L.R., Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications, Masson, Paris ,1983.

[Benmebrouk S,2014] Benmebrouk S et Mokaddam R, Electrodeposition et caractérisation d'oxyde titane sur conducteur, Master Académique ,2014.

[Blood S,2020] Blood SugarLevel Ranges, sur diabetes.co.uk, consulté le 13 /03/2020.

[Bouarroudj E,2015] Bouarroudj E, Simulation comsol multi physiques d'un capteur de gazsaw, Université Frères Mentouri Constantine, thèse de magister en électronique, 2015.

[Boudaoud Ch] Boudaoud Ch, capteurs et instruments de mesure (Chapitre 2), Université de Tlemcen, consulté le 02/05/2020.

[Brevet des colleges] <https://www.brevetdescolleges.fr/revision/technologie/principe-de-fonctionnement-dun-capteur-dun-codeur-dun-detecteur-technologie-3eme-4619.html>, consulté le 15/04/2020.

[Clinique,2018] Lignes directrices de pratique clinique Science Direct Canadian Journal of Diabètes Page d'accueil de la revue : www.canadianjournalofdiabetes.com,2018.

[Cottis R,1999] Cottis R and Turgoose S, Electrochemical Impedance and Noise, NACE International, ISBN 1-57590-093-9. An excellent tutorial that is highly recommended,1999.

[Deepa M B,2011] Deepa M B, Mamatha G P, Sherigara B S, Arthobanaik Y, Journal of Materials Chemistry, Electrochemical studies of ceftriaxone on eriochrome black-T polymer film modified glassy carbon electrode 2011.

[Dexcom,2015] Dexcom G4 Platinum, système de mesure en continu du glucose interstitiel. Avis de la CNEDIMTS, 17/11/2015.

[Docplayer] <https://docplayer.fr/89262-Chapitre-8-les-capteurs.html>, consulté le 30/05/2020.

[Dspace.Univ] <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/995/7/chapitre03.pdf>, consulté le 5/05/2020.

[Future-science] <https://www.futura-sciences.com/sante/definitions/biologie-glucose-736/>, consulté le 15/04/2020.

[Gamry1] Most of the material displayed in this lecture is taken from: http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm, consulté le 3/04/2020.

[Gamry2] <http://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>, consulté le 03/05/2020.

[Gilbert O,2009] Gilbert O, B.E. KumaraSwamy, Umesh Chandra, Sherigara B S, Journal of Materials Chemistry, Electrochemical Oxidation of Dopamine and Ascorbic Acid at poly (Eriochrome Black T) modified carbon paste electrode, 2009.

[Giroir M,2017] Giroir M, diabète de type 2 : vers une prise en charge globale, pluridisciplinaire et personnalisée en ville, thèse de doctorat en Pharmacie, Université de Limoges, Toulouse, 3/07/2017.

[Hafaid I ,2009] Hafaid I, Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales, Université de Jean-Monnet Saint-Étienne-Lyon, thèse de doctorat en Electronique, 2009.

[Hafsaoui I.] Hafsaoui I, Capteurs et instrumentation (Chapitre 2). <http://i-hafsaoui.e-monsite.com/medias/files/chapitre2-1.pdf>, consulté le 20/06/2020.

[Hong Y,2007] Hong Y, Yuanyuan S, Xinhua L, Yuhai T, Liying H, Journal of Materials Chemistry, Electrochemical Characterization of Poly (eriochrome black T) Modified Glassy Carbon Electrode and its Application to Simultaneous Determination of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid, 2007.

[Laviron, 1997] Laviron E, J. Electroanal. Chem., 101, 19–28, 1997.

[Les electroniciens] <https://www.Les-electroniciens.com/sites/default/files/cours/capteurs.pdf>, consulté le 15/03/2020.

[Liheng W,2013] Liheng W, Xiaolei L, Yingtao D, Fei G, Q Wa, Journal of Materials Chemistry, DNA biosensor based on Glassy Carbon Electrode Modified With Electropolymerized Eriochrome Black T, 2013.

[Medscape] <https://www.medscape.com/answers/2087913-163744/how-is-glucose-measured>,

[Mosca A,2013] Mosca A, Lapolla A, Gillery P: Glycemic control in the clinical management of diabetic patients. Clin Chem Lab Med 51(4) :753-766. 2013.

[Nacef M ,2012] Nacef M, Contribution à l'étude thermodynamique et cinétique des piles à combustibles à électrolyte polymère solide PEMFC thèse de doctorat, département de génie des procédés, université de Guelma, 2012.

[Ooreka] <https://diabete.ooreka.fr/astuce/voir/615615/test-de-glycemie>, consulté le 30/03/2020.

- [Picoche A,2010] Picoche A, profils glycémiques périopératoires des patients ayant bénéficié d'une chirurgie de l'aorte abdominale, thèse de doctorat en Médecine, Université Henri Poincaré, Nancy I ,20/05/ 2010.
- [Popelier M] Popelier M, médecin spécialiste en diabétologie à la Pitié-Salpêtrière (Paris), publier dans le journal des femmes.
- [Richard C,2011] Richard C, Alkire R C, Kolb D M, Lipokowski J, Phil N, Fundamentals, Applications and Recent Developments, Bioelectrochemistry, Weinheim, Wiley-VCH, 2011, 411 p,2011.
- [Divya S,2018] Divya S, Kausalya N, Mithran M, Venkatesan, Non-invasive Infrared glucometer, International Journal of Pure and Applied Mathematics, 18, 253-2257, 2018.
- [S F D,2017] Société Francophone du Diabète. Education à l'utilisation et à l'interprétation de la Mesure Continue du Glucose : position d'experts française. Médecine des Maladies Métaboliques, hors-série, n°1, 2017.
- [Scully, S] Scully, Silverman, and Kendig, Electrochemical Impedance : Analysis and Interpretation, STP 1188, Edited, ASTM, ISBN 0-8031-1861-9.
- [Simeon I. ,2010] Simeon I. Taylor, American Diabetes Association Diabetes Care 2010 Jan ; 33(Supplement 1) : S62-S69.<https://doi.org/10.2337/dc10-S06> ,2010.
- [Sitelyceejdar] <http://sitelyceejdar.org/autodoc/cours/Ressources/Sciencesettechnique/Systeme/Capteurs.pdf>, consulté le 29/03/2020.
- [Snitem,2014] Snitem, Le livret diabète, dispositifs médicaux et progrès. Edition, novembre 2014.
- [Southampton,1985] Southampton, Electrochemistry Group, in : T. J. Kemp (Ed.), Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK. Apparaitront,1985.
- [Sugimoto R S,1986] Sugimoto R S, Takda H B. Gu, Yoshino K, Chem. Express, 1,635,1986.
- [Symposium,1986], Symposium, Electrochemical Techniques in Corrosion Engineering, NACE International Proceedings from a mposiumheldin 1986. 36 papers. Covers the basics of the variouselectrochemical techniques and a widevariety of papers on the application of these techniques. Includesimpedancespectroscopy, 1986.
- [Techno-science] <https://www.techno-science.net>, consulté le 20 juin 2020.
- [Touisni N,2013] Touisni N, Développement de biocapteurs ampérométriques pour la détermination de l'activité de la transcétolase et pour la détection d'inhibiteurs de cette enzyme, Université Blaise Pascal, Toulouse-France, Thèse de Doctorat en Chimie, 13 Décembre 2013.
- [UmeshCh O,2008] UmeshCh O, Gilbert B E. Kumara S, Yadav D B and SSherigara B, Journal of Materials Chemistry, Electrochemical Studies of Eriochrome Black T at Carbon Paste Electrode and Immobilized by SDS Surfactant: A Cyclic Voltammetric Study,2008.

[Wang J,2000] Wang J, analytical electrochemistry, Second Edition. Wiley-VCH, 2000.

[Who] <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/diabetes>, consultée le 02/05/2020.

[Yacouba S,2012] Yacouba S, Conception et fabrication de capteurs et de leur technique d'interrogation pour des applications dans les domaines de la santé et de l'environnement, L'École normale supérieure Paris-Saclay, thèse de doctorat en Physique, 2012.

[You Wang] Electrochemical Sensors for Clinic Analysis You Wang, Hui Xu, Jianming Zhang and Guang Li.

[Youll Wei,2013] Youll Wei, Liqiang Luo, Yaping Ding, Xiao Liu, Yuliang Chu, Journal of Materials Chemistry, A Glassy Carbon Electrode Modified with poly (eriochrome black T) for Sensitive Determination of Adenine and Guanine, 2013.

[Zehani N,2015] Zehani N, Etude et développement de biocapteurs électrochimiques pour la détection de Polluants dans un milieu aqueux, Université Claude Bernard-Lyon1 et l'université de Badji Mokhtar Annaba, thèse de doctorat en Chimie, 2015.

[Nacef, 2019] Mouna NACEF, Mohamed Lyamine CHELAGHMIA, Abed Mohamed AFFOUNE, Maxime PONTIÉ, Electrochemical investigation of glucose on a highly sensitive nickel-copper modified pencil graphite electrode, Electroanalysis, 31 : 1 113-120. 2019.

[Chelaghmia, 2018] Mohamed Lyamine Chelaghmia, MOUNA NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE, Maxime PONTIÉ, Tahar DERABLA, Facile synthesis of Ni(OH)₂ modified disposable pencil graphite electrode and its application for highly sensitive non-enzymatic glucose sensor, Electroanalysis, 30 :6 1117–1124, 2018.

[Rinaldi,2016] Rinaldi A L, Carballo R, Impedimetric non-enzymatic glucose sensor based on nickel hydroxide thin film onto gold electrode, Sensors and Actuators B: Chemical 228, 43-52, 2016.

[Wei ,2013] Wei, Y., Luo, L., Ding, Y. et al. A glassy carbon electrode modified with poly (eriochrome black T) for sensitive determination of adenine and guanine. Microchim Acta 180, 887–893, 2013.

[Yao,2007] Yao H, Y Sun, Lin X, Tang Y, Huang L, Electrochemical characterization of poly (eriochrome black T) modified glassy carbon electrode and its application to simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid, Electrochimica Acta 52(20) :6165-6171, 2007.

ملخص

يتعلق العمل الذي تم إجراؤه في هذه الأطروحة بتعديل الرصاص بالقلم الرصاص عن طريق طلاء النيكل بالكهرباء مباشرة أو بعد تشكيل فيلم بوليمر من الإريوكروم الأسود T وقد أدى هذا التفصيل إلى ظهور مستشعرين يرمزان إلى / Ni PGE و Ni/PNET/PGE ، على التوالي. بعد توصيف الأقطاب الكهربائية المنتجة ، تم إجراء دراسة الأكسدة الكهربية للجلوكوز على Ni/PNET/PGE و Ni/PGE باستخدام قياس الفولتية الدوري وكذلك التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية.

استجاب قطب المستشعران بشكل جيد لوجود تركيزات تدريجية متزايدة من الجلوكوز. تم العثور على علاقة خطية بين تيار الذروة واللوغاريتم العشري للتركيز مع معامل الارتباط $R^2 = 98.8$ و $R^2 = 98.3$ لـ Ni/PGE و Ni/PNET/PGE ، على التوالي. تتمتع المستشعرات بخصائص مثيرة للاهتمام للغاية من حيث الحساسية والكشف. بالإضافة إلى ذلك ، فإن النطاق الخطي لأجهزة الاستشعار واسع جدًا.

النتائج مشجعة للغاية وتعزز استخدام تعديل القطب الكهربائي هذا لتصميم جهاز استشعار الجلوكوز شديد الحساسية.

Abstract

The work carried out here concerns the modification of pencil graphite leads by the electrodeposition of nickel directly or after formation of a polymer film of eriochrome black T. This elaboration gave two sensors denoted Ni/PGE and Ni/PNET/PGE, respectively. After characterization of the elaborated electrodes, the study of the electro-oxidation of glucose on Ni/PGE and Ni/PNET/PGE was carried out using cyclic voltammetry as well as electrochemical impedance spectroscopy.

Both sensors responded well to the presence of in creasingly gradual concentrations of glucose. A linear relationship between the peak current and the decimal logarithm of the concentration was found with a correlation coefficient $R^2 = 98.8$ and $R^2 = 98.3$ for Ni/PGE and Ni/PNET/PGE, respectively. The sensors have very interesting characteristics such as sensitivity and limit of detection. In addition, the linearity range of the sensors is very wide.

The results are very encouraging and promote the use of this electrode modification for the design of a very sensitive glucose sensor.

Résumé

Le travail réalisé dans ce mémoire porte sur la modification des mines de crayon par l'électrodéposition du nickel directement ou après formation d'un film polymère de noir ériochrome T. Cette élaboration a donné lieu à deux capteurs notés Ni/PGE et Ni/PNET/PGE, respectivement. Après caractérisation des électrodes élaborées, l'étude de l'électrooxydation du glucose sur Ni/PGE et Ni/PNET/PGE a été conduite en utilisant la voltammétrie cyclique ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les deux électrodes capteurs ont bien répondu à la présence de concentration de plus en plus gradissantes de glucose. Une relation linéaire entre le courant de pic et le logarithme décimal de la concentration a été trouvée avec un coefficient de corrélation $R^2 = 98,8$ et $R^2 = 98,3$ pour Ni/PGE et Ni/PNET/PGE, respectivement. Les capteurs ont des caractéristiques de sensibilité et de limite de détection très intéressantes. De plus, le domaine de linéarité des capteurs est très étendu.

Les résultats sont très encourageants et promouvoient l'utilisation de cette modification d'électrode pour la conception de capteur de glucose très sensible.