

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1**  
**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

## **THÈSE**

**Présentée au Département de Génie des Procédés**  
**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT**

**Domaine : Sciences et Technologie**

**Filière: Génie des Procédés**

**Option: Electrochimie des Matériaux**

**Par**

**SAKHRAOUI Housseem Eddine El Yamine**

## **THÈME**

**Synthèse, caractérisation des polymères à  
empreintes moléculaires et leurs applications en  
environnement.**

**Soutenue le ...../...../..... devant le Jury:**

<b>NAAMOUNE Farid</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Président</b>
<b>MAOUCHE Naima</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Directrice de thèse</b>
<b>FOURATI Najla</b>	<b>M.C</b>	<b>Cnam, Paris-France</b>	<b>Co-Directrice</b>
<b>HALLADJA Sabrina</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. 20 aout 1955 Skikda</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>FOUDIA Malika</b>	<b>M.C</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>NESSARK Belkacem</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Invité</b>

<i>Sommaire</i> .....	
<i>Dédicaces</i> .....	
<i>Remercîments</i> .....	
<i>Listes des figures</i> .....	
<i>Liste des tableaux</i> .....	
<i>Introduction Générale</i> .....	

## ***CHAPITRE I : Polluant : éléments de traces métalliques et Polluants organiques***

<b>1. Introduction</b> .....	<b>1</b>
2. Eléments de traces métalliques.....	1
2.1. Toxicité et législation.....	2
2.2. Plomb.....	4
2.3. Moyens de détections de Plomb Pb(II).....	5
3. Polluant organiques.....	6
3.1. Bisphénol A (BPA).....	6
3.1.1. Méthode de détection de BPA.....	8
3.2. Fluméquine (Flu).....	9
3.2.1. Moyens de détections du fluméquine (Flu).....	10
<b>4. Conclusion</b> .....	<b>11</b>

## ***CHAPITRE II : Capteurs : Classifications et fabrications***

<b>1. Introduction</b> .....	<b>16</b>
------------------------------	-----------

2. Généralité sur les capteurs.....	16
2.1. Définition.....	16
2.2. Caractéristiques métrologiques des capteurs..... ;;;	18
2.3. Courbe d'étalonnage.....	20
2.4. Classification des capteurs chimiques.....	21
3. Classification selon différents types de récepteurs.....	23
3.1. Enzymes.....	24
3.2. Anticorps.....	24
3.3. Aptamères.....	24
3.4. Anthracènes.....	25
3.5. Polymère à empreintes moléculaires/ioniques.....	25
3.5.1. Généralités.....	25
3.5.2. Méthodes d'impression moléculaires.....	27
3.5.3. Choix des éléments d'un polymères imprimé.....	29
3.5.4. Propriétés et applications des MIPs.....	32
4. Méthodes d'élaboration des différents récepteurs.....	34
4.1. Adsorption.....	34
4.2. Réticulation.....	34
4.3. Encapsulation.....	35
4.4. Greffage chimique.....	36
5. Classification selon différents types de transducteurs.....	38
5.1. Capteurs électrochimiques.....	38
5.1.1. Capteurs potentiométriques.....	38

5.1.2. Capteurs ampérométriques.....	39
5.1.3. Capteurs conductimétriques.....	39
5.1.4. Capteurs impédimétriques.....	40
5.1.5. Capteurs voltammétriques.....	42
5.2. Capteurs piézoélectrique.....	43
5.2.1. Microbalances à quartz.....	43
5.2.2. Capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW).....	44
<b>6. Conclusion.....</b>	<b>42</b>

### *CHAPITRE III : Techniques et Méthodes*

<b>1. Introduction.....</b>	<b>49</b>
2. Technique et dispositifs électrochimique.....	49
2.1. Dispositif de mesure.....	49
2.2. Voltammétrie cyclique (VC).....	50
2.3. Voltammétrie à vague carrée (SWV).....	52
2.4. Chronoampérométrie (CA).....	53
3. Technique gravimétrique.....	54
3.1. Transducteurs SAW.....	54
3.2. Capteur et cellule utilisées.....	56
4. Microscope à force atomique.....	59
5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	61
6. Nettoyage et activation des électrodes d' Au.....	63
7. Produits chimiques.....	64

<b>8. Conclusions.....</b>	<b>64</b>
----------------------------	-----------

## *CHAPITRE IV. Résultats expérimentaux : détection d'ions lourds*

### *métalliques*

<b>1. Introduction.....</b>	<b>66</b>
2. Choix des matériaux pour la réalisation du IIP.....	66
3. Synthèse électrochimique des films de polypyrrole à empreintes ioniques .....	67
4. Extraction du plomb Pb(II) des IIPs.....	69
5. Reconnaissance des ions plomb.....	70
6. Etude morphologique.....	74
7. Performances métrologiques des capteurs SAW fonctionnalisés avec des IIPs.....	76
8. Détection électrochimique des ions Pb(II) avec un capteur électrochimique fonctionnalisés avec un L-Cys-PPy-IIP.....	83
8.1. Performances.....	83
8.2. Détection des ions lourds avec un capteur électrochimique fonctionnalisé avec L-Cys-PPy-IIP dans une matrice réelle.....	85
<b>9. Conclusion.....</b>	<b>87</b>

## *CHAPITRE V. Résultats expérimentaux : détection de deux polluants*

### *organiques (PO)*

<b>1. Introduction.....</b>	<b>92</b>
2. Motivation et choix des matériaux fonctionnels.....	92
3. Développement d'un capteur électrochimique pour la détection du BPA.....	93

3.1. Dépôt des films de polymères à empreintes moléculaires aux molécules BPA (MIP-PPy-BPA).....	93
3.2. Extraction de BPA.....	95
3.3. Performances métrologiques du capteur fonctionnalisé par avec un MIP-PPy- MBAm-BPA.....	98
3.3.1. Détection des molécules de BPA.....	98
4. Capteurs à base de composites polypyrrole PPy-Ag pour la détection de la fluméquine.....	103
4.1. Comportement électrochimique de la fluméquine (Flu).....	103
4.2. Préparation des composites PPy-Ag.....	104
4.3. Réponse électrochimique de la fluméquine (Flu) sur PPy-Ag.....	106
<b>5. Conclusions.....</b>	<b>109</b>

*Je dédie cette thèse à la mémoire de mon père qui m'a tant soutenu, que Dieu, le tout puissant, l'accueille dans son vaste paradis.*

*Ce travail a été réalisé aux Laboratoires d'Electrochimie et Matériaux (LEM) de l'université de Ferhat Abbas Sétif-1 et au laboratoire Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie (SATIE) de Cnam (Conservatoire National des Arts et des Métiers) Paris-France.*

*Je tiens à remercier d'abord Allah, le tout puissant, de m'avoir accordé l'énergie, la patience et surtout de me faire rencontrer des gens qui m'ont aidé pour accomplir ce chemin.*

*Je remercie profondément Dr. Naima Maouche, ma directrice de thèse, d'avoir encadré les travaux. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines et ses compétences scientifiques. Merci de me faire découvrir les MIP.*

*De même, je remercie très profondément Dr. Najla Fourati, ma co-directrice de thèse, d'avoir accepté avec dévouement à m'encadrer. Je lui suis très reconnaissant pour sa grande qualité humaine, sa disponibilité et ses compétences scientifiques. Merci de me faire découvrir l'acoustique.*

*Je suis honoré que Monsieur Farid Naamoune, Professeur de l'Université de Sétif 1 préside le jury de cette thèse, je le remercie vivement. Je remercie les docteurs Sabrina Halladja de l'université de 20 août 1955 Skikda et Malika Foudia de l'université de Ferhat Abbas Sétif, qui m'ont fait l'honneur d'être les Examinatrices de ce manuscrit.*

*J'ai eu le privilège de rencontrer et d'apprendre au long de ce parcours auprès de très bons chercheurs, Dr. Belkacem Nessark, Professeur à l'UFAS-1 ; Dr. Chouki Zerrouki, maître de conférences au Cnam et Dr. Mohamed Chehimi, Directeur de recherche CNRS auxquels je tiens à exprimer ma gratitude.*

*Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seul, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier le plus sincèrement nos chers collaborateurs du laboratoire LMTA : Dr. Zouhour Mazouz, maitresse de conférence ; Dr. Nadia Ktari, maitresse de conférence et Dr. Rafik Kalfat Professeurs à l'INRAP.*

*Je tiens à remercier aussi Dr. Nourdine Yacoubi et Dr. Bilel Achour, maître de conférences et docteur à l'université de le Mans pour leurs aides. Également, je suis très reconnaissant aux Dr. Ghada Attia et Dr. Sohayb Khaoulani : post doctorante et maitre de conférences au Cnam, qu'ils trouvent ici mes vifs remerciements et gratitude. Cela va de même à tous mes cher(e)s collègues du laboratoire LEM avec lesquels j'ai passé des nuits. Je remercie vivement Leila Mekhiche et Rabie Mayouche, Doctorante et Ingénieur d'étude au LEM. Ainsi mon collègue et ami d'enfance Ahmed Belguidoum.*

*Je ne peux oublier ma famille, la pierre angulaire sur laquelle je me suis appuyé tout le long de ce chemin. Sans leur aide de leur part, je n'aurais certainement pas pu accomplir cette aventure, je leur dois en partie ce que je suis aujourd'hui. A ma très chère mère Schehrazed, ma très chère sœur Hasna et mon très cher frère Seif : Merci.*

*Merci à vous tous.*

<i>Figure 1. 1. (a) Emplacement des éléments traces métalliques dans le tableau périodique (b) pourcentages des polluants dans l'environnement</i> .....	2
<i>Figure 1.2. Structure chimique du Bisphénol A (BPA)</i> .....	6
<i>Figure 1.3. Répartition des différentes applications du BPA</i> .....	8
<i>Figure 1.4 Structure chimique de la fluméquine (Flu)</i> .....	9
<i>Figure. 2.1. Domaines et variables en lien avec le domaine des capteurs</i> .....	17
<i>Figure 2.2. Différentes composantes des capteurs</i> .....	18
<i>Figure 2.3. Schéma de réponse d'un capteur</i> .....	21
<i>Figure 2.4. Classification des capteurs chimiques selon (a) leurs types et (b) modes de transductions</i> .....	22
<i>Figure. 2.5. Exemples de récepteurs pouvant être utilisées pour la fonctionnalisation des surfaces des capteurs chimiques</i> .....	23
<i>Figure 2.6. Structure d'anthracènes</i> .....	25
<i>Figure 2.7. Synthèse des MIP</i> .....	27
<i>Figure 2.8. Domaines d'application des polymères à empreintes moléculaires</i> .....	33
<i>Figure 2.9. Fonctionnalisation d'un biorécepteur par la technique de réticulation</i> .....	35
<i>Figure 2.10. Encapsulation des cations métalliques Co(II) et Cu(II) par des anions tétrafluoroborate BF<sub>4</sub><sup>-</sup></i> .....	36
<i>Figure 2.11. Auto-assemblage d'une monocouche de molécule (SAM) possédant une fonction thiol sur une surface d'or</i> .....	37
<i>Figure 2.12. Exemple d'oxydation des alcools par électro-greffage</i> .....	37
<i>Figure 2.13. Déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et le signal de sortie en courant</i> .....	41
<i>Figure 2.14. Microbalance à quartz</i> .....	43
<i>Figure 2.15. Propagation des Ondes transverses horizontales dans un capteur à ondes acoustiques de surface</i> .....	44
<i>Figure 3.1. (a) Dispositif pour le montage électrochimique (b) Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes</i> .....	50
<i>Figure. 3.2 : Représentation schématique du balayage de potentiel en fonction du temps</i>	51

<i>Figure 3.3. Allure générale d'une courbe de voltammétrie cyclique et ces grandeurs caractéristiques</i> .....	52
<i>Figure 3.4 Représentation schématique du balayage de potentiel en fonction du temps et grandeurs caractéristiques</i> .....	53
<i>Figure 3.5. Schéma théorique de la courbe courant-temps</i> .....	54
<i>Figure 3.6. Deux configurations les plus répandues pour les capteurs SAW (a) résonateur bi-port (b) ligne à retard</i> .....	55
<i>Figure 3.7. (a) Représentation schématique d'un capteur à ondes acoustiques de surface (de type ligne à retard). La périodicité <math>\lambda</math> des peignes et la distance centre à centre <math>d</math> sont respectivement égales à <math>40 \mu\text{m}</math> et <math>9,2 \text{ mm}</math> ; (b) photographie d'une puce avec deux capteurs ; (c) base du support mécanique avec emplacement du capteur ; (d) système d'intégration complet du capteur dans un boîtier métallique avec un circuit imprimé doté de pointes de contact pour déport des entrées et sorties des deux voies de chaque capteur</i> .....	57
<i>Figure 3.9. a) Photo de la cellule de mesure placée dans un boîtier métallique, b) Photo de l'ensemble cellule de mesure, boîtier et pompe péristaltique</i> .....	59
<i>Figure 3.10. Modes de fonctionnement d'un microscope à force atomique (1) mode contact, (2) mode non-contact et (3) mode contact intermittent</i> .....	60
<i>Figure 3.11. Illustration du principe de la loi de Beer-Lambert</i> .....	62
<i>Figure 3.12. Schéma de principe de l'ATR</i> .....	63
<i>Figure 3. 13. Nettoyage des sonde SAW avant la fonctionnalisation</i> .....	63
<i>Figure 4.1. Courbes de chronoampérométrie (CA) relatives à la formation des films de L-Cys-PPy-IIP et AA-PPy-IIP, dans une solution <math>\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4</math> 0,1 M contenant 10-2M de pyrrole et 10-3M de L-Cys ou AA, Potentiel imposé <math>E=0,9 \text{ V} / \text{ECS}</math></i> .....	68
<i>Figure 4.2. A) Histogrammes de variations de l'intensité du pic d'oxydation du plomb en fonction de la durée d'immersion dans l'EDTA. B) SWV du IIP avant et après extraction des ions plomb</i> .....	70
<i>Figure 4.3. Variations de phases normalisées (<math>\Delta\Phi/\square\text{max}</math>) pour AA-PPy-IIP après l'injection d'une solution aqueuse d'ions plomb avec une concentration de (a) 10-10 M (b) 10-3 M</i> .....	72
<i>Figure 4.4. Variations de phases normalisées (<math>\Delta\Phi/\square\text{max}</math>) pour L-Cys-PPy-IIP après l'injection d'une solution aqueuse d'ions plomb avec une concentration de : (a) 10-10 M (b) 10-3 M</i> .....	73
<i>Figure 4.5 Images AFM relatives à L-Cys-PPy-IIP (a , b) et AA-PPy-IIP (c , d) avec deux magnitudes : <math>2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}</math> (a , c) et <math>500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}</math> (b , d)</i> .....	75

<i>Figure 4.6. Variations de phases (<math>\Delta\Phi</math>) [°] en fonction des concentrations cumulatives de Pb(II) [M] pour (a) L-Cys-PPy-IIP (b) AA-PPy-IIP</i> .....	77
<i>Figure 4.7. Pourcentage de variation de phase en fonction d'analyte :</i> <i>[Pb<sup>2+</sup>] = 10-11 M ; [Hg<sup>2+</sup>] = [Cd<sup>2+</sup>] = [Cu<sup>2+</sup>] = [Zn<sup>2+</sup>] = [Ni<sup>2+</sup>] = 10-10 M</i> .....	82
<i>Figure 4.8. Voltammogramme à onde carré de L-Cys-IIP enregistré dans une solution tampon d'ABS'0.1 M contenant différentes concentrations de Pb(II). Duration :0.02s, amplitude : 2mV, Pulse :50 mV</i> .....	83
<i>Figure 4.9. Variations d'intensité de courant en fonction des concentrations de Pb(II) pour L-Cys-PPy-IIP</i> .....	84
<i>Figure 3. 10. Voltammogramme à ondes carrées d'un échantillon d'eau prélevés dans la rivière de Boussellem et la déconvolution Gaussienne correspondante</i> .....	86
<i>Figure 5.1 : (A) Chronoampérogramme enregistré lors de la formation du polymère à empreintes moléculaires de Bisphénol A (MIP-PPy-MBAm) et (B) Photo de l'électrode après la polymérisation</i> .....	95
<i>Figure 5.2. (a) voltamogramme à vague carré du MIP après l'extraction (b)voltamogrammes cycliques correspondants à l'électrode après le nettoyage, le MIP avant et après l'extraction. Les mesures ont été faites dans une solution contenant du K<sub>4</sub>(Fe[CN]6)/K<sub>3</sub>(Fe[CN]6) 5 mM /H<sub>2</sub>O et du KCl 0.1 M</i> .....	96
<i>Figure 5.3. Spectres FTIR des électrodes nues (noir), revêtues de MIP (rouge) et après extraction de la cible (bleu)</i> .....	97
<i>Figure 5.5. Réponse électrochimique du MIP extrait incubé dans des solutions de concentrations croissantes de BPA. Les meures ont été faites par SWV dans une solution de 0.1 M KCl contenant 5 mM K<sub>4</sub>(Fe[CN]6) / K<sub>3</sub>(Fe[CN]6)</i> .....	99
<i>Figure 5.6. Variations d'intensités du courant en fonction des concentrations de BPA</i> ...	101
<i>Figure 5.7. Structures chimiques du BPA, BiPh, BPS</i> .....	102
<i>Figure. 5.8 : Variations normalisées des pics de courant en fonction de la nature de l'analyte détectée (le BPA est le template, les BPS et BiPh sont des inteférents)</i> .....	102
<i>Figure 5.8. Voltampérogrammes cycliques relatifs à (a) en l'absence de fluméquine et (b) en présence de 10<sup>-3</sup> M de fluméquine dans une solution de ACN/LiClO<sub>4</sub> 0,1 M. La vitesse de balayage est égale à 50 mV/s</i> .....	104
<i>Figure 5.9. Voltampérogrammes cycliques correspondants à l'électro-polymérisation de (A) : pyrrole (10<sup>-2</sup>M) dans une solution de H<sub>2</sub>O/LiClO<sub>4</sub> (0,1M) ;(B) pyrrole (10<sup>-2</sup>M) + AgNO<sub>3</sub> à différentes concentrations. La vitesse de balayage est de 50 mV/s pour l'ensemble des mesures</i> .....	105

*Figure 5.10. Voltammogrammes cycliques relatifs à la détection de  $10^{-3}$  M de fluméquine par des électrodes de Pt et de Pt-PPy-Ag (avec différentes concentrations d'argent).*

*La détection est faite dans une solution de ACN/LiClO<sub>4</sub> 0,1 M avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.....106*

*Figure 5.11. Voltammogrammes à vagues carrées pour la détection d'une concentration de  $10^{-3}$  M de fluméquine sur les électrodes de Pt et de Pt-PPy-Ag. Les mesures ont été faites dans une solution de ACN/LiClO<sub>4</sub> 0,1 M. Duration :0.02s, amplitude : 2mV, Pulse :50 mV.....108*

*Figure 5.12. Voltammogrammes à vagues carrées relatifs à l'oxydation de la fluméquine à différentes concentrations sur une électrode de Pt-PPy-Ag ( $10^{-2}$ M) dans une solution de ACN/LiClO<sub>4</sub> 0,1 M. Duration :0.02s, amplitude : 2mV, Pulse :50 mV.....109*

<i>Table 1.1. Toxicité de certains éléments de traces métalliques</i> .....	3
<i>Tableau 1.2 Teneurs maximales en éléments traces métalliques dans l'eau potable selon les préconisations de l'OMS)</i> .....	4
<i>Tableau 1.3. Propriétés physico-chimiques du BPA</i> .....	7
<i>Tableau 2.1. Exemples de monomères fonctionnels fréquemment utilisés</i> .....	30
<i>Tableau 2.2. Exemples de réticulant fréquemment utilisés</i> .....	31
<i>Tableau. 2.3 Avantages et limitations des MIPs</i> .....	33
<i>Table 3.1. Propriétés de quelques matériaux piézoélectriques</i> .....	55
<i>Table 3.2. Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH</i> .....	61
<i>Table 3.3. Les produits chimiques utilisés dans cette thèse</i> .....	64
<i>Tableau 4.1. Paramètres statistiques des deux capteurs L-Cys-PPy et AA-PPy</i> .....	75
<i>Tableau 4.2. Valeurs de sensibilité et limites de détections des capteurs conçus</i> .....	78
<i>Table 4.3. Quelques limites de détections des ions Pb(II) rapportées dans la littérature pour différents types de récepteurs et transducteurs</i> .....	79
<i>Tableau 4.4. Valeurs des constantes de dissociations avec le coefficient de Hill</i> .....	81
<i>Table 5.1. Quelques limites de détections pour le Bisphénol A rapportées dans la littérature pour différents types de récepteurs et transducteurs</i> .....	100

# Introduction générale

Une eau potable non contaminée est un des enjeux majeurs du XXI<sup>e</sup> siècle. Les réglementations mondiales conçues par Les Nations Unies (ONU) et l'Organisation mondiale de la santé (OMS) ont reconnu le droit humain à une eau corporelle sûre, non-coupée, sûre et suffisante et à une eau à faible coût pour un usage non public et domestique. Selon les rapports de l'OMS [1], 844 millions d'humains n'ont pas de fournisseur d'eau potable, dont 159 millions personnes dépendant des eaux de surface. Une eau impure peut mettre la vie humaine en danger. Elle peut causer diverses maladies, dont la diarrhée, le choléra, la dysenterie, la typhoïde et la polio. Le développement des techniques et procédés de détection des différents polluants dans l'eau est devenu donc un sujet critique aussi bien pour les chercheurs que les politiciens. Actuellement, ce sont les techniques analytiques qui sont utilisées pour analyser la qualité de l'eau. Certes ces techniques sont performantes et très sensibles, mais elles nécessitent le prélèvement de grands volumes d'eau, leur filtration et surtout du personnel qualifié pour faire les mesures de routine. Cette thèse a pour objectif de développer des sondes pour la détection de potentiels polluants émergents qui pourraient se trouver dans l'eau. Nous avons fait le choix d'utiliser deux techniques de transduction complémentaires, l'électrochimie et la gravimétrie pour la détection d'éléments traces métalliques et de polluants organiques. La fonctionnalisation de ces sondes est l'élément clé qui permettra une détection rapide et sélective des éléments d'intérêt. Récemment, la technologie d'impression moléculaire est devenu un « outil important ». Elle consiste à « mouler » l'empreinte de molécules chimiques cibles, plus fréquemment appelées template, (e.g., molécules, ions, atomes, micro-organismes ou complexes) dans un réseau polymère organique tridimensionnel et à considérer cette empreinte comme le « mime » d'une interaction template-substrat. Un polymère à

empreinte moléculaire (ou MIP pour Molecularly Imprinted Polymer) à empreintes ioniques (IIP pour Ionic Imprinted Polymer) peut être synthétisé par copolymérisation ou co-condensation d'un agent réticulant approprié, d'un monomère fonctionnel, et une cible. Des sites de reconnaissances sont alors créés au sein de la matrice polymérique. Ils sont complémentaires en taille, forme et groupes fonctionnels aux templates.

Les polymères à empreintes moléculaires (MIPs) ont les propriétés fascinantes, y compris la stabilité physique et chimique, le faible coût et la reproductibilité [2-4]. Toutes ces propriétés attrayantes font que les MIPs reçoivent de nombreuses attentions, et sont donc considérés comme des candidats prometteurs pour mimer les anticorps, enzymes, métaux ou récepteurs naturels comme éléments de reconnaissance.

De nombreuses recherches et revues critiques sur les MIPs sont rapportés par la communauté scientifique, reflètent leur grand intérêt et présagent un développement rapide et un élargissement des domaines d'utilisation de cette technique [5-6].

Ce manuscrit est subdivisé comme suit :

Le chapitre I présente une étude bibliographique sur des éléments polluants, qui se trouvent dans les eaux de rivières et de mers, et montrent leurs impacts sur la santé humaine.

Le chapitre II présente des généralités sur les capteurs chimiques, les principaux modes de transduction et les techniques de fonctionnalisation de surfaces des capteurs.

Le troisième chapitre présente les différentes techniques de fabrication des capteurs et de caractérisation électrochimiques utilisées dans cette thèse.

Le quatrième et cinquième chapitre présentent les principaux résultats trouvés dans le cadre de cette thèse. Une conclusion générale, résumant l'ensemble des principaux résultats obtenus, et des perspectives clôtureront ce manuscrit de thèse.

## Références

- [1] Islam, M. M., Arefin, M. S., Khatun, S., Mokarrama, M. J., & Mahi, A. M. (2020, May). Developing an IoT Based Water Pollution Monitoring System. In International Conference on Image Processing and Capsule Networks (pp. 561-573). Springer, Cham.
- [2] Chen, L., Wang, X., Lu, W., Wu, X., & Li, J. (2016). Molecular imprinting: perspectives and applications. *Chemical Society Reviews*, 45(8), 2137-2211.
- [3] Pan, J., Chen, W., Ma, Y., & Pan, G. (2018). Molecularly imprinted polymers as receptor mimics for selective cell recognition. *Chemical Society Reviews*, 47(15), 5574-5587.
- [4] BelBruno, J. J. (2018). Molecularly imprinted polymers. *Chemical reviews*, 119(1), 94-119.
- [5] Xiao, D., Jiang, Y., & Bi, Y. (2018). Molecularly imprinted polymers for the detection of illegal drugs and additives: a review. *Microchimica Acta*, 185(4), 247.
- [6] Boitard, C., Bée, A., Ménager, C., & Griffete, N. (2018). Magnetic protein imprinted polymers: a review. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(11), 1563-1580.

# Chapitre I. Eléments traces métalliques et polluants organiques

## 1. Introduction

Ce premier chapitre est dédié à la présentation de l'état de l'art sur les polluants émergents, à savoir : les éléments traces métalliques et deux autres polluants organiques : le Bisphénol A (BPA) et la fluméquine (Flu). Nous présenterons dans ce chapitre, aussi bien leurs propriétés et leurs toxicités, que la réglementation et technique de détections.

## 2. Eléments traces métalliques

Les éléments traces métalliques ( $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $As^{2+}$  et  $Se^{2+}$ ) sont généralement définis comme étant des métaux lourds. Cependant, la classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement "lourds" (exemple du zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui est un métalloïde, c'est-à-dire un élément chimique semi-métallique dont les propriétés physiques et chimiques sont intermédiaires entre celles d'un métal et d'un non-métal.). Le terme générique d'élément trace métallique (ETM), qui désigne donc indistinctement des métaux et métalloïdes réputés toxiques, est donc préférable à celui de métaux lourds [1]. Sur la Figure 1 sont représentés les éléments traces métalliques dans le tableau périodique et les pourcentages des polluants dans l'environnement.

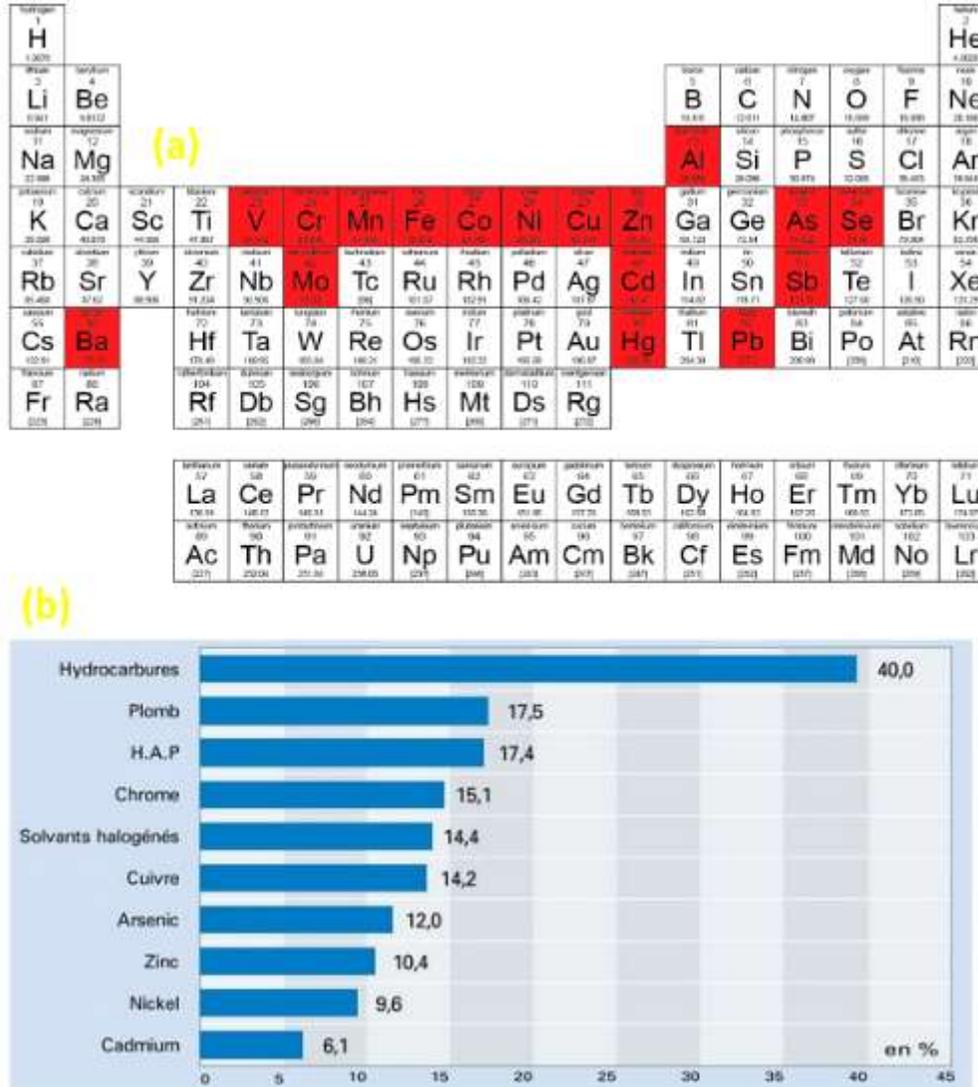


Figure 1. 1. (a) Emplacement des éléments traces métalliques dans le tableau périodique (b) pourcentages des polluants dans l'environnement [2].

## 2.1. Toxicités et législations

Le tableau 1.1 regroupe les effets majeurs sur la santé mis en évidence pour quelques éléments traces métalliques (ETM) et leur organe ciblé

**Table 1.1.** Toxicité de certains éléments traces métalliques [3].

Elément trace métallique	Organes et systèmes cibles	Symptômes	Référence
<b>Plomb (Pb)</b>	Systèmes d'hématopoïétique, nerveux, rénal et gastro-intestinale.	Anémie, encéphalopathie (principalement chez les enfants), neuropathie périphérique (principalement dans les adultes), dommages tubulaires dans l'intoxication aiguë.	[4]
<b>Mercure (Hg)</b>	Système nerveux central, système nerveux périphérique et rénal.	Protéinurie, neuropathie périphérique, éréthisme, et tremblement, stomatite, gastroentérite, urticaire, protéinurie, nécrose tubulaire, perte auditive et visuelle.	[5]
<b>Cadmium (Cd)</b>	Foie, rein et poumon	Néphropathie chronique caractérisée par la nécrose et le protéinurie tubulaires proximaux, cancer de poumon	[6]
<b>Chrome (Cr)</b>	Système respiratoire et digestif, cavité buccale	Cancer de poumon, stomatite, gingivites, perforation de septum nasal, ulcères de peau	[7]
<b>Arsenic (As)</b>	Systèmes de peau, respiratoire, gastro-intestinal, cardiovasculaire et nerveux.	Vomissement projectif, diarrhée prodigue et hématurie (empoisonnement aigu d'As), conjonctivite, cancer de peau, hépatomégalie et splénomégalie (exposition à long terme à As)	[8]

Signalons à ce niveau que l'exposition même à de faibles concentrations de ces EMTs peut engendrer des graves conséquences aussi bien pour l'environnement que pour la santé humaine.

L'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS) a établi donc une directive définissant, entre autres les seuils à ne pas dépasser pour les eaux potables [9]. Les teneurs maximales en ETM dans l'eau potable sont regroupées dans le tableau 1.2.

**Tableau 1.2** Teneurs maximales en éléments traces métalliques dans l'eau potable selon les préconisations de l'OMS)

Eléments traces métalliques	Recommandation OMS
<b>Pb</b>	10 µg/l
<b>Hg</b>	6µg/l
<b>Cd</b>	3 µg/l
<b>Cr</b>	50 µg/l
<b>As</b>	10 µg/l

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons uniquement au plomb.

## 2.2. Plomb (Pb)

Le plomb est un métal gris bleuâtre, de numéro atomique 82. Il fait partie du groupe 14 (ou IVa) du tableau périodique des éléments. Sa structure cristalline est cubique centrée ( $a = 4.939 \text{ \AA}$ ). Il a une densité de 11.34, il est ductile, mou, il fond à 327.46 °C et sa température d'ébullition avoisine les 1726.39 °C, le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble protège le métal, ses composés sont susceptibles de prendre les valences +2, +3 et +4 [10].

Le plomb (Pb) est considéré comme étant un des éléments les plus dangereux pour la santé humaine, même à de très faible dose, et ce en raison de sa toxicité élevée pour les systèmes immunitaires et nerveux [11]. Le plomb peut en effet être facilement absorbé et se diffuser dans l'organisme, pour atteindre le cerveau, le foie, les reins et les os, où il y est généralement stocké.

### 2.3. Moyens de détection de Plomb (Pb)

Plusieurs techniques analytiques d'une sensibilité élevée sont généralement utilisées pour la détection des éléments traces métalliques. Citons à titre d'exemple, la spectroscopie d'absorption atomique et/ou électrochimique (*flameatomic absorption spectrometry* / ou *electrothermalatomic absorption spectrometry*) [12-14], la spectrométrie de Raman [15], l'extraction liquide-liquide [16-17], la micro-extraction sur une goutte (*single drop microextraction*) [18-20] spectrométrie d'absorption atomique séquentielle à plusieurs éléments (*sequential multi-element flameatomic absorption spectrometry*) [21], la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (*inductively coupled plasma mass spectrometry*) [22], la spectrométrie d'absorption atomique à génération d'hydrures (*hydride generation atomic absorption spectrometry*) [23].

Malgré leur sensibilité, sélectivité et précision élevées, la plupart de ces méthodes coûtent chères, et exigent des volumes d'échantillons importants sans oublier le recours à plusieurs étapes de filtration. Les chercheurs se sont donc orientés vers le développement dispositifs fonctionnalisés avec des monocouches organiques et inorganiques faciles à synthétiser pour la détection des EMTs. Dans le cas du plomb, il s'agit principalement de sonde ADN [24], de complexes organiques [25-26], de Nafion [27], de Zeolites [28], d'oxydes mixtes de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [29], les anthracènes [30], ou encore de polymères à empreintes ioniques [31].

### 3. Polluants organiques

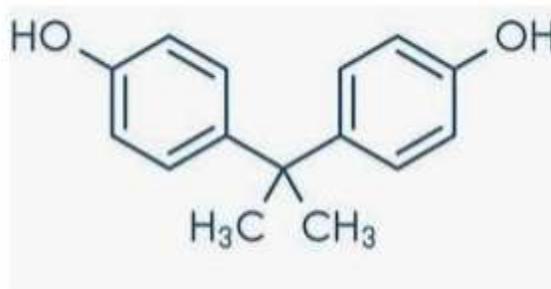
Les polluants organiques sont des molécules chimiques issues des activités humaines et qui ont un effet nocif aussi bien sur la santé humaine que sur l'environnement. Parmi les plus connues, on peut citer les pesticides, les dérivés du benzène ou encore les hydrocarbures et les dioxines. Côté environnemental, ces polluants contaminent aussi bien les milieux naturels par voie aquatique (eaux de ruissellement, eaux usées, etc.) qu'atmosphérique (fumée industrielle, gaz d'échappement des voitures, etc.).

Deux polluants organiques ont été étudiés dans le cadre de ce travail de thèse : le bisphénol A et la fluméquine.

#### 3.1. Bisphénol A (BPA)

##### 3.1.1. Généralités sur le BPA

Le Bisphénol A (BPA), ou le propane 2.2-bis (4hydroxyphenyl), dont la structure chimique est présentée dans figure 1.2, a une formule brute de  $C_{15}H_{16}O_2$



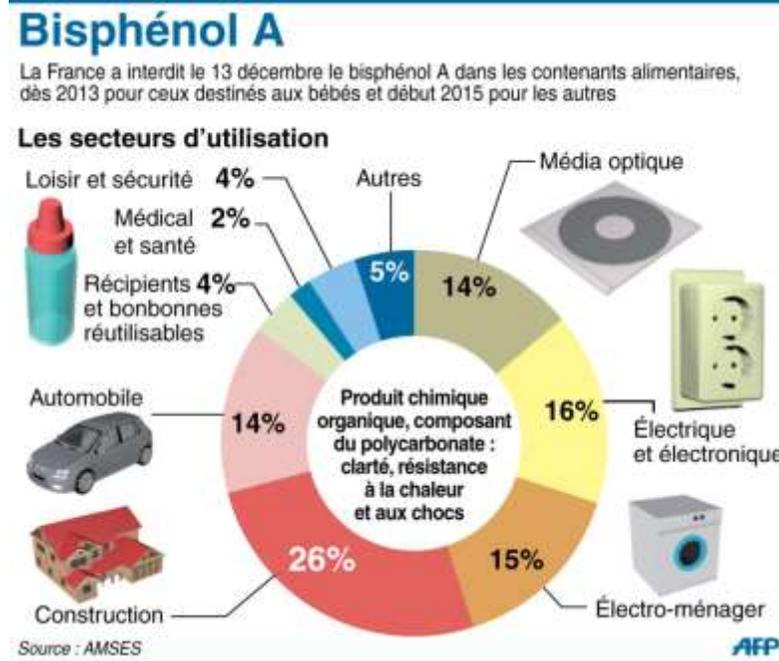
**Figure 1.2.** Structure chimique du Bisphénol A (BPA)

Son poids moléculaire est de 228.28 g/mol. Le (BPA) est une molécule lipophile, comme le montre son coefficient de partage entre l'octanol et l'eau (log Kow) qui compris entre 2.2 et 4.16. Les propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau 1.3.

**Tableau 1.3.** Propriétés physico-chimiques du BPA

Propriété	
Masse molaire	228.28 g/mol
Solubilité dans l'eau	120-300 mg/l (à pH 7)
Coefficient de partage octanol/eau	3.4 (2.20-4.16)
Constante d'ionisation (pKa)	9.73 (9.6-10.2)

Le BPA est l'un des produits industriels les plus utilisés dans le monde, avec une production mondiale qui était de 3.8 millions de tonnes par an en 2006, dont 700 000 tonnes dans l'Union Européenne [32]. De nombreuses utilisations du BPA dans les produits de consommation de la vie quotidienne ont été décrites majoritairement sous la forme de polycarbonates, de résines époxy-phénoliques et de dérivés à base de BPA[32].



**Figure 1.3.** Répartition des différentes applications du BPA [33]

Des études récentes ont montré que le BPA peut être à l'origine de cancers et de diabètes [34] et qu'il s'agit surtout d'un perturbateur endocrinien émergent [35]. Ceci est dû au fait que le BPA peut migrer vers la nourriture et l'eau potable à partir des récipients d'entreposage en plastique, des canettes, et des bouteilles d'eau en plastique. Le (BPA) est aussi écotoxique au-delà de certaines doses, comme l'ont montré les études qui ont porté sur les effets du BPA sur divers taxons aquatiques (poissons et mollusques) et terrestres (reptiles, crustacés, insectes, vers de terre, oiseaux et plantes) [36]

### 3.1.2. Méthodes de détection du BPA

Le BPA peut être détecté directement via les méthodes analytiques usuelles (chromatographie liquide ou gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, électrophorèse capillaire...). L'électrophorèse capillaire [37], la HPLC [38], la spectro-fluorimétrie [39], la chromatographie en phase gazeuse [40], l'essai immuno-absorption enzymatique

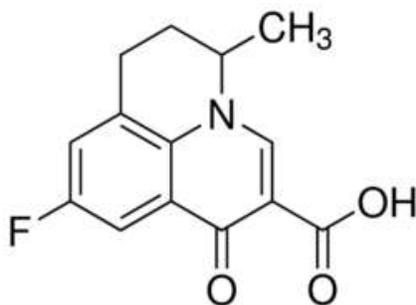
(*ELISA : enzyme-linked immuno sorbent assays*), [41] et la chimiluminescence d'injection d'écoulement [42].

Toutefois, les échantillons subissent généralement auparavant des étapes de prétraitement à travers les techniques d'extraction en phase liquide (*LLE : Liquid-Liquid Extraction*), extraction en phase solide (*SPE : Solid Phase extraction*) et micro-extraction [43]. Toutes ces méthodes peuvent présenter des avantages et des inconvénients comme avoir recours aux étapes de lavages supplémentaires dans le cas des matrices très complexes. Les méthodes d'extraction du BPA, bien que pouvant être des opérations simples, présentent toutefois un certain nombre d'inconvénients car elles prennent du temps, peuvent nécessiter des quantités importantes de solvant (pour la LLE), ou être parfois coûteuse comme la SPE [43].

### 3.2. Fluméquine (Flu)

#### 3.2.1. Généralités sur la fluméquine.

La fluméquine est un antibiotique de synthèse de la famille des quinolones. Sa formule chimique est présentée dans la Figure 1.4.



**Figure 1.4** Structure chimique de la fluméquine (Flu)

La fluméquine se présente sous la forme de poudres cristallines blanches. Sous leur forme non ionisée, la fluméquine (Flu) est insoluble dans les solutions aqueuses mais soluble dans les solvants organiques. Sous leur forme ionisée, elle est, par contre, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et très peu soluble dans les solvants apolaires.

La fluméquine possède une fonction acide carboxylique dont le pKa est égal à 7,7, comme rapporté par Prescott et al [44]. Sa fonction acide a des conséquences très importantes, à la fois galéniques, pharmacocinétiques et toxicologiques. Puis qu'elle permet notamment la préparation de sels de sodium facilement dissociables, donc hydrosolubles.

La Fluméquine (Flu) est un antibiotique de la famille fluoroquinolone habituellement utilisé en aquaculture intensive [45-46]. Sa demi vie est de l'ordre de 150 jours dans les surfaces superficielles. La fluméquine a été trouvée dans l'eau usagée d'une station intensive d'aquaculture, après un traitement oral de cinq jours, un taux de  $3 \cdot 10^{-4}$  M.

En raison de leur utilisation étendue, les résidus des fluoroquinolones peuvent rester non seulement dans des tissus de poissons, mais également dans l'eau basse. Néanmoins, il y a un manque de législation concernant des niveaux de tolérance de cette drogue vétérinaire dans les eaux normales [47].

### *3.2.2. Moyens de détection de la fluméquine (Flu)*

Les techniques chromatographiques telles HPLC [48] ou récemment l'électrochromatographie capillaire [49] sont généralement employés pour le dosage des

fluoroquinolones dans des matrices aussi variées que le lait, les œufs, le beurre et les muscles des poissons. Certaines études ont rapporté l'utilisation combinée de la HPLC avec la détection optique, telle que la fluorescence [50] ou d'UV [51]. Malgré leur grand intérêt, les techniques chromatographiques présentent certaines limitations, telle qu'un coût élevé, et d'autres problèmes inhérents à la méthode, tels que la composition de la matrice et le débit des solvants.

La littérature a aussi rapporté l'utilisation de dispositifs ELISA (pour *enzyme-linked immuno sorbent assays*) [52-53] et d'un capteur gravimétrique à onde acoustiques de surface, fonctionnalisé avec un polymère à empreintes moléculaires [54] pour la détection sélective de la fluméquine en milieu aqueux.

#### **4. Conclusion**

Cette étude bibliographique a permis de présenter les différents polluants objets de ce travail de thèse. Ont été ainsi introduites, leurs propriétés physicochimiques, leurs toxicités et les techniques permettant leurs détections.

## Références

- [1] Burnol, A. Duro, L. Grive, M. (2006) Element métallique trace-Guide méthodologie. Ineris.
- [2] <https://www.alcor-contrôles.fr/environnements-polluants-sites-sols-pollues/>
- [3] He, B., Yun, Z., Shi, J., & Jiang, G. (2013). Research progress of heavy metal pollution in China: sources, analytical methods, status, and toxicity. *Chinese Science Bulletin*, 58(2), 134-140.
- [4] Gerber, G. B., Leonard, A., & Jacquet, P. (1980). Toxicity, mutagenicity and teratogenicity of lead. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 76(2), 115-141.
- [5] Clarkson, T. W., Magos, L., & Myers, G. J. (2003). The toxicology of mercury—current exposures and clinical manifestations. *New England Journal of Medicine*, 349(18), 1731-1737.
- [6] Waalkes, M. P. (2003). Cadmium carcinogenesis. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533(1-2), 107-120.
- [7] Cohen, M. D., Kargacin, B., Klein, C. B., & Costa, M. (1993). Mechanisms of chromium carcinogenicity and toxicity. *Critical reviews in toxicology*, 23(3), 255-281.
- [8] Jain, C. K., & Ali, I. (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water research*, 34(17), 4304-4312.
- [9] <https://www.lenntech.fr/applications/potable/normes/normes-oms-eau-potable.htm>
- [10] FOUDIA, M. (2011). Contribution à l'étude du rôle de l'eau de structure dans le mécanisme de formation de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (Doctoral dissertation, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas).
- [11] Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin*, 68(1), 167-182.
- [12] Bagheri, H., Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., & Khoshshafar, H. (2012). Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 97, 87-95.
- [13] Silva, E. L., & dos Santos Roldan, P. (2009). Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 142-147.
- [14] Chen, J., & Teo, K. C. (2001). Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Analytica Chimica Acta*, 450(1-2), 215-222.
- [15] Ghaedi, M., Ahmadi, F., & Shokrollahi, A. (2007). Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of hazardous materials*, 142(1-2), 272-278.

- [16] Naseri, M. T., Hemmatkhah, P., Hosseini, M. R. M., & Assadi, Y. (2008). Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction for determination of lead in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 610(1), 135-141.
- [17] Yadav, A. A., & Khopkar, S. M. (1971). Liquid-liquid extraction of lead (II) with tributyl phosphate. *Talanta*, 18(8), 833-837.
- [18] Jalbani, N., & Soylak, M. (2015). Determination of cadmium and lead in water and food by organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry. *Instrumentation science & technology*, 43(5), 573-587.
- [19] Psillakis, E., & Kalogerakis, N. (2002). Developments in single-drop microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(1), 54-64.
- [20] Dadfarnia, S., & Shabani, A. M. H. (2013). Solidified floating organic drop microextraction-electrothermal atomic absorption spectrometry for ultra-trace determination of antimony species in tea, basil and water samples. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 10(2), 289-296.
- [21] Portugal, L. A., Ferreira, H. S., dos Santos, W. N., & Ferreira, S. L. (2007). Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 87(1), 77-80.
- [22] Yourd, E. R., Tyson, J. F., & Koons, R. D. (2001). On-line matrix removal of lead for the determination of trace elements in forensic bullet samples by flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(9), 1731-1745.
- [23] Korkmaz, D. K., Ertaş, N., & Ataman, O. Y. (2002). A novel silica trap for lead determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(3), 571-580.
- [24] Zhou, Y., Tang, L., Zeng, G., Zhang, C., Zhang, Y., & Xie, X. (2016). Current progress in biosensors for heavy metal ions based on DNazymes/DNA molecules functionalized nanostructures: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223, 280-294.
- [25] Fan, L., Chen, J., Zhu, S., Wang, M., & Xu, G. (2009). Determination of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts. *Electrochemistry Communications*, 11(9), 1823-1825.
- [26] Zavarise, F., Merli, D., & Profumo, A. (2010). Determination of Pb<sup>2+</sup> in natural waters with 2-mercaptobenzimidazole-5-sulfonate (MBIS) chemically modified gold electrode. *Analytica Chimica Acta*, 668(2), 177-181.
- [27] Hu, Z., Seliskar, C. J., & Heineman, W. R. (1998). PAN-incorporated Nafion-modified spectroscopic graphite electrodes for voltammetric stripping determination of lead. *Analytica Chimica Acta*, 369(1-2), 93-101.
- [28] Senthilkumar, S., & Saraswathi, R. (2009). Electrochemical sensing of cadmium and lead ions at zeolite-modified electrodes: Optimization and field measurements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141(1), 65-75.

- [29] Ghiaci, M., Rezaei, B., & Kalbasi, R. J. (2007). High selective SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed-oxide modified carbon paste electrode for anodic stripping voltammetric determination of Pb (II). *Talanta*, 73(1), 37-45.
- [30] Attia, G., Rahali, S., Teka, S., Fourati, N., Zerrouki, C., Seydou, M., ... & Majdoub, M. (2018). Anthracene based surface acoustic wave sensors for picomolar detection of lead ions. Correlation between experimental results and DFT calculations. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 276, 349-355.
- [31] Sakhraoui, H. E. E. Y., Mazouz, Z., Attia, G., Fourati, N., Zerrouki, C., Maouche, N., ... & Nessark, B. (2019). Design of L-Cysteine and Acrylic Acid Imprinted Polypyrrole Sensors for Picomolar Detection of Lead Ions in Simple and Real Media. *IEEE Sensors Journal*.
- [32] Collet, S. (2012). Développement d'une approche toxicocinétique/toxicodynamique basée sur des mécanismes physiologiques pour évaluer les effets oestrogéniques du Bisphénol A (Doctoral dissertation).
- [33] [https://www.sciences-et-avenir.fr/sante/bisphenol-a-le-detecter-au-quotidien\\_19315](https://www.sciences-et-avenir.fr/sante/bisphenol-a-le-detecter-au-quotidien_19315)
- [34] Jaffrezic-Renault, N., Kou, J., Tan, D., & Guo, Z. (2020). New trends in the electrochemical detection of endocrine disruptors in complex media. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 1-11.
- [35] <https://www.cancer-environnement.fr/274-Perturbateurs-endocriniens.ce.aspx>
- [36] <https://www.anses.fr/fr/system/files/CHIM-Ra-BisphenolA.pdf>
- [37] [https://www.who.int/mediacentre/news/releases/2013/hormone\\_disrupting\\_20130219/fr/](https://www.who.int/mediacentre/news/releases/2013/hormone_disrupting_20130219/fr/)
- [38] Hu, J. Y., Aizawa, T., & Ookubo, S. (2002). Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity. *Environmental science & technology*, 36(9), 1980-1987.
- [39] Yi, B. R., Jeung, E. B., & Choi, K. C. (2010). 204 Altered gene expression following exposure to bisphenol A in human ovarian cancer cells expressing estrogen receptors by microarray. *Reproduction, Fertility and Development*, 23(1), 201-201.
- [40] R. Steinmetz, N. A. Mitchner, A. Grant, D. L. Allen, R. M. Bigsby, and N. BenJonathan, *Endocrinology*, 139, 2741 (1998).
- [41] Zhang, X., Zhu, D., Huang, C., Sun, Y., & Lee, Y. I. (2015). Sensitive detection of bisphenol A in complex samples by in-column molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with capillary electrophoresis. *Microchemical Journal*, 121, 1-5.
- [42] Inoue, K., Kato, K., Yoshimura, Y., Makino, T., & Nakazawa, H. (2000). Determination of bisphenol A in human serum by high-performance liquid chromatography with multi-electrode electrochemical detection. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 749(1), 17-23.
- [43] adrakian, T., Afkhami, A., Vanaei, E., & Ahmadi, M. (2015). Solid phase extraction and spectrofluorometric determination of leached bisphenol A from some polycarbonate products under simulated use conditions using surface

- molecularly imprinted magnetite nanospheres. *Analytical Methods*, 7(15), 6299-6306.
- [44] Prescott, F., Baggot, D., & Walker, D. (2000). *Antimicrobial therapy in veterinary medicine* third ed.
- [45] Naviner, M., Gordon, L., Giraud, E., Denis, M., Mangion, C., Le Bris, H., & Ganière, J. P. (2011). Antimicrobial resistance of *Aeromonas* spp. isolated from the growth pond to the commercial product in a rainbow trout farm following a flumequine treatment. *Aquaculture*, 315(3-4), 236-241.
- [46] Touraki, M., Niopas, I., Ladoukakis, E., & Karagiannis, V. (2010). Efficacy of flumequine administered by bath or through medicated nauplii of *Artemia franciscana* (L.) in the treatment of vibriosis in sea bass larvae. *Aquaculture*, 306(1-4), 146-152.
- [47] Rusu, A., Hancu, G., & Uivarosi, V. (2015). Fluoroquinolone pollution of food, water and soil, and bacterial resistance. *Environmental chemistry letters*, 13(1), 21-36.
- [48] Sturini, M., Speltini, A., Pretali, L., Fasani, E., & Profumo, A. (2009). Solid-phase extraction and HPLC determination of fluoroquinolones in surface waters. *Journal of separation science*, 32(17), 3020-3028.
- [49] OuYang, X. K., Luo, Y. Y., Wen, Z. S., Wu, W. J., Cao, G. Z., Zhu, X. Y., ... & Dong, J. Y. (2014). Simultaneous determination of flumequine and oxolinic acid residues in aquatic products using pressurized capillary electrochromatography. *Food analytical methods*, 7(9), 1770-1775.
- [50] Lombardo-Agüí, M., García-Campaña, A. M., Cruces-Blanco, C., & Gámiz-Gracia, L. (2015). Determination of quinolones in fish by ultra-high performance liquid chromatography with fluorescence detection using QuEChERS as sample treatment. *Food Control*, 50, 864-868.
- [51] Stoilova, N., Surleva, A., & Stoev, G. (2014). Determination of quinolones in food of animal origin by liquid chromatography coupled with fluorescence and mass spectrometric detection. *Acta Chromatographica*, 26(4), 599-614.
- [52] Shanin, I. A., Thuy, N. T. D., & Eremin, S. A. (2014). Determination of levofloxacin (the Levorotatory Stereoisomer of Ofloxacin) in milk by an indirect enzyme-linked immunosorbent assay. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 69(3), 136-141.
- [53] Tao, X., Chen, M., Jiang, H., Shen, J., Wang, Z., Wang, X., ... & Wen, K. (2013). Chemiluminescence competitive indirect enzyme immunoassay for 20 fluoroquinolone residues in fish and shrimp based on a single-chain variable fragment. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 405(23), 7477-7484.
- [54] Ktari, N., Fourati, N., Zerrouki, C., Ruan, M., Seydou, M., Barbaut, F., ... & Kalfat, R. (2015). Design of a polypyrrole MIP-SAW sensor for selective detection of flumequine in aqueous media. Correlation between experimental results and DFT calculations. *RSC Advances*, 5(108), 88666-88674.

# Chapitre II. Capteurs : Classifications et fabrications

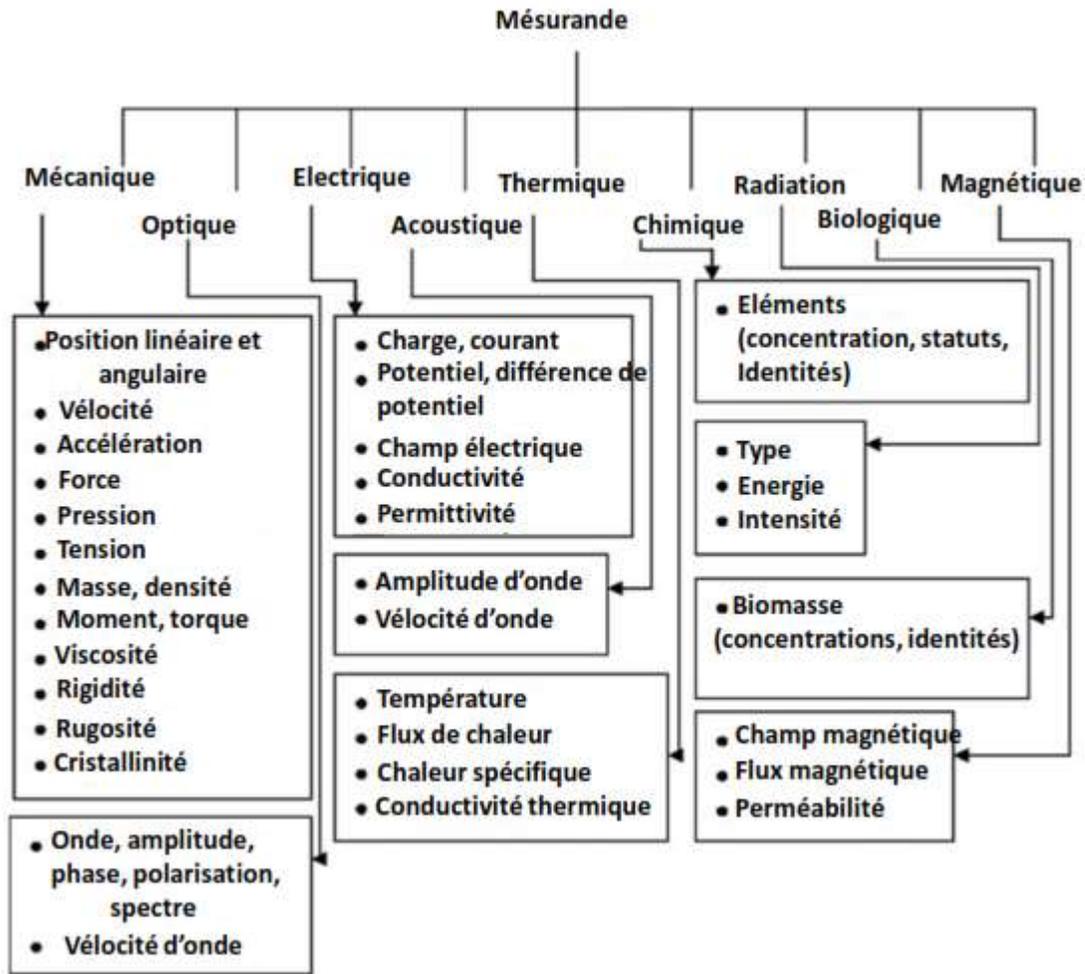
## 1. Introduction

Ce deuxième chapitre est dédié aux capteurs, à la présentation de leurs propriétés métrologiques et leurs modes de transduction. Le bon fonctionnement et la sélectivité d'un capteur sont étroitement liés à la réussite de la technique de fonctionnement. La dernière partie de ce chapitre lui est dédiée.

## 2. Généralité sur les capteurs chimiques

### 2.1. Définition

L'évolution de l'industrie moderne exige une acquisition exacte et rapide de plusieurs variables. Les capteurs sont d'excellents candidats pour à l'ensemble de ces exigences. Ils peuvent être utilisés dans des domaines aussi variés que la mécanique, l'électrique, le thermique.... La figure. 2.1 donne un aperçu sur l'ensemble des domaines et des variables (mesurandes) pouvant être impliqués dans le domaine des capteurs.

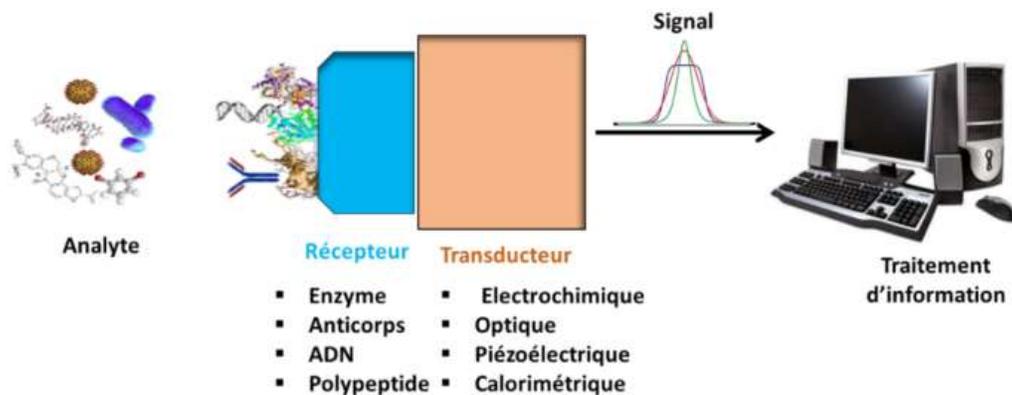


*Figure. 2.1. Domaines et variables en lien avec le domaine des capteurs.*

Seuls les capteurs chimiques seront présentés dans ce chapitre.

Présentons tout d'abord les transducteurs. Un transducteur est un dispositif électronique ou un système analytique capable de transformer une grandeur d'entrée, appelée mesurande, qui peut être physique, chimique, optique, ou biologique, en un signal électrique mesurable (mesurable (charge, tension, fréquence, courant ou impédance)).

Un capteur chimique est un système analytique associant une couche sensible capable de reconnaître sélectivement l'analyte, ou la famille d'analyte, d'intérêt et d'un transducteur capable de traduire cette reconnaissance en un signal électrique mesurable. La figure 2. 2 présente le principe de fonctionnement d'un capteur chimique.



*Figure 2.2. Différentes composantes des capteurs.*

## 2.2. Caractéristiques métrologiques des capteurs

Différentes grandeurs expérimentales sont employées pour évaluer les performances métrologiques des capteurs. Parmi elle, on peut citer :



La stabilité :

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



La sensibilité :

Elle correspond au quotient de l'accroissement du signal de sortie  $\Delta_{Output}$  par l'accroissement correspondant du signal d'entrée  $\Delta_{Input}$ .



La saturation :

La saturation d'un capteur est atteinte lorsque le signal de sortie  $S_{Output}$  ne peut dépasser une valeur maximale  $S_{max}$ , quelle que soit la valeur du signal d'entrée  $S_{Input}$ .



La limite de détection ( $LOD$  pour *limit of detection*) :

Plusieurs termes ont été employés pour définir  $LOD$ . Elle peut, dans certains cas, être prise comme étant la plus basse concentration détectée lors d'une mesure. Elle s'apparente dans ce cas plus à une limite de quantification. Elle peut aussi être définie à partir de la relation.

Elle peut être calculer par la relation suivante :

$$LOD = 3 \frac{Sa}{b} \quad (\text{Eq. 1})$$

$Sa$  et  $b$  étant respectivement l'écart-type sur l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite d'étalonnage. Le facteur multiplicateur 3 correspond à un risque de 0,13 % de conclure à la présence de la substance recherchée alors qu'elle est absente [1].



Répétabilité

La répétabilité correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats de mesure successifs, d'une même grandeur, effectués avec la même méthode, par le même observateur, avec les mêmes instruments de mesure, dans le même laboratoire, et à des intervalles de temps assez courts [2]. Elle peut être limitée par plusieurs facteurs, y compris la stabilité d'un instrument, la perte de la substance mesurée pendant la mesure et la contamination.



### La reproductibilité

La reproductibilité qualifie l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesures d'une même grandeur dans le cas où des mesures individuelles sont effectuées suivant différentes méthodes au moyen de différents instruments de mesure, par différents observateurs, dans différents laboratoires, après des intervalles de temps assez longs par rapport à la durée d'une seule mesure, dans différentes conditions usuelles d'emploi du capteur utilisé [2].

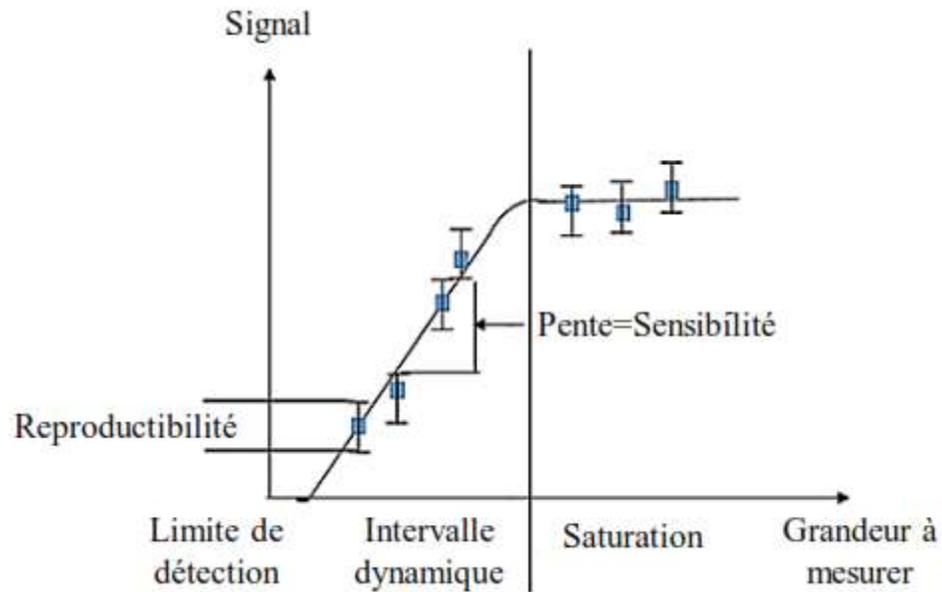


### Sélectivité

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

## 2.3. Courbe d'étalonnage

Un schéma général de la réponse d'un capteur est représenté sur la figure 2.3. L'ajustement de la courbe d'étalonnage permet de déterminer et de comprendre la relation entre le mesurande et la grandeur électrique de sortie [3].



*Figure 2.3. Schéma de réponse d'un capteur.*

#### 2.4. Classification des capteurs chimiques

Les capteurs chimiques peuvent être classés selon leurs systèmes de réceptions et/ou leurs systèmes de transductions comme le montre la figure 2.4.

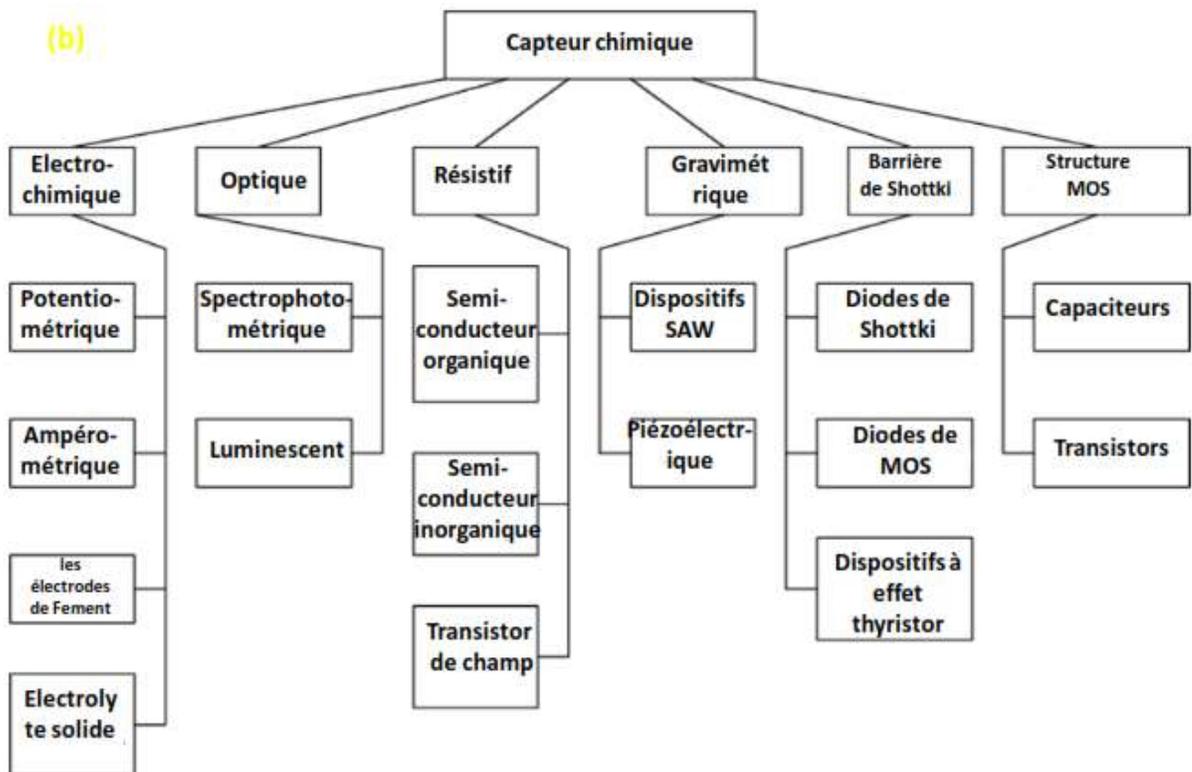
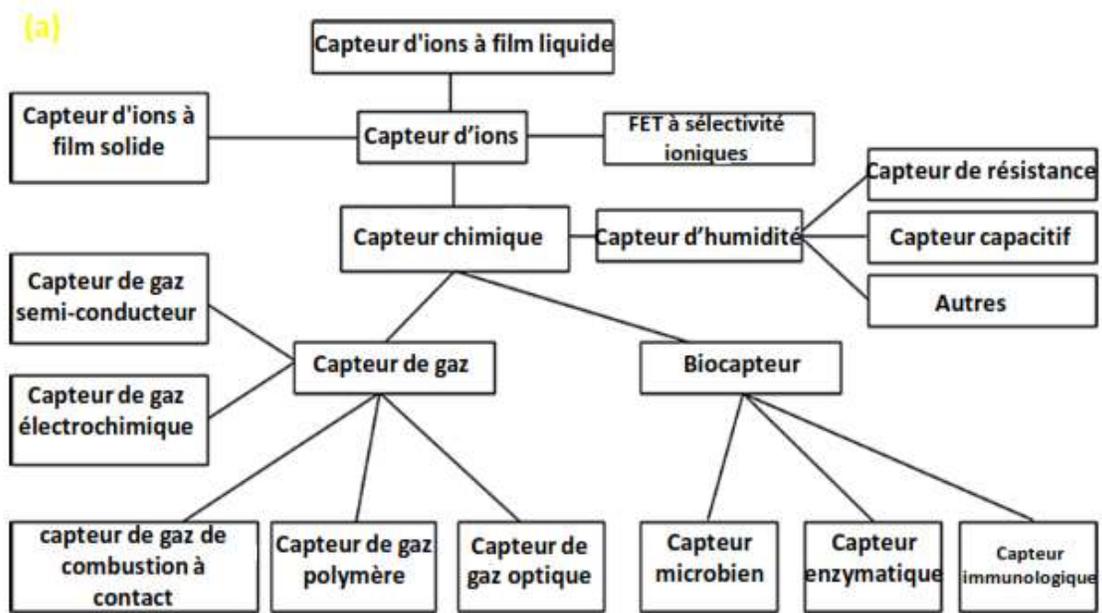
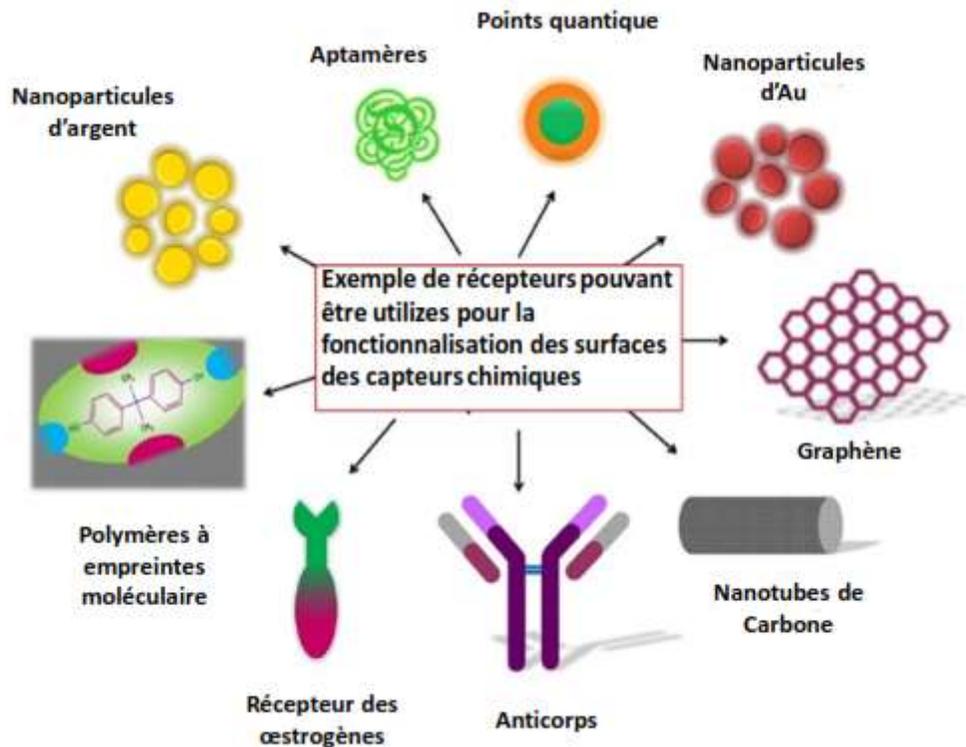


Figure 2.4. Classification des capteurs chimiques selon (a) leurs types [4] et (b) modes de transductions [5]

### 3. Classification selon différents types de récepteurs

Différents types de récepteurs peuvent être utilisés pour fonctionnaliser les surfaces des capteurs chimiques, comme le montre la Figure 2.5.



*Figure. 2.5. Exemples de récepteurs pouvant être utilisées pour la fonctionnalisation des surfaces des capteurs chimiques.*

Nous ne présenterons que quelques-uns parmi eux dans les paragraphes qui suivent, ceux qui sont souvent utilisés pour la détection des polluants environnementaux.

### 3.1. Enzymes

Les enzymes ont été largement utilisées pour le développement de biocapteurs. Ce sont les premiers éléments utilisés pour la fonctionnalisation des biocapteurs, notamment à la suite des travaux de Clark et Lyons [6].

Les enzymes ont été utilisés pour inhiber les ions métalliques. Le principe de détection repose sur l'inactivation de l'activité d'enzymes, généralement glucose oxydase ou uréase [7].

De nombreux biocapteurs ont été par ailleurs utilisés pour la détection des pesticides, notamment les organophosphorés et les carbamates [8]. Le principe est basé sur l'inhibition de l'activité de l'enzyme cholinestérase par ces pesticides

### 3.2. Anticorps

Les anticorps sont des protéines naturelles qui possèdent des propriétés spécifiques de reconnaissance d'antigènes. Les acides aminés, qui se trouvent dans les sites d'interactions, peuvent être changés par mutation sans altérer la structure de l'anticorps. En fait, un grand nombre des sites de fixations peuvent être constitués en changeant la longueur et l'ordre d'acide aminé des boucles.

Les ions métalliques ont une taille trop faible pour induire une réponse immunitaire par des anticorps. Néanmoins, une réponse peut être initiée au moyen de complexes métalliques formés avec des chélatants tels que le glutathion ou l'acide diéthylène-triamine-penta-acétique (DTPA) [9].

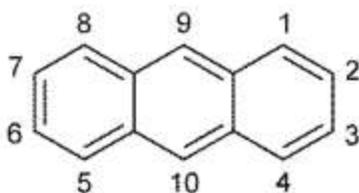
### 3.3. Aptamères

Le mot Aptamère est un terme dérivé du mot latin '*aptus*' qui signifie s'adapter, et du mot grec '*meros*' qui signifie une partie [10]. C'est un acide nucléique monobrin

relativement court (15 à 60 bases) et possédant une excellente spécificité et affinité vis-à-vis de différents types de cibles s: peptides, protéines, ions de trace métalliques. Cette propriété est principalement due à leurs caractéristiques structurales particulières, impliquant des phénomènes de repliements dans l'espace en exposant certains de ces groupements, permettent de générer une plateforme d'interaction spécifique avec la cible [10]. Les aptamères ont été utilisés pour la détection d'ions lourds [11], de pesticides [12] et du bisphénol A [13].

### 3.4. Anthracènes

Les anthracènes se composent de trois cycles aromatiques linéairement fondus et ceci présente un système  $\pi$  conjugué de 14 électrons délocalisés figure 2.6.



*Figure 2.6. Structure d'anthracènes.*

Les anthracènes ont été notamment utilisés pour la détection des ions lourds. Ils présentent en effet de nombreux avantages : une bonne stabilité thermique, le faible coût, et la facilité de mise en œuvre [14].

### 3.5. Polymère à empreintes moléculaires

#### 3.5.1. Généralités

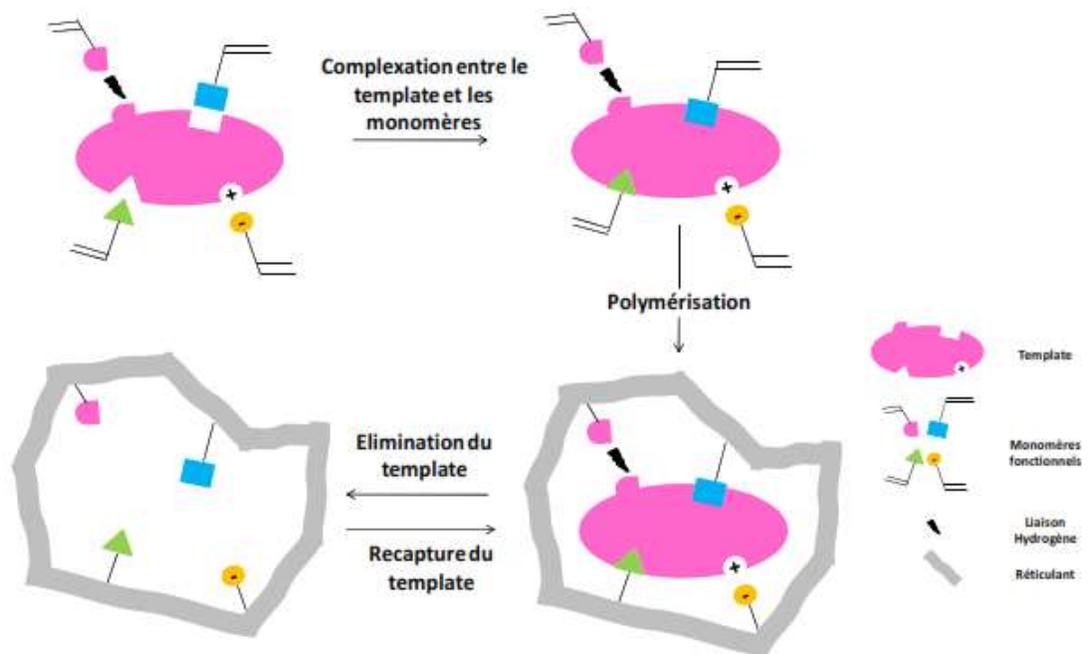
C'est l'approche utilisée dans le cadre des travaux de cette thèse.

##### (i) *Historique et principe*

La reconnaissance moléculaire se rapporte à des interactions spécifiques de type hôte/invité. Les interactions impliquées peuvent être de type ioniques, électrostatiques, des liaisons d'hydrogène, de type Van der Waals, hydrophobes ...etc. Pour visualiser une telle interaction, Fischer proposa en 1890 le modèle de "serrure / clef " pour le cas d'enzyme/substrat [15] il avait comparé le substrat à une 'clé', capable d'interagir avec l'enzyme, assimilée à une 'serrure'. Ce model donc a fait engendrer la stéréo-complimentarité. En 1931, Polyakov mit en évidence pour la première fois, le caractère complexant d'un polymère de silice pour des dérivés benzéniques [16], référencée en tant que « adsorption spécifique ». La méthodologie de synthèse fut ensuite reprise en 1949 par Dickey [17] qui réussit à obtenir un polymère sélectif du méthyle orange. C'est à lui qu'on doit la notation « d'empreinte moléculaire ». Le mode de complexation repose sur la théorie de Pauling de la reconnaissance hautement spécifique des anticorps [18]. En 1972 Wulff [19] et Koltz [20] ont poursuivies les recherches sur les polymères de silice imprimés, cependant, c'est à partir 1990 que la technologie des polymères è empreintes moléculaires a pris l'essor. Ces matériaux sont utilisés dans large gamme d'applications : capteurs [21] catalyseurs [22] instruments de criblage de molécules thérapeutiques [23] phase solide pour l'extraction [24] chromatographie [25] etc.

La synthèse des polymères à empreintes moléculaires (MIPs) (ou ioniques) (IIPs) implique la formation d'un complexe de pré-polymérisation entre les monomère fonctionnels, un agent réticulant et la molécule cible. La formation du complexe de pré-polymérisation est la première étape pour la préparation des MIPs, les monomères peuvent être liés à la molécule cible de deux manières : covalente et non-covalente. S'ensuit après l'étape de polymérisation de ce complexe (par voie électrochimique,

irradiation sous UV ou par ultrasons) qui permet d'emprisonner la molécule cible (*template*) dans la matrice polymérique. Ensuite, et à l'aide d'un éluant/extracteur, la cible est extraite laissant derrière des sites de reconnaissance qui leurs sont complémentaire en taille, forme et fonctionnalités spécifiques, ce qui permettrait par la suite la reconnaissance de l'analyte d'intérêt comme le montre la figure 2.7.



**Figure 2.7.** Synthèse des MIP. [26]

### 3.5.2. Méthodes d'impressions moléculaires

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

*(a) Approche non-covalente*

C'est la méthode la plus fréquemment utilisée pour préparer des MIPs. Dans cette approche, des sites de reconnaissance spécifique sont formés par auto-assemblage entre la molécule cible et le monomère fonctionnel, puis l'ensemble est réticulé par un agent chélatant. Les interactions entre la molécule cible et le monomère réticulant lors de la reconnaissance sont de même type que lors de polymérisation. Cette approche est basée sur des liaisons non covalentes telles que les liaisons hydrogène, ioniques ou interactions dipôle-dipôle.

*(b) Approche covalente*

Contrairement à l'approche non-covalente, la molécule cible dans l'approche covalente est liée de manière covalente, comme l'indique son nom, aux monomères pour former une cible polymérisable. Après copolymérisation avec un monomère réticulant, la molécule imprimée doit être retirée par coupure chimique, le plus souvent par hydrolyse. Cette liaison covalente est capable de se former à nouveau lorsque le polymère est en contact avec la molécule.

Cette technique a cependant quelques inconvénients. En effet, et à cause des liaisons covalentes entre la cible et le monomère réticulant, le nombre des composés qui peuvent servir comme molécule empreinte est limité aux quelques groupements fonctionnels comme les alcools, amines, acides carboxyliques et aldéhydes avec la formation d'esters, amides et base de Schiff. De plus l'hydrolyse de ces liaisons, lors de l'étape d'extraction, se fait en milieu souvent agressif (acide, basique, à reflux...) et

limite donc l'utilisation des MIPs covalents, notamment pour des applications biologiques [27].

### *(c) Approche semi-covalente*

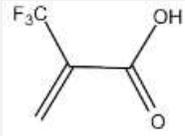
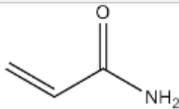
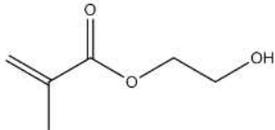
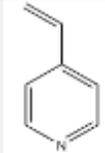
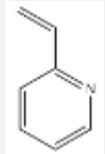
Cette approche est considérée comme intermédiaire entre les des deux précédentes, c.-à-d. la formation du MIP se fait par l'approche covalente et la reconnaissance, se fait, quant à elle, par approche non-covalente. Cette méthode permet à la fois de combiner les avantages des deux méthodes, permettant de créer des cavités spécifiques et homogènes lors de l'étape de polymérisation et de reconnaître de nouveau le template sans les contraintes cinétiques existant parfois en mode covalent.

### **3.5.3. Choix des éléments d'un polymère imprimé**

#### *(a) Monomères fonctionnels*

Les monomères doivent être soigneusement choisis pour former un complexe stable, avec des interactions fortes avec la cible. Les monomères peuvent interagir avec les templates grâce à leurs groupes fonctionnels. A titre d'exemple, les groupements fonctionnels basiques d'un template tendent à interagir avec des monomères portant des groupements acides. Une classification des monomères les plus communs selon leur niveau d'acidité/basicité est illustrée dans le tableau 2.1.

**Tableau 2.1.** Exemples de monomères fonctionnels fréquemment utilisés.

Monomère	Nom	Structure
<b>Aciditique</b>	Acide Méthacrylique (AMA)	
	Acide Trifluorométhylacrylique (ATFMA)	
<b>Neutre</b>	Acrylamide (AM)	
	2-Hydroxyethyl méthacrylate (HEMA)	
<b>Basique</b>	4-Vinylpyridine (4-vp)	
	2-vinylpyridine (2-vp)	

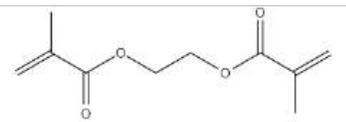
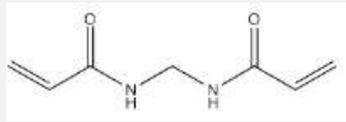
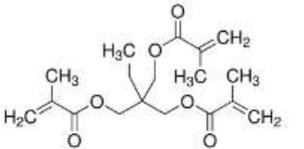
Un paramètre clé pour la réussite de la formation du complexe template-monomère, est lié au rapport entre ces deux entités. Généralement, le monomère fonctionnel doit être en excès par rapport au template pour augmenter le nombre des sites de reconnaissance spécifiques.

**(b) Réticulant**

La densité de réticulant doit être optimisée pour chaque polymère. C'est en effet elle qui conditionne la sélectivité du MIP (ou IIP). Le réticulant peut également influencer les propriétés physico-chimiques d'un MIP (ou un IIP), comme hydrophobicité/hydrophilicité.

Il est certain que les MIPs doivent être plutôt rigides pour préserver la structure de la cavité mais ils doivent conserver cependant, une certaine flexibilité qui facilite l'extraction et l'emprisonnement du template. Le tableau 2.2 présente des exemples de réticulant souvent rapportés dans la littérature.

**Tableau 2.2.** Exemples de réticulant fréquemment utilisés.

Type	Nom	Structure
<b>Bi-fonctionnel</b>	Ethylene glycol diméthacrylate (EDMA)	
	Divinylbenzène (DVB)	
	Méthylène-bis-acrylamide (MbAAM)	
<b>Trifonctionnel</b>	Triméthylolpropanetriméthacrylate (TRIM)	

### *(c) Solvant*

Le solvant doit solubiliser tous les composants dans le mélange de précurseur et être inerte vis-à-vis la polymérisation. Il agit en tant qu'un porogène et a donc un effet considérable sur la morphologie de polymère. La structure poreuse du MIP permet en effet un accès plus facile aux cavités imprimées. Le solvant doit donc faciliter la désorption de l'attache et de la libération de l'analyte. Habituellement, le même solvant est utilisé aussi bien pour la polymérisation que pour les études de reconnaissance.

Il est à noter que certaines polymérisations mènent à l'évaporation du solvant et donc ce dernier n'accomplira pas leur rôle de porogène. Dans ce cas les solvants, dont la pression de vapeur inférieure, peuvent être utilisés.

Les propriétés intrinsèques du solvant gouvernent l'intensité des interactions dans le procédé d'auto-assemblage pendant l'impression. L'utilisation d'un solvant protique polaire peut perturber les interactions non covalentes entre le *template* et le monomère fonctionnel. Il en résulte une distribution aléatoire des monomères dans la matrice polymérique et donc la création d'interactions non-spécifiques.

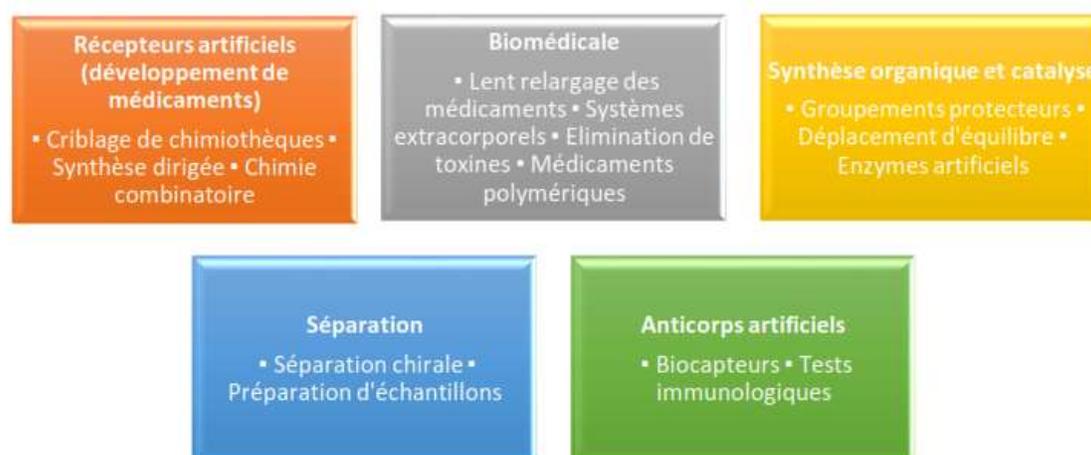
#### **3.5.4. Propriétés et applications des MIPs**

Les polymères à empreintes moléculaires sont stables dans différents milieux (aqueux ou non) et, sont, par conséquent, stables dans le temps. Les avantages et limitations des MIPs sont résumés dans le tableau 2.3 [28].

**Tableau. 2.3** Avantages et limitations des MIPs [28]

Avantages	Inconvénients
Forte affinité et sélectivité	Répartition hétérogène des sites de reconnaissance ( dans l'approche non-covalente notamment)
Stables dans des conditions extrêmes de pH et de températures	Nécessité d'une quantité non-négligeable de cible lors de la préparation
Facilité de préparation, faible cout, temps de préparation court et reproductibilité.	L'affinité dépend fortement du milieu de mesure

Les propriétés des MIPs font qu'ils sont un outil intéressant pour différents domaines d'application tels que la séparation, la purification, les capteurs, la catalyse et jusqu'à l'administration de médicament comme le montre la figure 2.8.


**Figure 2.8.** Domaines d'application des polymères à empreintes moléculaires [29].

#### 4. Méthodes d'élaboration des différents récepteurs

La fonctionnalisation de la surface d'un transducteur joue un rôle clé lors de l'élaboration d'un capteur puisqu'elle impacte directement les performances de ce dernier, à savoir son temps de réponse, sa spécificité, sa sélectivité ou encore sa durée de vie. Le choix de la stratégie de fonctionnalisation dépend de plusieurs paramètres dont le type de transducteur utilisé, la nature de la couche de reconnaissance, les propriétés physico-chimiques de l'analyte et les conditions opératoires dans lesquelles seront faits les tests de suivis et de détections. On distingue plusieurs stratégies de fonctionnalisation :

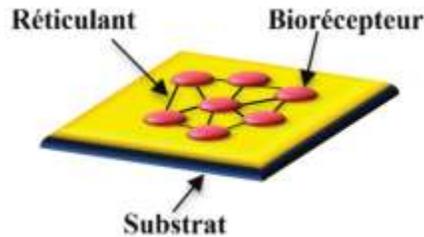
##### 4.1. Adsorption

C'est la stratégie la plus simple à mettre en œuvre. En effet l'adsorption est une caractéristique intrinsèque à certains composés, minéraux ou organiques, leur permettant de se fixer à une surface ou un édifice tridimensionnel. Dans la plupart des cas, il s'agit d'interactions faibles de types de Van der Waals, liaisons hydrogènes ou encore des interactions ioniques. De part sa nature, cette méthode d'immobilisation souffre principalement d'un manque de sélectivité mais aussi d'un manque de stabilité dans le temps à cause de la désorption. Afin d'obtenir une bonne sélectivité vis-à-vis de la molécule adsorbée, il est nécessaire d'intégrer des matériaux dits « actifs » tels que des résines échangeuses d'ions, des argiles, des céramiques, des zéolites etc.

##### 4.2. Réticulation

La réticulation est une stratégie qui implique l'association des différentes unités biocatalytique ou de protéines à un agent réticulant, le plus souvent le glutaraldéhyde ou

le bisacrylamide. Le récepteur est maintenu sur la surface de l'électrode par des liaisons de Van der Waals comme le montre la figure 2.9.

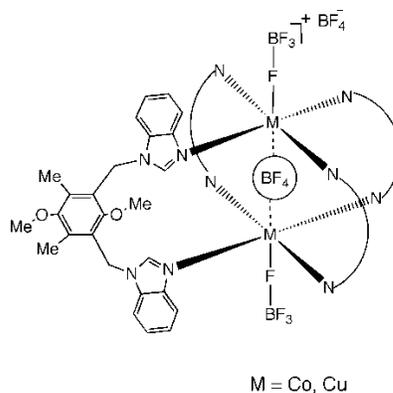


**Figure 2.9.** Fonctionnalisation d'un biorécepteur par la technique de réticulation.

L'avantage majeur de cette technique est la robustesse des liaisons établies. Cependant, il existe des limitations liées à la perte d'activité du ligand en cas de modification chimique de son site actif ou de changement de conformation [30].

### 4.3. Encapsulation

Elle consiste à piéger le *template* au sein d'une structure tridimensionnelle. Il ne faut pas confondre cette technique avec la réticulation décrite précédemment. En effet, le *template* n'est pas lié à sa matrice par des liaisons chimiques, il est simplement piégé mécaniquement à l'intérieur de celle-ci. La taille des mailles de la matrice permet en effet la diffusion du substrat tout en assurant la rétention du *template*. Les matériaux utilisés en tant que matrice peuvent être de différentes natures : polymères, matériaux composites, argile etc. [31-33]. A titre d'illustration, figure 2.10 montre l'encapsulation des cations Co(II) et Cu(II) par les anions de BF<sub>4</sub>

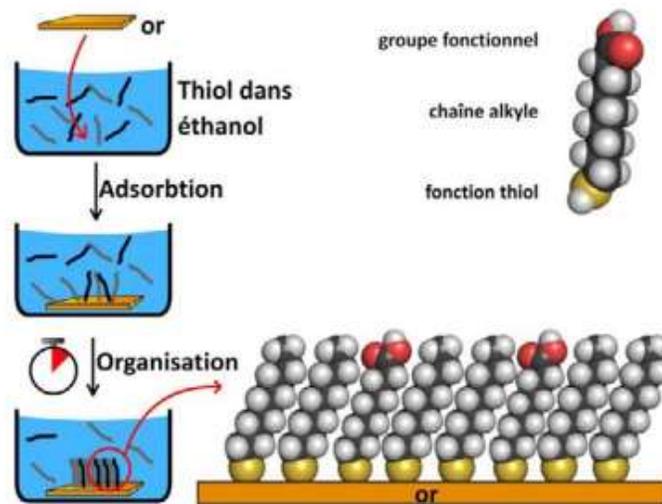


**Figure 2.10.** Encapsulation des cations métalliques Co(II) et Cu(II) par des anions tétrafluoroborate  $BF_4^-$  [33].

#### 4.4. Greffage chimique

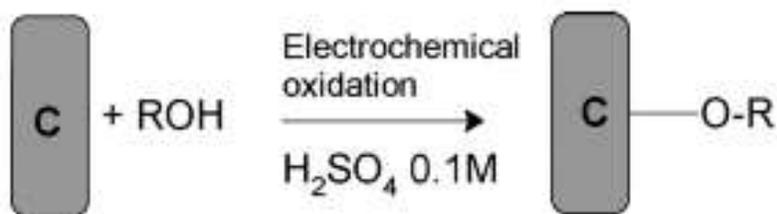
Le greffage chimique (ou l'immobilisation par liaison covalente) est une technique de couplage fondée sur la réaction entre un groupement fonctionnel du *template* (qui n'exclut par son activité catalytique) et des groupements réactifs de la surface du capteur. Plusieurs types de liaisons covalentes peuvent être mis en jeu dans ces réactions. Ils sont généralement appelés aux fonctions thiols (-SH), hydroxydes (-OH), acides carboxyliques (-COOH) ou encore les amines (-NH<sub>2</sub>)

La chimie de l'interface or/thiol est très bien connue et elle est beaucoup plus facile à contrôler que la chimie des organo-silanes. Les thiols sont dissouts dans un solvant pur (en général de l'eau ou de l'éthanol) et appliqués sur la surface d'or préalablement nettoyées. Les thiols forment très facilement des monocouches auto-assemblées (*Self-Assembled Monolayers* ou SAM) [34], cet auto-assemblage dépend fortement de la structure cristalline de la couche de métal sous-jacente comme le montre la figure 2.11.



**Figure 2.11.** Auto-assemblage d'une monocouche de molécule (SAM) possédant une fonction thiol sur une surface d'or [34].

L'électro-greffage, reste cependant l'approche la plus utilisée, fait référence à la réaction électrochimique qui permet aux couches organiques d'être attachées aux substrats conducteurs solides. Ces méthodes sont intéressantes car elles assurent une véritable liaison entre la surface et la couche organique soit par oxydation soit par réduction. L'électro-greffage s'applique à divers types de substrats, dont le carbone, les métaux et leurs oxydes, mais aussi les diélectriques comme les polymères [35].



**Figure 2.12.** Exemple d'oxydation des alcools par électro-greffage [35].

Cette approche est choisie dans les travaux présentés dans cette thèse.

## 5. Classification selon différents types de transducteurs

Une autre classification des capteurs est liée à la nature du transducteur mis en jeu. On distingue quatre grandes catégories à savoir électrochimique, thermométrique, piézoélectrique et optique.

Dans cette partie, nous aborderons, les capteurs à transduction électrochimique et piézoélectrique (précisément gravimétrique) qui ont fait l'objet de ce travail.

### 5.1. Capteurs électrochimiques

Selon leurs principes de fonctionnement, les capteurs électrochimiques peuvent être classés en :

#### (a) Capteurs potentiométriques

Ce type de capteur fait appel à l'équation de Nernst. La détection est basée sur la mesure de la différence du potentiel établi entre une électrode de référence à potentiel constant et une électrode indicatrice sous une intensité de courant nulle.

Soit la demi-réaction suivante :



L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_p = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} * \ln\left(\frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y}\right) \quad (I.2)$$

Avec :  $E_p$  le potentiel du couple redox ;  $E_{ox/red}^0$  le potentiel standard de ce couple ;  $R$  la constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ;  $T$  la température absolue en

Kelvin ;  $n$  le nombre d'électrons transférés ;  $F$  la constante de Faraday ( $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;

$\frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y}$  activité chimique de l'oxydant et celle du réducteur.

Les potentiels mesurés dans ce type des capteurs sont proportionnels à la concentration de l'analyte dans la solution qui est généralement le substrat d'une enzyme, d'une cellule entière, d'un anticorps, ou d'une ADN.

### *(b) Capteurs ampérométrique*

Ces transducteurs mesurent le courant généré par une réaction d'oxydo-réduction entre une électrode de travail et une électrode de référence à un potentiel constant. La valeur de ce courant est proportionnelle à la concentration d'analyte en solution. Ces capteurs présentent une rapidité supérieure et une sensibilité comparable aux capteurs potentiométriques, il n'est donc pas nécessaire d'attendre que l'équilibre thermodynamique soit obtenu et la réponse n'est pas obligatoirement une fonction linéaire de la concentration de l'analyte. Il est à noter que la sélectivité de ces dispositifs est gouvernée par le potentiel redox des espèces électroactives présentes dans le milieu d'analyse. Par conséquent, le courant mesuré par l'instrument peut inclure les contributions de plusieurs espèces chimiques [36].

### *(c) Capteurs conductimétrique*

Le principe d'un capteur conductimétrique est basé sur la mesure de la conductance électrique  $G$  d'un électrolyte, entre deux électrodes inattaquables de même nature et de même surface en leur appliquant une tension ou un courant alternatif, elle a pour expression :

$$G = \gamma * S/l \quad (I.3)$$

Or :  $\gamma$  est la conductivité spécifique de l'électrolyte ( S. cm<sup>-1</sup>) ; le rapport  $S/l$  est dit la constante géométrique de la cellule (cm), elle est généralement représentée par la lettre K, l'étalonnage ou le contrôle de la cellule est effectué en mesurant sa conductance  $G_e$  pour un électrolyte de conductivité  $\gamma_e$  connue.

$$K = G_e/\gamma_e \quad (I.4)$$

Lorsque la constante de conductivité de la cellule  $k$  est connue, la variation de la conductivité  $\gamma$  d'un électrolyte quelconque peut être déterminée en mesurant la conductance G de la cellule immergée dans cet électrolyte.

#### *(d) Capteurs impédimétriques*

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique très sensible aux phénomènes de surface et aux changements de propriétés globales d'un matériau conducteur ou semi-conducteur.

Le principe de ce type de technique repose sur l'application d'un signal d'entrée sinusoïdal de quelques millivolts d'amplitude, entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et la mesure du signal de sortie se faisant à partir du courant généré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Cette variation de potentiel d'entrée s'écrit sous la forme de :

$$E = V_a \sin (\omega t) \quad (I.5)$$

Avec :

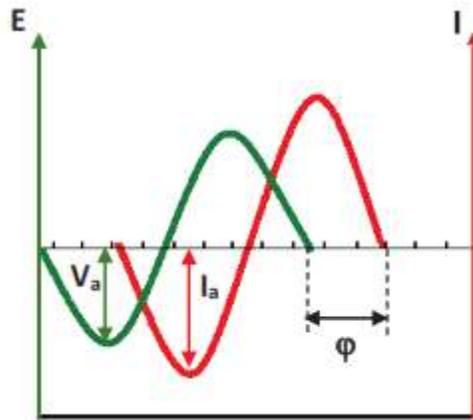
$\omega = 2\pi f$  : la pulsion,  $V_a$  étant l'amplitude.

La réponse sinusoïdale de sortie s'écrit quant à elle sous la forme de :

$$I = I_a \sin (\omega t + \varphi) \quad (\text{I.6})$$

Avec :  $\omega = 2\pi f$  : la pulsation,  $I_a$  l'amplitude, et  $\varphi$  le déphasage.

Une représentation schématique des signaux d'entrée et de sortie est illustrée dans la figure 2.13.



**Figure 2.13.** Déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et le signal de sortie en courant.

On distingue deux types d'impédance pour ces capteurs :

(i) **Impédance capacitive :**

Présente dans le cas d'utilisation d'une couche diélectrique ou si l'électrode de travail se comporte comme un isolant plus ou moins parfait, avec une absence d'un couple redox dans la solution de mesure. Dans une telle situation, le paramètre mesuré est la capacité et les interactions immunes générées provoquent en effet une diminution de la valeur de cette capacité.

(ii) Impédance faradique :

Présente dans le cas où l'électrode de travail est partiellement ou complètement couverte par une couche non isolante, capable d'interagir avec le couple redox présent dans la solution de mesure. Dans ce cas, le paramètre mesuré est la résistance de transfert de charge et les interactions immunes générées causent une augmentation de sa valeur.

*(e) Capteurs voltammétriques*

Les capteurs voltammétriques sont les plus fréquemment utilisées, grâce à leurs simplicité, robustesse et haute sensibilité [37]. Le principe de fonctionnement est basé sur la mesure de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel E entre l'électrode de travail et celle de référence.

Les voltammogrammes  $i=f(E)$  enregistrés sont la somme d'un courant capacitif, qui est dû à la charge de l'électrode, et à un courant faradique, résultant d'un transfert d'électrons entre l'électrode de travail et la solution d'analyte.

Plusieurs techniques de voltammétrie peuvent être utilisées pour étudier la réponse d'un système électrochimique lors d'une polarisation. Les plus utilisées pour détecter et quantifier les molécules/ions sont la voltammétrie cyclique, la voltammétrie différentielle pulsée et la voltammétrie à ondes carrées qui seront détaillés dans le chapitre III.

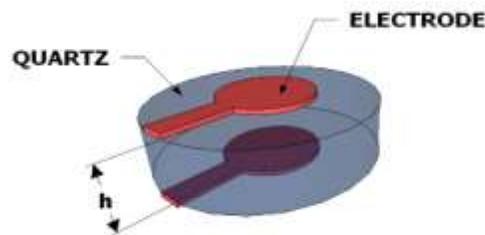
## 5.2. Capteurs piézoélectriques

La découverte de l'effet piézoélectrique par les frères Curie [38] date de 1880. C'est cet effet qui est utilisé pour le design de capteurs piézoélectriques, dont le principe repose sur le fait qu'une prise de masse, liée à la formation de complexes entre la couche de reconnaissance et les analytes ciblés, provoque une variation des propriétés de l'onde acoustique qui se propage le long ou dans le cristal piézoélectrique.

Les capteurs piézoélectriques les plus connus sont :

### (a) Microbalances à quartz

Les microbalances à quartz (*QCM* : *Quartz Cristal Microbalance*) sont des capteurs à ondes de volume. Soumis à l'application d'une tension alternative entre les électrodes d'or déposées sur le cristal de quartz, ce dernier oscille à une fréquence de résonance dépendant des caractéristiques du dispositif, et inversement proportionnelle à l'épaisseur du cristal piézoélectrique. Une représentation schématique d'une QCM est présentée dans la Figure 2.14.



*Figure 2.14. Microbalance à quartz.*

Tout greffage moléculaire à la surface du cristal engendre une augmentation de la masse ( $\Delta m$ ), et donc un changement de la fréquence d'oscillation ( $\Delta f$ ). C'est l'équation de Sauerbrey [39] qui relie ces différents paramètres entre eux :

$$\Delta f = - \frac{2 f_0^2}{A \rho c} \Delta m \quad (I.7)$$

Avec :

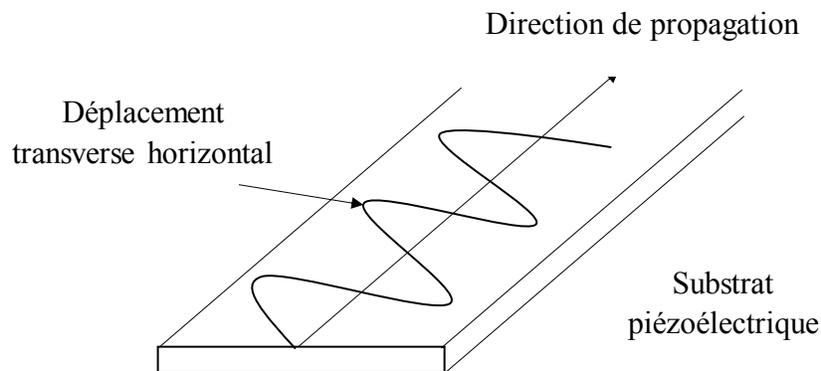
$f_0$  : fréquence de résonance du quartz,  $A$  aire de la surface sensible,  $\rho = 2650 \text{ kg. m}^{-3}$  = masse volumique du quartz et  $c$  : célérité de l'onde dans le quartz.

La sensibilité à l'effet de masse est définie par la relation :

$$S_m^f = \frac{\Delta f}{f_0} \frac{1}{\Delta m}$$

### (b) Capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW)

Les dispositifs SAW (*SAW : Surface Acoustic Waves*) génèrent et détectent des ondes élastiques de surface (figure 2.15) à l'aide de transducteurs interdigités (IDT) déposés sur la surface d'un cristal piézoélectrique.



**Figure 2.15.** Propagation des Ondes transverses horizontales dans un capteur à ondes acoustiques de surface.

Le principe de fonctionnement des capteurs SAW repose sur la mesure des perturbations d'une onde acoustique qui se propage le long d'un substrat piézoélectrique. En effet, les interactions entre une couche de reconnaissance et un analyte, peuvent produire un effet de masse et donc une modification des caractéristiques de propagation de l'onde acoustique.

Ces capteurs sont très sensibles et peuvent fonctionner en milieu liquide grâce à leur polarisation transverse horizontale.

## 6. Conclusion

La première partie de ce chapitre bibliographique a été consacrée à l'introduction des capteurs, de leurs propriétés et de leurs classifications selon la couche de reconnaissance ou selon le type de transducteur. L'accent a été mis sur les polymères à empreintes moléculaires et les transducteurs qui seront utilisés dans la cadre de cette thèse.

## Références

- [1] Shrivastava, A., & Gupta, V. B. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of young scientists*, 2(1), 21.
- [2] Parmantier, Y., & Kraz, F. (2009). Capteurs : définitions, principes de détection. *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle*, (R400).
- [3] Attia, G. (2019). Détection gravimétrique d'ions lourds métalliques par des dérivés de bisphénols. Corrélation entre résultats expérimentaux et modélisation par DFT (Doctoral dissertation, Faculté des sciences de Monastir).
- [4] Wen, W. (2016). Introductory Chapter: What is Chemical Sensor?. In *Progresses in Chemical Sensor*. IntechOpen.

- [5] V. Bychkovsky, M. Lobur, Chemical sensors. Classification, Published 2010, Computer Science 2010 Proceedings of VIth International Conference on Perspective Technologies and Methods in MEMS Design.
- [6] Clark Jr, L. C., & Lyons, C. (1962). Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Annals of the New York Academy of sciences*, 102(1), 29-45.
- [7] Mehta, J., Bhardwaj, S. K., Bhardwaj, N., Paul, A. K., Kumar, P., Kim, K. H., & Deep, A. (2016). Progress in the biosensing techniques for trace-level heavy metals. *Biotechnology advances*, 34(1), 47-60.
- [8] Van Dyk, J. S., & Pletschke, B. (2011). Review on the use of enzymes for the detection of organochlorine, organophosphate and carbamate pesticides in the environment. *Chemosphere*, 82(3), 291-307.
- [9] Sullivan JOUANNEAU, Gérald THOUAND, Biocapteurs pour la surveillance des polluants dans l'environnement, *Techniques de l'Ingénieur*, Réf. : CHV1620 V1, 10 févr. 2019
- [10] Homola, J. (2008). Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chemical reviews*, 108(2), 462-493.
- [11] McConnell, E. M., Nguyen, J., & Li, Y. (2020). Aptamer-Based Biosensors for Environmental Monitoring. *Frontiers in Chemistry*, 8, 434.
- [12] Liu, M., Khan, A., Wang, Z., Liu, Y., Yang, G., Deng, Y., & He, N. (2019). Aptasensors for pesticide detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 130, 174-184.
- [13] Yildirim, N., Long, F., He, M., Shi, H. C., & Gu, A. Z. (2014). A portable optic fiber aptasensor for sensitive, specific and rapid detection of bisphenol-A in water samples. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(6), 1379-1386.
- [14] Attia, G., Rahali, S., Teka, S., Fourati, N., Zerrouki, C., Seydou, M., ... & Majdoub, M. (2018). Anthracene based surface acoustic wave sensors for picomolar detection of lead ions. Correlation between experimental results and DFT calculations. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 276, 349-355.
- [15] Fischer, E. (1894). Influence of configuration on the action of enzymes. *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, 27, 2985-2993
- [16] Polyakov, M. V. (1931). Adsorption properties and structure of silica gel. *ZhurFizKhim*, 2, 799-805.
- [17] Dickey, F. H. (1949). The preparation of specific adsorbents. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 35(5), 227.
- [18] Pauling, L. C. (1949). Tailor-made compounds predicted by Pauling. *Chem. and Eng. News*, 27, 913.
- [19] Wulff, G., Sarhan, A., , The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1972, 11, 341-346.
- [20] Takagishi, T., & Klotz, I. M. (1972). Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 11(2), 483-491.

- [21] Alexander, C., Davidson, L., & Hayes, W. (2003). Imprinted polymers: artificial molecular recognition materials with applications in synthesis and catalysis. *Tetrahedron*, 59(12), 2025-2058.
- [22] Rathbone, D. L. (2005). Molecularly imprinted polymers in the drug discovery process. *Advanced drug delivery reviews*, 57(12), 1854-1874.
- [23] He, C., Long, Y., Pan, J., Li, K., & Liu, F. (2007). Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples. *Journal of biochemical and biophysical methods*, 70(2), 133-150.
- [24] Wistuba, D., & Schurig, V. (2000). Enantiomer separation of chiral pharmaceuticals by capillary electrochromatography. *Journal of Chromatography A*, 875(1-2), 255-276.
- [25] Cadinot, M. (2008). Nouveaux procédés d'élaboration de polymères à empreintes moléculaires (Doctoral dissertation).
- [26] Henry, N. (2012). Conception de polymères à empreintes moléculaires pour l'extraction de principes actifs de produits naturels (Doctoral dissertation, Orléans).
- [27] Wong, S. S. (1991). *Chemistry of protein conjugation and cross-linking*. CRC press.
- [28] Udomsap, D. (2014). Développement de polymères à empreintes moléculaires électrochimiques pour la surveillance en micropolluants organiques des eaux dans les ouvrages du Canal de Provence (Doctoral dissertation).
- [29] Mohamed, S. (2019). Développement de polymères à empreintes moléculaires basé sur une manganoporphyrine utilisé comme catalyseur oxydatif de dérivés soufrés. Vers une nouvelle approche biomimétique de décontamination d'armes chimiques (Doctoral dissertation).
- [30] Teka, S., Gaied, A., Jaballah, N., Xiaonan, S., & Majdoub, M. (2016). Thin sensing layer based on semi-conducting  $\beta$ -cyclodextrinrotaxane for toxic metals detection. *Materials Research Bulletin*, 74, 248-257.
- [31] Li, J., Sun, M., Wei, X., Zhang, L., & Zhang, Y. (2015). An electrochemical aptamer biosensor based on "gate-controlled" effect using  $\beta$ -cyclodextrin for ultra-sensitive detection of trace mercury. *Biosensors and Bioelectronics*, 74, 423-426.
- [32] Rouis, A., Echabaane, M., Sakly, N., Bonnamour, I., & Ouada, H. B. (2015). Characterization of a sensitive and selective copper optode based on  $\beta$ -ketoimine modified calix [4] arene derivative. *Materials Science and Engineering : C*, 46, 125-131.
- [33] Mettry, M., & Hooley, R. J. (2017). 1.04 Receptors Based on van der Waals Forces. *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, 73.
- [34] Chevalier, S. (2009). Etude de l'assemblage supramoléculaire des cadhérines, et dynamique d'adhésion (Doctoral dissertation).
- [35] Belanger, D., & Pinson, J. (2011). Electrografting: a powerful method for surface modification. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3995-4048.
- [36] Hodneland, C. D., Lee, Y. S., Min, D. H., & Mrksich, M. (2002). Selective immobilization of proteins to self-assembled monolayers presenting active site-

- directed capture ligands. Proceedings of the National Academy of Sciences, 99(8), 5048-5052.
- [37] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). Electrochemical methods: fundamentals and applications (Vol. 2, p. 1). New York: Wiley.
- [38] Curie, J., & Curie, P. (1880). An oscillating quartz crystal mass detector. Rendu, 91, 294-297.
- [39] Sauerbrey, G. (1959). Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. Zeitschrift für Physik, 155(2), 206-222.

# Chapitre III. Techniques et Méthodes

## 1. Introduction.

Ce chapitre est dédié à la description des dispositifs, techniques et méthodes utilisées dans le cadre de ces travaux de thèse. La première partie concernera la présentation des capteurs gravimétriques et électrochimiques, des détails de leur réalisation et des techniques de mesure qui leurs sont associés. La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux méthodes physico-chimiques de caractérisation à savoir la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

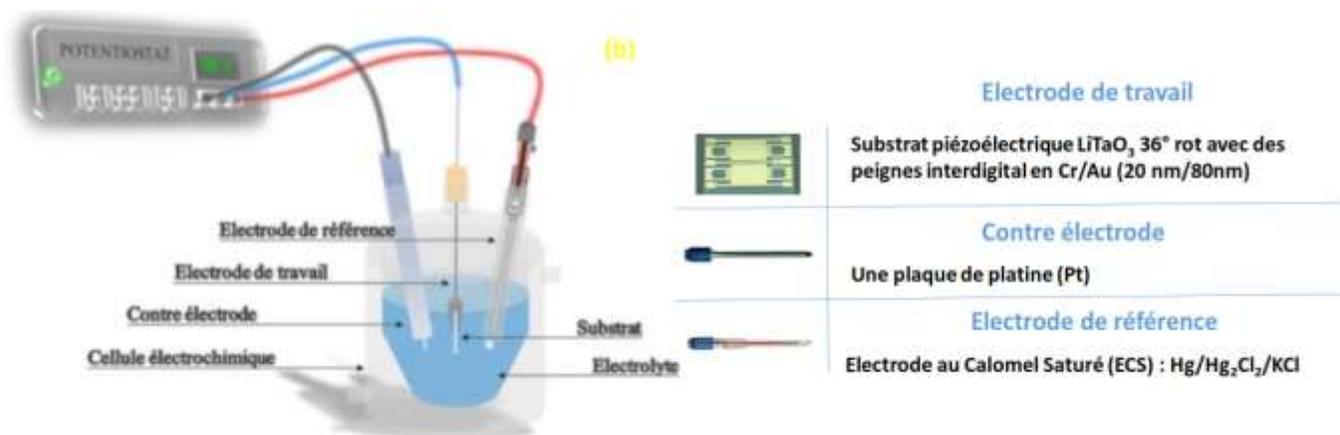
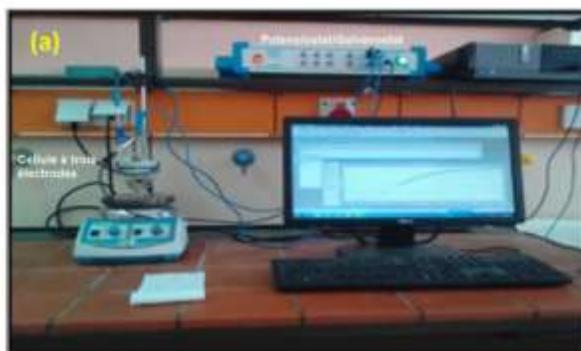
## 2. Techniques et dispositifs électrochimiques

### 2.1. Dispositif de mesure du laboratoire LEM

Le dispositif expérimental utilisé au laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM) est représenté sur la figure 3.1(a), il est constitué d'un Potentiostat/Galvanostat de type VoltaLab–PGZ402, piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel VoltaMaster 4, une cellule électrochimique à trois électrodes :

- L'électrode de travail, dont la nature et la forme dépendent des travaux à entreprendre. Elle peut être une plaque en or, un disque de platine ou encore un substrat piézoélectrique revêtu d'une couche d'or
- La contre électrode : c'est généralement un fil de platine
- Et l'électrode de référence en calomel saturé en chlorure de potassium.

L'ensemble de ces électrodes est relié au Voltalab comme le montre la figure 3.1(b).

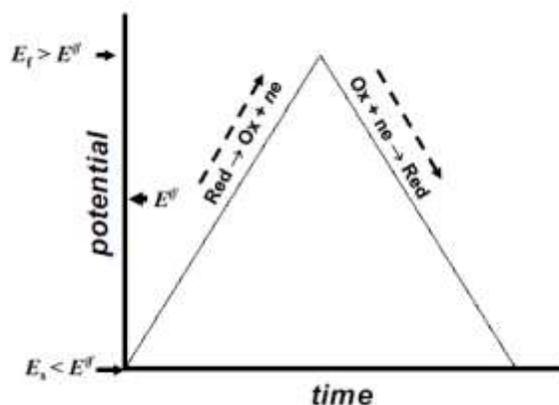


*Figure 3.1. (a) Dispositif pour le montage électrochimique (b) Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes.*

## 2.2. Voltammétrie cyclique (VC)

Cette technique est la méthode électrochimique la plus utilisée pour étudier les réactions électrochimiques. Elle peut être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution [1]. Elle permet également la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur.

Le principe de cette technique consiste à faire varier le potentiel, mesuré par rapport à une référence, avec une certaine vitesse, en partant d'un potentiel initial  $E_0$ , en l'augmentant jusqu'au potentiel  $E_{\max}$ , puis en le diminuant jusqu'à  $E_{\min}$ , avant de retourner au potentiel initial  $E_0$ . Il est possible d'enregistrer une série de cycles, et la courbe potentiel en fonction du temps décrit alors une suite de triangles (figure. 3.2).



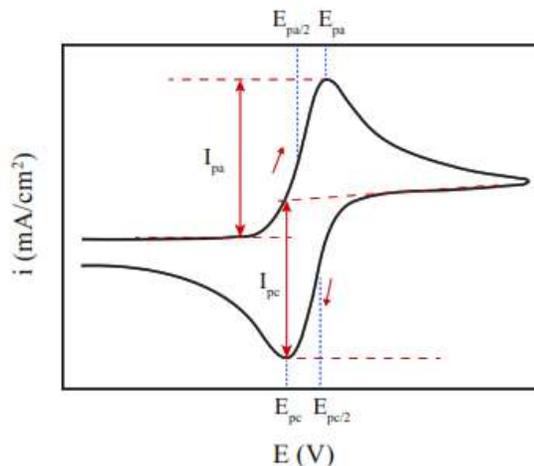
**Figure. 3.2 :** Représentation schématique du balayage de potentiel en fonction du temps

Les voltamogrammes correspondant sont des tracés de la variation de courant en fonction du potentiel, comme le montre la figure 3.3. Les grandeurs associées sont :

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : Courants de pic anodique et cathodique.

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : Potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$  : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.



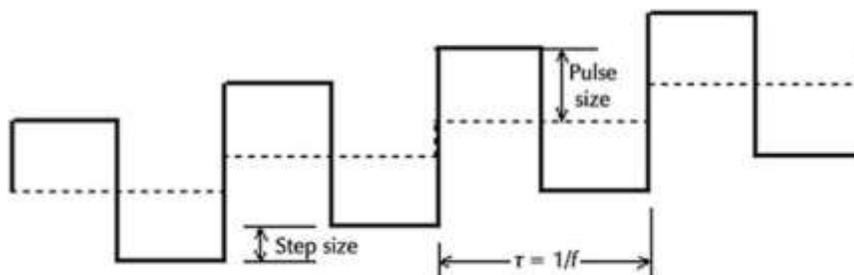
**Figure 3.3.** Allure générale d'une courbe de voltammétrie cyclique et ces grandeurs caractéristiques.

### 2.3. Voltammétrie à vagues carrées

La voltammétrie à vagues carrées (square wave voltammetry (SWV)) est l'une des techniques les plus rapides et les plus sensibles. Les limites de détection peuvent être comparées à celles des techniques chromatographiques et spectroscopiques. Cette technique permet de diminuer l'influence du courant capacitif sur le courant mesuré. De plus, les signaux mesurés sont de type gaussien, facilitant ainsi les calculs, notamment celui du nombre d'électrons échangés lors de la réaction. Cette méthode diffère de la voltammétrie cyclique par plusieurs points [2] :

- La variation du potentiel n'est pas linéaire mais sous forme de paliers avec deux impulsions carrées de même amplitude, de même durée mais de signes opposés (Figure 3.4). Le courant mesuré est la différence entre deux mesures, une faite avant l'impulsion et une réalisée après. Ceci permet de s'affranchir du courant capacitif.

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



**Figure 3.4** Représentation schématique du balayage de potentiel en fonction du temps et grandeurs caractéristiques

#### 2.4.Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une autre méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel constant à l'électrode de travail et à enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt capital, puis qu'elle permet alors d'entretenir les phénomènes de nucléation et de croissance du dépôt sur une électrode donnée [3]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [4] :

$$i = n.F.C. \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 1})$$

La courbe courant-temps pour (figure 3.5) comprend généralement trois zones distinctes [22]:

- Zone 1: Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes.
- Zone 2: Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.
- Zone 3: Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

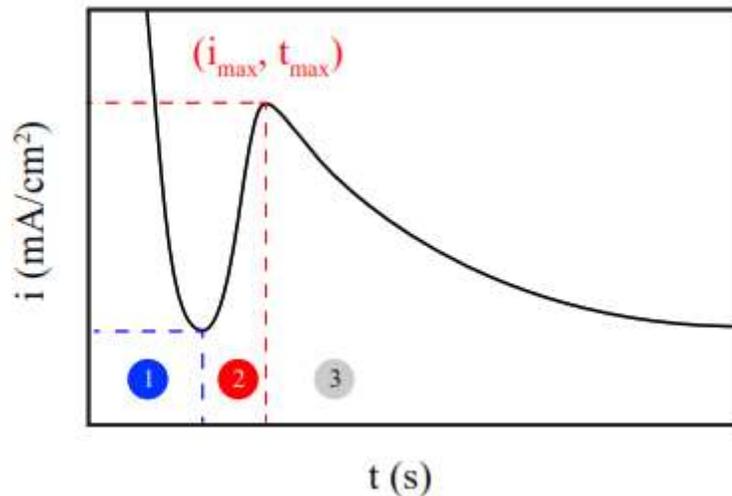


Figure 3.5. Schéma théorique de la courbe courant-temps.

### 3. Techniques et dispositifs gravimétriques

#### 3.1. Transducteurs à onde acoustique de surface

Des dispositifs à ondes acoustiques de surface (ou SAW pour Surface Acoustic Waves) ont été largement utilisés dans les domaines de l'électronique et de communications mobiles et sans fil [5] et pour le traitement des signaux (les filtres, oscillateurs, résonateurs, des lignes à retard, etc.) Le principe de base est lié à la génération et à la

détection d'ondes acoustiques de surface qui se propagent le long de substrats en matériaux piézoélectriques.

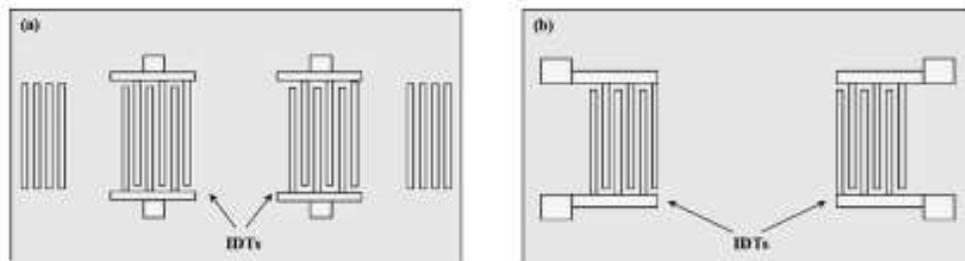
Divers types de substrats peuvent être utilisés pour la réalisations de transducteurs SAW.

Quelques exemples sont présentés dans le tableau. 3.1.

**Table 3.1.** Propriétés de quelques matériaux piézoélectriques.

Matériaux piézoélectrique	Vitesse (m/s)	Constante de couplage $K^2$ (%)	Coefficient de température (ppm/°C)
ST-X quartz	3158	0.16	-0.035
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	2742	0.32	-0.078
$36^\circ\text{Y-X LiTaO}_3$	4240	7.25	-35
$41^\circ\text{Y-X LiNbO}_3$	4790	17.2	-52

Différentes géométries peuvent être envisagées dans le cas des capteurs à ondes acoustiques de surface : des lignes à retard, des résonateurs mono-port ou bi-ports, ou encore des lignes à retard réfléchives (Figure 3.6).



**Figure 3.6.** Deux configurations les plus répandues pour les capteurs SAW (a) résonateur bi-port (b) ligne à retard.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, on a utilisé une configuration de type ligne à retard sur un substrat piézoélectrique en tanatalte de lithium. Ces dispositifs se composent de deux ensembles de peignes interdigités (appelés fréquemment IDTs pour Interdigital Transducers), déposés sur un substrat piézoélectrique. L'application d'un signal électrique sinusoïdal au niveau des IDTs d'entrée génère, par effet piézoélectrique inverse, une onde mécanique SAW qui se propage sur la surface du substrat jusqu'à IDTs de sortie. Ces derniers vont transformer l'onde mécanique en signal électrique mesurable [6].

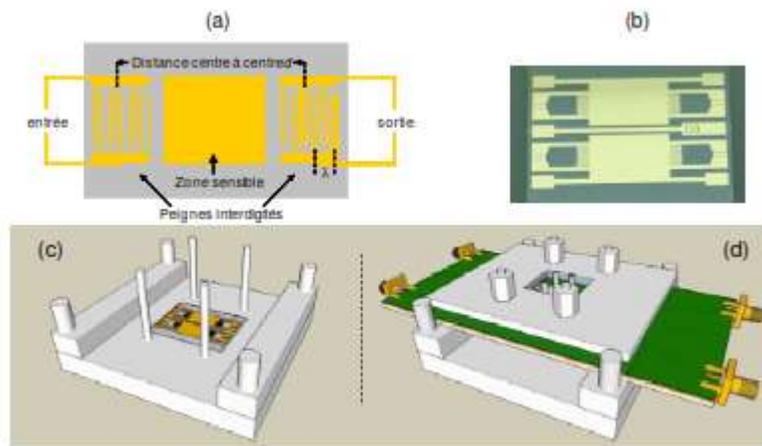
Les 20 dernières années ont vu une montée subite d'intérêt en utilisant de tels dispositifs pour des applications chimiques et biologiques [7-10]. Le principe de base de la détection gravimétrique avec des capteurs SAW repose sur la détection des changements des caractéristiques de propagation des ondes SAWs. La fréquence opérationnelle de ces dispositifs est calculée à partir de la relation :  $f = v / \lambda$  avec  $v$  : vitesse de propagation de l'onde et  $\lambda$  : la périodicité des peignes interdigités.

Tout accrochage moléculaire au niveau de la zone sensible va provoquer un freinage de l'onde et donc une chute de la fréquence.

### **3.2. Capteur et cellule du laboratoire SATIE**

Le laboratoire (SATIE) utilise des lignes à retard réalisées sur un substrat piézoélectrique en tantalate de lithium ( $\text{LiTaO}_3$  36° rot) fonctionnant aux alentours de 104 MHz avec des peignes interdigités en Cr/Au (20 nm/80 nm): double doigts de périodicité  $\lambda = 40\mu\text{m}$ . Ces deux systèmes d'électrodes sont espacés d'une zone sensible métallisée (20 nm Cr/80 nm Au) de 8 mm de long, sur laquelle les récepteurs peuvent être greffés.

Les capteurs sont réalisés en double lignes à retard pour permettre d'effectuer des mesures en mode différentiel pour s'affranchir des effets de la température, de la viscosité et de la force ionique. Ces dispositifs sont systématiquement placés dans un support métallique, conçu spécialement pour assurer un blindage et une robustesse mécanique (figure 3.7) [11].

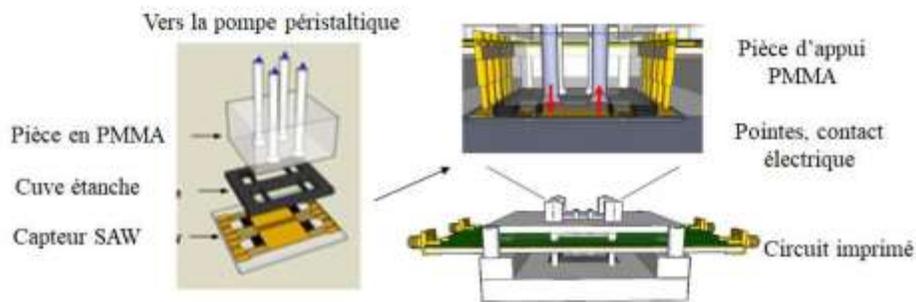


**Figure 3.7.** (a) Représentation schématique d'un capteur à ondes acoustiques de surface (de type ligne à retard). La périodicité  $\lambda$  des peignes et la distance centre à centre  $d$  sont respectivement égales à  $40 \mu\text{m}$  et  $9,2 \text{ mm}$  ; (b) photographie d'une puce avec deux capteurs ; (c) base du support mécanique avec emplacement du capteur ; (d) système d'intégration complet du capteur dans un boîtier métallique avec un circuit imprimé doté de pointes de contact pour déport des entrées et sorties des deux voies de chaque capteur [11].

La cellule de mesure gravimétrique est constituée de (figure 3.8) :

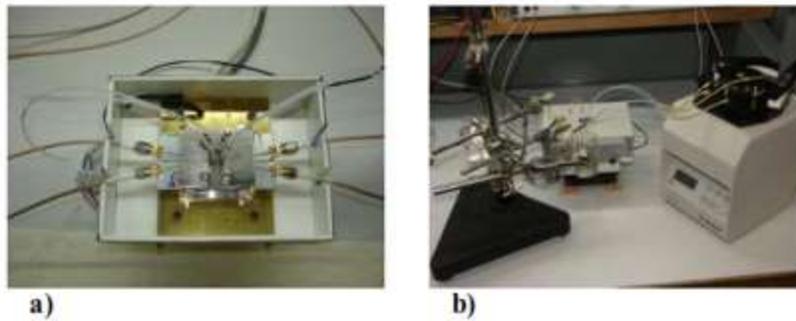
- Un support métallique, dans lequel est placé le dispositif SAW.

- Un circuit imprimé muni de pointes à ressort permettant d'assurer les connexions électriques.
- Un montage fluidique formé d'une cuve en Kalrez de 1 mm d'épaisseur et d'une plaque en PMMA permettant de fixer l'ensemble sur le capteur SAW et de supporter les tubulures en téflon.
- Tuyaux en téflon reliés à une pompe péristaltique permettant d'amener les différentes solutions au contact de la zone sensible du capteur.
- Un couvercle métallique pour assurer le maintien de l'ensemble.



**Figure 3.8.** Représentation schématique du système de mesure en mode impulsif ([12]).

La cellule est ensuite disposée dans un boîtier métallique assurant un blindage électromagnétique. La circulation des liquides est assurée par une pompe péristaltique de type Gilson Minipuls 3 avec un débit de l'ordre de 190  $\mu\text{l}/\text{mn}$  (Figure. 3.9).



**Figure 3.9.** a) Photo de la cellule de mesure placée dans un boîtier métallique, b) Photo de l'ensemble cellule de mesure, boîtier et pompe péristaltique [12].

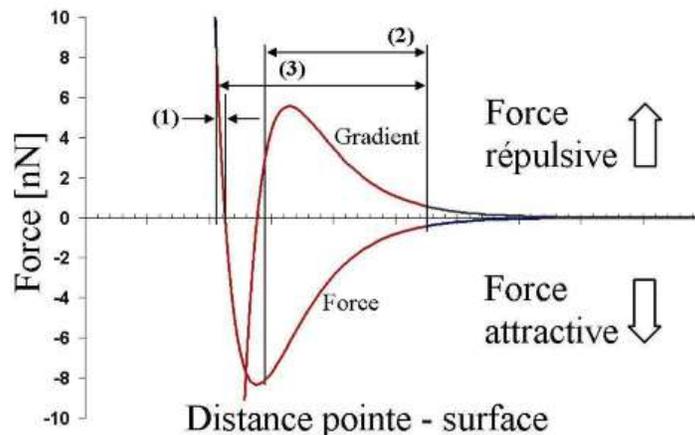
#### 4. Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM), qui fait partie des techniques de champs proches, permet d'étudier la topographie de surface. Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un levier muni d'une pointe, qui se déplace à l'aide d'un tube piézo-électrique, en se basant sur les interactions (répulsives ou attractives) entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon. Un rayon laser envoyé sur l'extrémité du levier est réfléchi vers une photodiode qui détecte la variation de flexion du levier. La position verticale de l'échantillon est changée de façon à ce que les forces restent constantes pendant la mesure. La topographie de l'échantillon peut ainsi être déterminée. Il existe trois modes d'utilisation [13-14] figure (3.10) :

- *Mode contact* : Ce mode correspond à des distances pointe-surface faibles de l'ordre de quelques Å, pour lesquelles les forces de contact sont répulsives (Forces de Born/Pauli). La force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte de la rugosité.

Enfin, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie et donner une image de la surface de l'échantillon.

- *Mode non-contact* : il correspond à des distances pointe-surface variant de quelques Å à quelques 100 Å, pour lesquelles les forces sont attractives (Van der Waals...). Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon et en utilisant aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.
- *Mode contact intermittent (tapping)* : il correspond à une combinaison des deux précédents modes. Le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée et à une amplitude fixe. L'échantillon exerce une force d'attraction de courte portée sur la pointe, et l'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur z de l'échantillon. L'analyse de l'amplitude d'oscillation du levier permet de remonter à la topographie de la surface de l'échantillon.



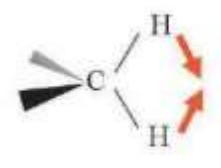
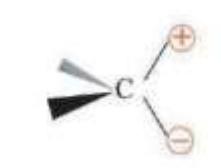
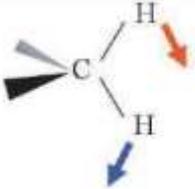
**Figure 3.10.** Modes de fonctionnement d'un microscope à force atomique (1) mode contact, (2) mode non-contact et (3) mode contact intermittent.

### 5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge varie entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$ ) et correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules

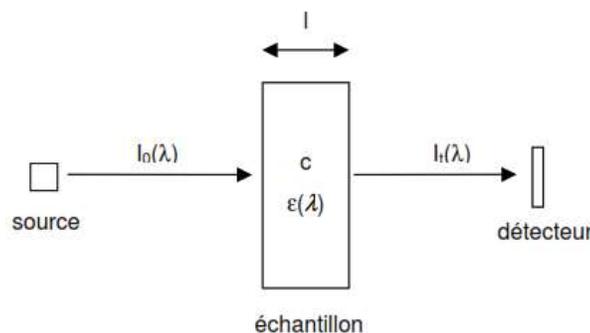
Deux principaux types de vibrations sont possibles dans le domaine de l'infra-rouge moyen : les élongations (*stretching*) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (*bending*) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. Le tableau 3.2 illustre les déformations de la liaison C-H à titre d'exemple.

**Table 3.2.** Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH [15].

	Elongations	Déformations angulaires	
		Dans le plans	Hors du plans
Symétrique	 <p>Elongation symétrique</p>	 <p>Cisaillement (<i>scissoring</i>)</p>	 <p>Torsion (<i>twisting</i>)</p>
Asymétrique	 <p>Elongation asymétrique</p>	 <p>Balancement (<i>rocking</i>)</p>	 <p>Hochement (<i>wagging</i>)</p>

Les analyses par spectroscopie infra-rouge peuvent être faite en : *Mode de transmission* :

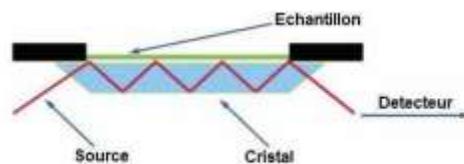
Lorsqu'un rayonnement incident d'intensité  $I_0(\lambda)$ , monochromatique pénètre dans un échantillon d'épaisseur  $l$  et contenant  $i$  molécules différentes, de concentration  $c$  et de coefficient d'extinction  $\varepsilon(\lambda)$ , le rayonnement transmis obéit à la loi de Beer-Lambert. La figure 3.11 illustre ce mode de transmission.



**Figure 3.11.** Illustration du principe de la loi de Beer-Lambert

### 5.1. Mode ATR

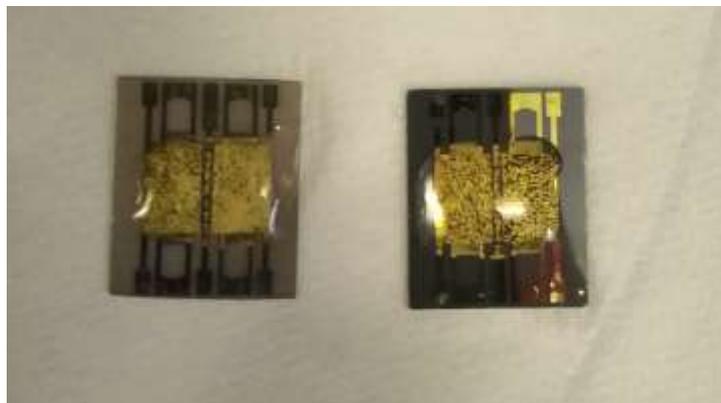
L'ATR (de l'anglais *Attenuated Total Reflectance*) est la technique la plus couramment utilisée en spectroscopie infrarouge, car elle est facile d'utilisation et permet d'obtenir les spectres sans nécessiter de préparation d'échantillons. Elle peut être utilisée pour mesurer aussi bien des solides et des liquides, que des gels. Son principe consiste à faire subir au faisceau IR une ou plusieurs réflexions à l'interface entre un matériau transparent dans l'IR, d'indice de réfraction élevé, et l'échantillon, en contact intime avec le cristal. Pour des angles d'incidence supérieurs à un angle critique,  $\theta_c$ , dont le sinus est égal au rapport de l'indice de réfraction ( $n_2$ ) de l'échantillon sur l'indice de réfraction ( $n_1$ ) du cristal de (milieu dense), le faisceau subit une réflexion totale à l'intérieur du milieu dense. La profondeur de l'onde sondée est dans ce cas égale à celle de pénétration de l'onde évanescente (Figure. 3.12).



*Figure 3.12. Schéma de principe de l'ATR*

## 6. Nettoyage et activation des électrodes d'Or

Les surfaces d'or des électrodes électrochimiques et gravimétriques ont été d'abord lavées avec de l'éthanol et l'acétone. Une gouttelette de la solution de piranha (98%  $H_2SO_4$  et 30%  $H_2O_2$  de rapport volumique de 2v :1v respectivement) a été ensuite déposée sur ces surfaces pour enlever des traces des résidus organiques et pour produire le peroxymonosulfurique oxydant  $H_2SO_5$ . La chaleur générée de cette réaction va accélérer la décomposition des  $H_2O_2$  et  $H_2SO_5$  et de ce fait, laissant complètement nettoyer et activer la surface. Finalement, les électrodes sont rincées copieusement avec l'eau ultra-pure et l'éthanol, avant d'être séché sous l'air ambiant. La Figure 3.13 montre les électrodes lors de leur nettoyage avec une solution piranha.



*Figure 3. 13. Nettoyage des sonde SAW avant la fonctionnalisation.*

## 7. Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans les travaux de cette thèse sont regroupés dans le tableau 3.3.

**Table 3.3.** Les produits chimiques utilisés dans cette thèse.

Fournisseur	Produits	N° de CAS	Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )
	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10099-74-8	331.21
	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	10022-68-1	308.48
	Zn(SO <sub>4</sub> )7H <sub>2</sub> O	7446-20-0	287.56
	Cu(Cl <sub>2</sub> )2H <sub>2</sub> O	10125-13-0	170.48
	Ni(SO <sub>4</sub> )6H <sub>2</sub> O	10101-97-0	262.85
	(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	79-10-7	72.06
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	109-97-7	67.09
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>	201-245-8	228.29
	LiClO <sub>4</sub>	7791-03-9	106.39
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S	52-90-4	121.15
	HgCl <sub>2</sub>	7487-94-7	271.50
		UN1624	

## 8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les techniques électrochimiques et gravimétriques utilisées dans le cadre de cette thèse, leurs principes de fonctionnement et les dispositifs qui leurs sont associés. La seconde partie a été dédiée aux principes de fonctionnement de l'infra-rouge et de la microscopie à force atomique, deux techniques utilisées pour la

caractérisation structurales et morphologiques. Dans la dernière partie, nous avons présenté le protocole de nettoyage des différentes surfaces et les produits utilisés dans ce travail.

## References

- [1] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (Vol. 2, p. 1). New York: Wiley.
- [2] Claux, B. (2011). *Etude de la réduction électrochimique d'oxydes d'actinides en milieu sels fondus* (Doctoral dissertation).
- [3] Tremillon, B. (1993). *Electrochimie analytique et réactions en solution Tome2* Paris ; Ed
- [4] Brett, C. M. A., & Brett, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. 1993: Oxford University Press.
- [5] Thomas, J. H., & Yaakoubi, N. (Eds.). (2014). *New Sensors and Processing Chain*. ISTE.
- [6] Jackman, R. J., Wilbur, J. L., & Whitesides, G. M. (1995). Fabrication of submicrometer features on curved substrates by microcontact printing. *Science*, 269(5224), 664-666.
- [7] Jakubik, W. P. (2011). Surface acoustic wave-based gas sensors. *Thin Solid Films*, 520(3), 986-993.
- [8] Powell, D. A., Kalantar-Zadeh, K., Wlodarski, W., & Ippolito, S. J. (2006). Layered surface acoustic wave chemical and bio-sensors. *Encyclopedia of Sensors*, 5, 245-262.
- [9] Tsortos, A., Papadakis, G., Mitsakakis, K., Melzak, K. A., & Gizeli, E. (2008). Quantitative determination of size and shape of surface-bound DNA using an acoustic wave sensor. *Biophysical journal*, 94(7), 2706-2715.
- [10] Voiculescu, I., & Nordin, A. N. (2012). Acoustic wave based MEMS devices for biosensing applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 33(1), 1-9.
- [11] Mazouz, Z., Fourati, N., Lucas, R., Othmane, A., Kalfat, R., Zerrouki, R., & Zerrouki, C. *Biocapteurs d'ADN à ondes acoustiques de surface*.
- [12] Attia, G. (2019). *Détection gravimétrique d'ions lourds métalliques par des dérivés de bisphénols. Corrélation entre résultats expérimentaux et modélisation par DFT* (Doctoral dissertation, Faculté des sciences de Monastir).
- [13] Baka, O. (2018). *Dopage électrochimique des oxydes métalliques : applications aux photovoltaïques* (Doctoral dissertation).
- [14] Laidoudi, S. (2016). *Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre (Cu<sub>2</sub>O)* (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas-Sétif 1).
- [15] Soum-Glaude, A. (2006). *Analyses expérimentales et simulation numérique d'un procédé PACVD pour le dépôt de couches minces à vocation mécanique* (Doctoral dissertation, Perpignan).

# Chapitre IV. Résultats expérimentaux : détection d'ions lourds métalliques

## 1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la détection du plomb, un ion lourd métallique, dans une solution tampon et dans une matrice réelle en utilisant des capteurs électrochimiques et gravimétriques à ondes acoustiques de surface. Ces deux capteurs ont été fonctionnalisés avec des polymères à empreintes ioniques (IIP) à base de polypyrrole. Deux réticulants ont été utilisés dans le cadre de cette étude : la L-Cystéine (L-Cys) et l'acide acrylique (AA). Après optimisation des paramètres d'impression ionique, nous avons mené une étude comparée entre les deux IIPs, afin de sonder l'effet de la nature du réticulant. Les performances métrologiques des capteurs réalisés ont été déterminées et comparées, aussi bien en termes de sensibilité que de limites de détection.

## 2. Choix des matériaux pour la réalisation du IIP

Le Polypyrrole (PPy) a été choisi parmi la grande variété de polymères conducteurs car il peut être utilisé dans une zone de pH neutre, et est stable et peut être facilement électro-polymérisé sur divers matériaux de substrat aussi bien pour les milieux aqueux que dans les milieux organiques. Signalons que le PPy a déjà été étudié comme une matrice polymérique de polymères à empreinte moléculaire pour la détection des différents analytes : paracétamol [1] caféine [2] et acide ascorbique [3].

La formation des sites récepteurs de plomb dans la matrice polymérique a été réalisée à l'aide de L-cystéine et d'acide acrylique, des agents chélatants du Pb(II). Ce choix a été dicté par le fort caractère de complexation des ligands comprenant d'ions métalliques bivalents avec les groupement thiophène –SH [4] du L-Cysteine (L-Cys), et les groupements carboxyliques –COOH [5] de l'acide acrylique (AA).

Ces deux chélatants sont des composés idéaux, portant des groupes fonctionnels riches en électrons comme -COOH et -SH, qui permettent d'avoir le complexe Pb-Cys et Pb-AA.

L'incorporation de L-Cys/Pb(II) et d'AA/Pb(II) dans le polypyrrole est susceptible de se faire par des liaisons électrostatiques entre le groupe carboxylique des chélatant et l'azote du pyrrole [6].

Quant au sel de fond, le perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ) a été choisi grâce à sa forte solubilité et conductivité aussi bien dans le milieu organique que dans le milieu aqueux.

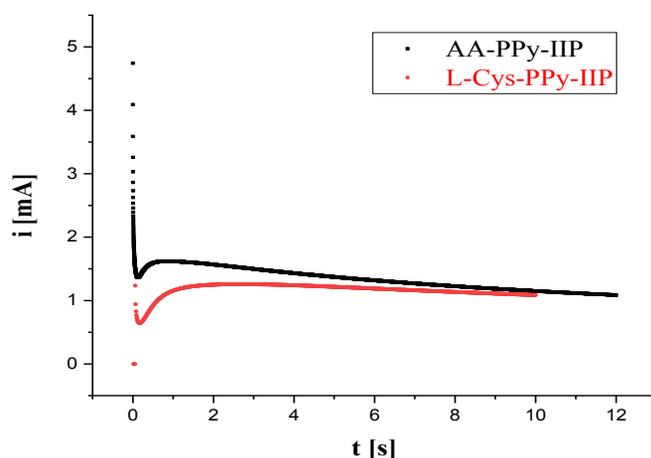
### 3. Synthèse électrochimique des films de polypyrrole à empreintes ioniques

Les films de polypyrroles à empreintes ioniques de plomb Pb(II) ont été synthétisés électrochimiquement par chronoampérométrie (CA) à un potentiel appliqué de 0.9 V/ECS dans une solution aqueuse contenant  $10^{-2}$  M de pyrrole,  $10^{-4}$  M de réticulant (L-Cystéine ou acide acrylique),  $10^{-3}$  M d'ions plomb Pb(II) provenant de la dissolution du nitrate de plomb ( $\text{PbNO}_3$ ) et  $10^{-1}$  M de perchlorate de lithium, en tant qu'électrolyte support. Les IIPs à base de L-cystéine seront notés L-Cys-PPy-IIP, et ceux à base d'acide acrylique seront notés AA-PPy-IIP. Tous ces films ont été électro-déposés sur des surfaces en or, Au, qui recouvrent des électrodes en verre, utilisées pour la transduction électrochimique, ou les substrats piézoélectriques en tantalate de lithium, pour la transduction gravimétrique

Le choix de la chronoampérométrie (CA) a été motivé par le fait que cette technique offre la possibilité de réaliser des couches minces avec des épaisseurs contrôlées [7] et d'avoir des polymères ayant de grandes surfaces actives et une bonne conductivité [8].

Les courbes chrono-ampérométriques (CA), obtenues après la polymérisation des deux IIPs, sont présentées dans la figure 4.1. Pour les deux IIPs, nous observons l'allure usuelle d'une matrice en polypyrrole : une diminution du courant au début, provoquée par

l'oxydation des monomères de pyrrole qui s'adsorbent à la surface de l'électrode selon le processus de diffusion, suivie par une augmentation d'intensité de courant due à la croissance continue et progressive de la couche conductrice du polymère, limitée par le transfert de masse [9-10]. Les durées d'électro-polymérisation ont été optimisées durant nos différentes expérimentations. Elles ont été de l'ordre de 10 s et 12 s pour le L-Cys-PPy-IIP et l'AA-PPy-IIP respectivement. Cette étape est précédée par une électrodéposition, durant 2 s, d'une couche mince en polypyrrole sur la surface en or de l'électrode d'intérêt, et ce afin d'éviter une éventuelle complexation entre les ions plomb Pb(II) et la surface en or.

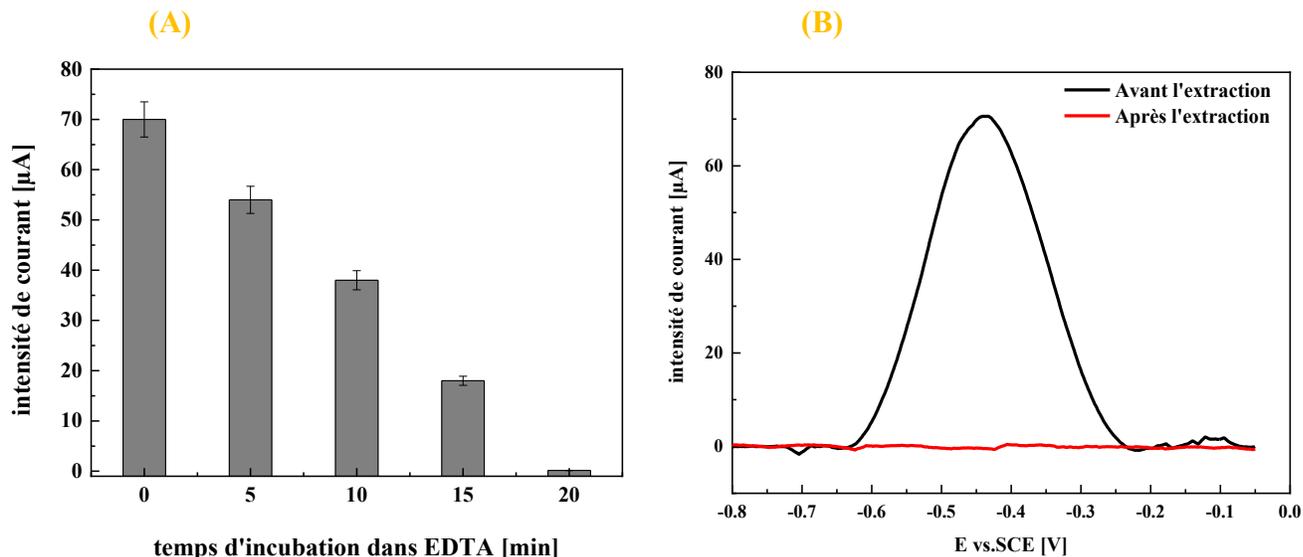


**Figure 4.1.** Courbes de chronoampérométrie (CA) relatives à la formation des films de L-Cys-PPy-IIP et AA-PPy-IIP, dans une solution  $H_2O/LiClO_4$  0,1 M contenant  $10^{-2}M$  de pyrrole et  $10^{-3}M$  de L-Cys ou AA et  $10^{-2}M$  Pb(II) Potentiel imposé  $E=0,9$  V / ECS.

#### 4. Extraction des ions plomb Pb(II) des IIPs

Plusieurs techniques ont été étudiées pour extraire des cibles depuis les sites de reconnaissance d'IIPs. Citons à titre d'exemple l'immersion dans les solvants protiques et/ou solutions aqueuses, la méthode de Soxhlet, et la modification de pH [11-13]. Dans cette étude, les ions de plomb Pb(II) ont été extraits des deux matrices polymériques par immersion (lavage) des films IIPs dans d'acide Éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA) à une concentration de 0.1 M et puis par rinçage avec de l'eau distillée. Nous avons tout d'abord optimisé la durée d'immersion dans l'EDTA pour les deux IIPs réalisés. Pour se faire, nous avons fait varier les temps d'immersion de 5 à 20 minutes. Nous avons rincé ensuite avec l'eau ultra pure, caractérisé l'ensemble des films par SWV et prélevé la valeur maximale du pic de courant, qui correspond au potentiel d'oxydation du plomb. Les histogrammes présentés dans la Figure 4.2A montrent une diminution progressive de l'intensité du pic avec la durée d'immersion dans l'EDTA. Le minimum a été atteint pour une durée de 20 minutes, où nous assistons à une quasi disparition du pic d'oxydation du plomb (Figure 4.2B).

Cette diminution pourrait s'expliquer par le fait que l'EDTA complexe les ions Pb(II) pour former le complexe EDTA-Pb(II). Le rinçage avec l'eau permet d'extraire ce complexe et libérer les empreintes créées dans la matrice.



**Figure 4.2.** A) Histogrammes de variations de l'intensité du pic d'oxydation du plomb en fonction de la durée d'immersion dans l'EDTA. B) SWV du IIP avant et après extraction des ions plomb

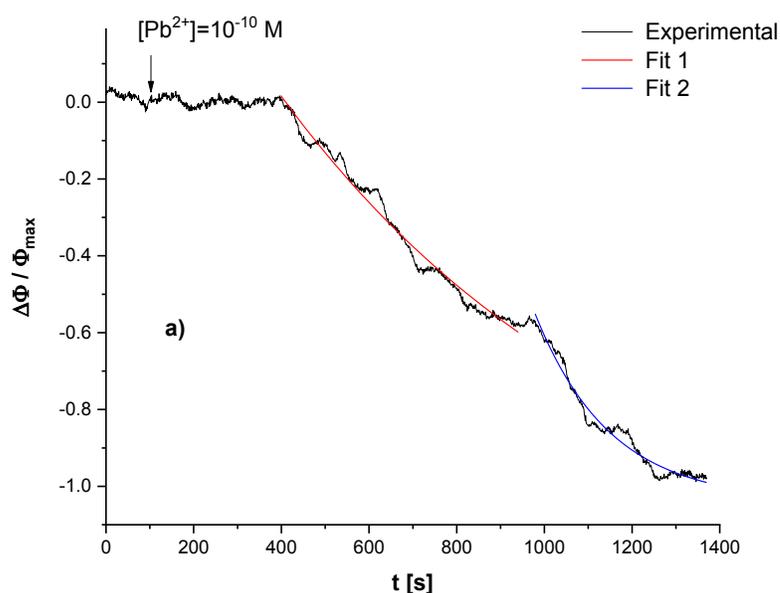
### 5. Reconnaissance des ions plomb

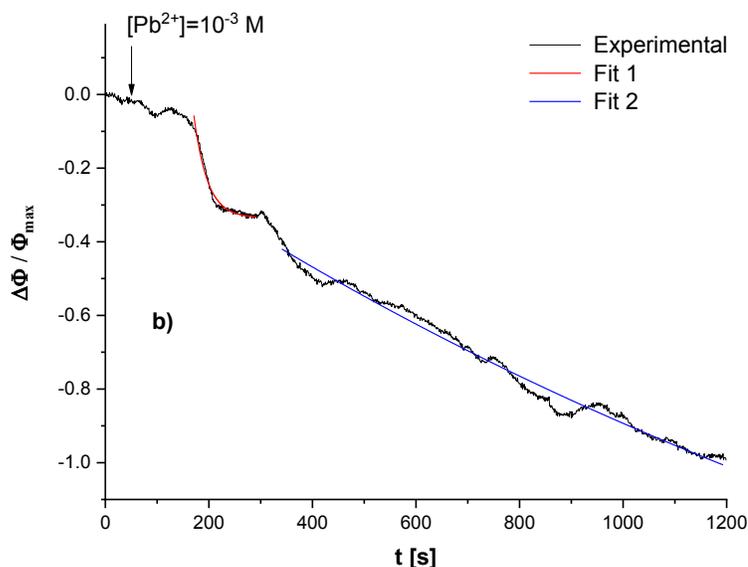
Des études gravimétriques ont été menées pour suivre la reconnaissance des ions Pb(II) par les empreintes créées dans la matrice polymérique. Cette technique permet en effet de suivre la cinétique de reconnaissance de l'analyte par l'IIP en temps réel. Concrètement, nous avons injecté sur la zone sensible du capteur SAW fonctionnalisé avec le IIP d'intérêt des solutions d'eau ultra pures contenant des concentrations croissantes d'ions plomb. Bien évidemment, nous avons veillé à ce qu'il y'a une stabilité du signal avant et après l'injection du plomb.

Ici nous avons choisi de représenter les variations temporelles de la phase après l'injection d'une faible ( $10^{-10}$  M) et d'une forte ( $10^{-3}$  M) d'ions plomb, et ce pour les deux IIPs objet de ce travail.

Pour une meilleure comparaison entre les deux réponses des capteurs gravimétriques, nous avons considéré des variations normalisées des phases. Les tracés présentés dans les figures 4.3 et 4.4 montrent que quel que soit la concentration injectée, l'ajout d'ions plomb se traduit par une diminution de la phase, signe de la reconnaissance de ces ions par les empreintes présentes dans les deux IIPs. Cependant, la cinétique de reconnaissance n'est pas la même, selon que nous ayons injecté une faible ou une forte concentration d'ions plomb. De même les mécanismes impliqués semblent être différents selon le réticulant considéré.

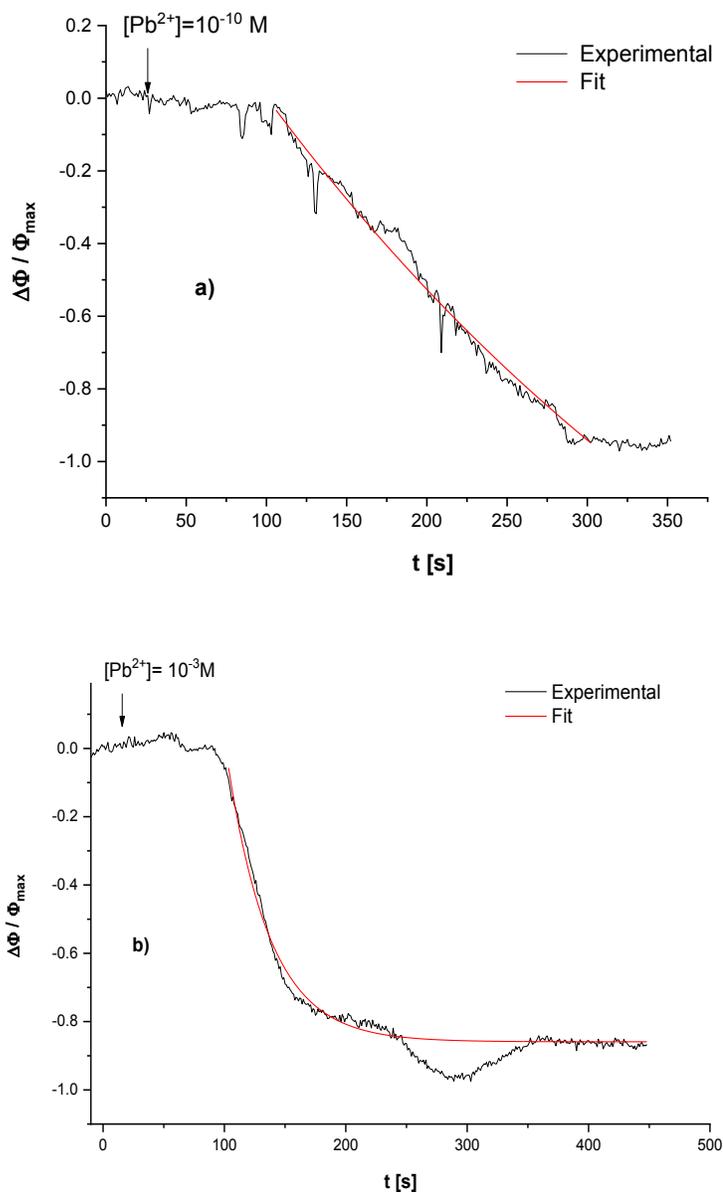
En effet, dans le cas de AA-PPy-IIP, nous avons constaté que la reconnaissance est généralement effectuée en deux étapes, comme le montrent les tracés dans les figures 4.3 (a) et (b). Les constantes de temps ont été estimées à partir d'une modélisation des courbes de variation de phase avec une exponentielle décroissante de premier ordre. Ces valeurs ont été trouvées de l'ordre de  $(803 \pm 48)$  s et  $(170 \pm 5)$  s après l'injection d'une solution de plomb de concentration de  $10^{-10}$  M, et  $(22 \pm 1)$  s et  $(1600 \pm 86)$  pour une concentration en Pb(II) de  $10^{-3}$  M.





**Figure 4.3.** Variations de phases normalisées ( $\Delta\Phi/\Phi_{max}$ ) pour AA-PPy-IIP après l'injection d'une solution aqueuse d'ions plomb avec une concentration de  
(a)  $10^{-10}$  M (b)  $10^{-3}$  M

Dans le cas de L-Cys-PPy-IIP, la reconnaissance des ions Pb(II) par les empreintes créées dans la matrice polymérique s'est faite en une seule étape (Figures 4.4.a et 4.4.b). Les constantes caractéristiques de temps ont été trouvées sont de l'ordre de  $(409 \pm 50)$  s et  $(37 \pm 1)$  s après l'injection de solutions aqueuses contenant des ions plomb à une concentration de  $10^{-10}$  M et  $10^{-3}$  M respectivement.



**Figure 4.4.** Variations de phases normalisées ( $\Delta\Phi/\Phi_{max}$ ) pour L-Cys-PPy-IIP après l'injection d'une solution aqueuse d'ions plomb avec une concentration de :  
(a)  $10^{-10}$  M (b)  $10^{-3}$  M

Une explication possible pour ces comportements, est que dans le cas de L-Cys-PPy-IIP les cavités sont occupées quasi-instantanément après l'injection des ions Pb(II)

probablement en raison de l'effet combiné du caractère important de chélation de L-Cystéine, et de la morphologie de la couche de polymère, alors que dans le cas de l'acide acrylique, nous avons une reconnaissance progressive en deux étapes.

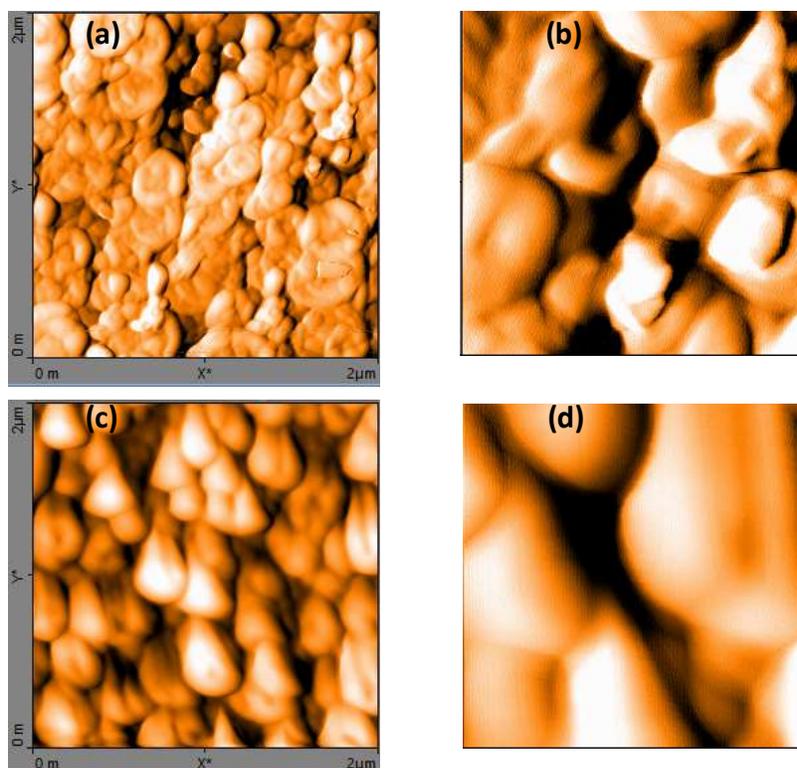
Les variations constatées des constantes de temps lors de l'ajout de faibles ou de fortes concentrations d'ions plomb peuvent être attribuées au fait que dans le premier, cas, les ions de plomb se lient progressivement aux divers sites de reconnaissances, en allant de la surface vers le volume (*Bulk*) de la matrice polymérique. Aux fortes concentrations en Pb(II), les surfaces des deux IIPs sont rapidement saturées puisque les analytes vont occuper quasi-instantanément les cavités extérieures limitant de ce fait l'accès au sein des volumes d'IIPs.

Ces différents résultats nous ont conduit à mener une étude morphologique pour étayer nos arguments.

### 6. *Etude morphologique*

Des mesures d'AFM ont été faites pour comparer les états des surfaces des deux IIPs après extraction. Nous avons fait le choix de présenter des images de dimensions égales à 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  et des zooms dans les régions d'intérêt de 500 nm x 500 nm

Les Figures 4.5. (a) et (b) montrent que le film L-Cys-PPy-IIP a une structure relativement fine et dense. Ses rugosités surfaciques moyennes de vallée,  $S_v$ , et quadratiques,  $S_q$  sont de l'ordre de 147 nm 21 nm, respectivement. Cette forme suggère que la plupart des sites de reconnaissances sont créés dans les couches extérieures.



**Figure 4.5** Images AFM relatives à L-Cys-PPy-IIP (a , b) et AA-PPy-IIP (c , d) avec deux magnitudes :  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  (a , c) et  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  (b , d).

Pour les films AA-PPy-IIP, nous observons, dans les figures 4.5 (c) et (d), une assemblée granulaire régulière, moins dense que celle de L-Cys-PPy-IIP. Les paramètres statistiques correspondants sont de l'ordre 200 nm et 33 nm pour les rugosités superficielles de vallées,  $S_v$ , et quadratique  $S_q$ . L'ensemble de ces valeurs est regroupé dans le tableau 1.

**Tableau 4.1.** Paramètres statistiques des deux capteurs L-Cys-PPy et AA-PPy

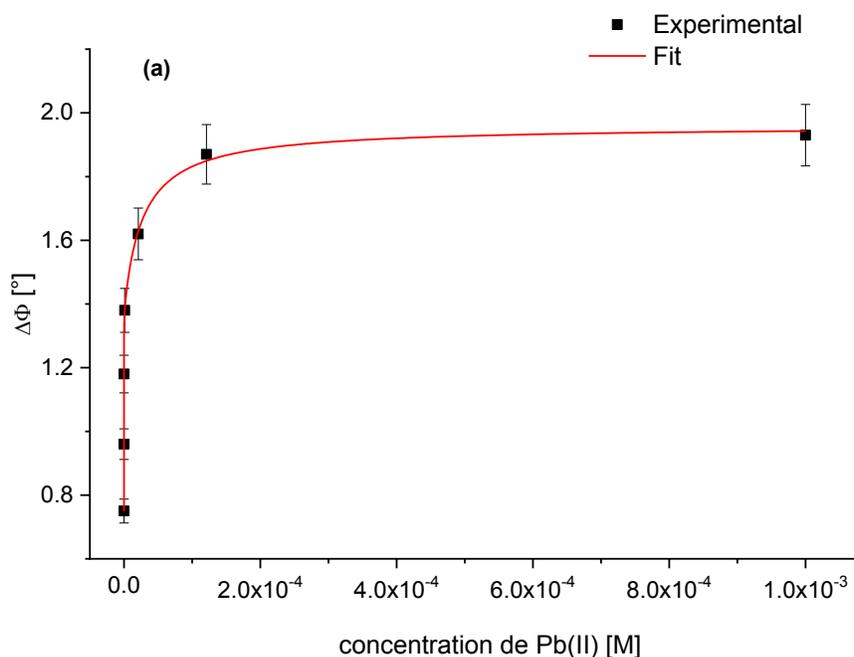
	$S_v$ (nm)	$S_q$ (nm)
<b>L-Cys-PPy-IIP</b>	147	21
<b>AA-PPy-IIP</b>	200	33

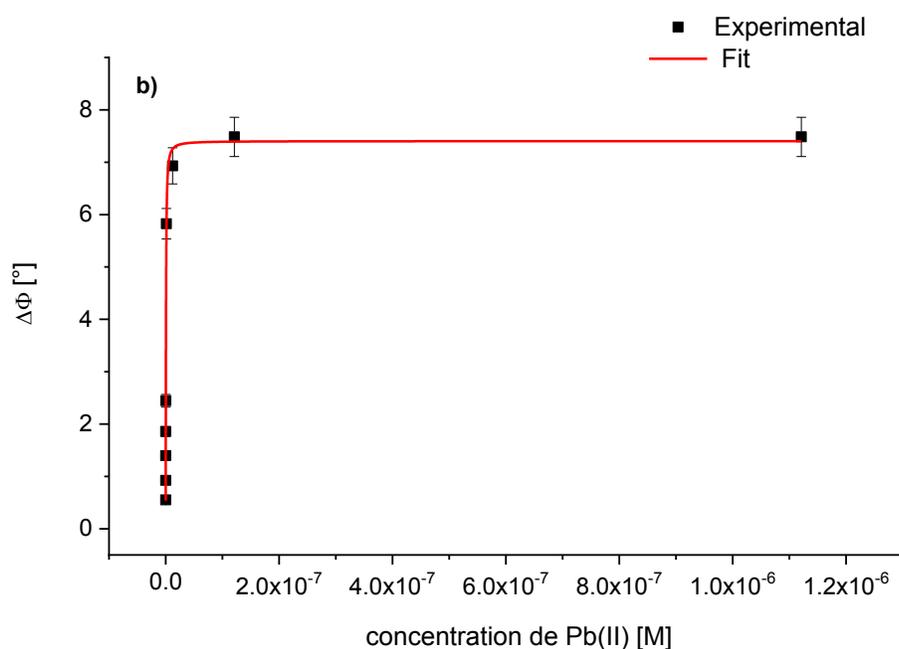
Ceci signifie qu'en plus des sites de reconnaissances superficielles, il en existe d'autres dans le volume des matrices polymériques d'AA-PPy-IIP. Ceci explique le fait que la détection des ions Pb(II) par ce film se fait en deux étapes et avec deux cinétique de reconnaissance différentes.

Le phénomène d'identification reste cependant très complexe dans le cas des polymères à empreintes ioniques, car il peut impliquer des sites de reconnaissance, dont l'accès et la répartition sont différents selon les réactifs considérés et/ou les processus de fabrication.

### 7. Performances métrologiques des capteurs SAWs fonctionnalisés avec des IIPs

Les variations de phase en fonction des concentrations cumulatives des ions Pb(II), des deux capteurs gravimétriques fonctionnalisés avec pour les deux IIPs sont présentées dans la figure 4.6.





**Figure 4.6.** Variations de phases ( $\Delta\Phi$ ) [°] en fonction des concentrations cumulatives de Pb(II) [M] pour (a) L-Cys-PPy-IIP (b) AA-PPy-IIP.

Les résultats gravimétriques indiquent une augmentation des valeurs de  $\Delta\Phi$  avec l'augmentation de concentration des ions Pb(II), jusqu'aux valeurs de saturation qui sont égales à  $10^{-6}$  M pour le capteur SAW fonctionnalisé avec et AA-PPy-IIP  $10^{-3}$  M pour, pour le capteur SAW fonctionnalisé avec L-Cys-PPy-IIP.

Les sensibilités des capteurs conçues, calculées à partir de la pente à l'origine des courbes de calibration, étaient de l'ordre de  $(31.7 \pm 16.6)$  [°/μM] et  $(74.6 \pm 38.1)$  [°/nM] pour les dispositifs fonctionnalisés avec L-Cys-PPy-IIP et AA-PPy-IIP, respectivement. C'est donc le capteur fonctionnalisé avec AA-PPy-IIP qui est le plus sensible vis-à-vis des ions Pb(II).

Les limites de détection (LD), définies comme la concentration la plus basse détectée par un capteur donné, étaient de l'ordre de 21 pM et de 0,1 pM pour L-Cys-PPy-IIP et AA-PPy-IIP respectivement. Là aussi, il en ressort que le capteur fonctionnalisé avec le AA-PPy-IIP a une meilleure performance métrologique que celui fonctionnalisé avec L-Cys-PPy-IIP.

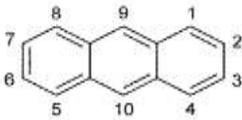
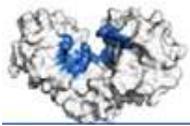
L'ensemble de ces valeurs est regroupé dans le tableau 4.2.

**Tableau 4.2.** Valeurs de sensibilité et limites de détections des capteurs conçus.

	<i>Sensibilité</i> ( $^{\circ}/\mu\text{M}$ )	<i>Limite de détection</i> (pM)
<b>L-Cys-PPy-IIP</b>	$31.7 \pm 16.6$	21
<b>AA-PPy-IIP</b>	$(74.6 \pm 38.1) \times 10^3$	0.1

Signalons à ce niveau que les deux valeurs de LOD sont largement inférieures à la valeur maximale acceptée par l'OMS dans l'eau potable, et sont parmi les plus basses valeurs rapportées dans la littérature, comme il en témoigne le tableau 4.3

**Table 4.3.** Quelques limites de détections des ions Pb(II) rapportées dans la littérature pour différents types de récepteurs et transducteurs.

Récepteur	Transducteur	LOD (M)	Réf
Impression ionique 	Voltammétrique	$0.05 \times 10^{-9}$	[14]
	FAAS	$0,75 \times 10^{-6}$	[15]
	Optique	$1 \times 10^{-9}$	[16]
Anthracène 	Fluorescent	$0,94 \times 10^{-6}$	[17]
	Potentiométrique	$5 \times 10^{-7}$	[18]
	Gravimétrique	$22 \times 10^{-12}$	[19]
ADN 	Optique	$0.05 \times 10^{-9}$	[20]
	Potentiométrique	$312 \times 10^{-11}$	[21]
	Potentiométrique	$0.36 \times 10^{-9}$	[22]
Anticorps-Antigène 	Ampérométrique	$0,019 \times 10^{-6}$	[23]
	Fluorescent	$0.06 \times 10^{-9}$	[24]
	Electroluminescent	$0.9 \times 10^{-11}$	[25]

Un des avantages de la technologie des capteurs à ondes acoustiques de surface (*SAW*) est la possibilité d'estimer deux paramètres clés étroitement liés au phénomènes de reconnaissance de l'analyte par la couche sensible : la constante cinétique et la constante de dissociation  $K_d$ . Tous les deux sont généralement obtenus à partir d'une modélisation adéquate des réponses gravimétriques des capteurs SAW conçus. Le modèle choisi doit avoir en effet une signification physique et non pas purement mathématique.

Dans ce travail, nous avons testé plusieurs modèles ('One site', 'two sites', 'Hill' et le modèle combiné 'One site/Hill') pour modéliser les données gravimétriques des deux capteurs IIPs et pour estimer les valeurs des constantes de dissociation. Le modèle le plus approprié était le modèle combiné 'One site/Hill' (Eq.1).

$$\Delta\Phi(C) = \frac{A_1 \times C}{K_{d1} + C} + \frac{A_2 \times C^\alpha}{K_{d2}^\alpha + C^\alpha} \quad (\text{Eq.1})$$

Avec :

$\Delta\Phi$  : variation de phase pour une concentration  $C$  de Pb(II),  $K_{d1}$  et  $K_{d2}$  sont les constantes de dissociation,  $A_1$  et  $A_2$  sont des constantes empiriques,  $\alpha$  est le coefficient de Hill.

Pour le L-Cys-PPy-IIP figure 4.6. (a), les constantes de dissociation ont été estimées à :  $K_{d1} = (1.1 \pm 0.4) \times 10^{-10}$  M et  $K_{d2} = (1.1 \pm 0.8) \times 10^{-5}$  M.  $\alpha$ , de l'ordre de  $(0.14 \pm 0.02)$ , indique que les interactions entre les ions Pb(II) et les sites de reconnaissance dans la matrice polymère sont de type coopératives négatives [11].

Dans le cas d'AA-PPy-IIP figure 4.6. (b), les constantes de dissociation ont été estimées à :  $K_{d1} = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-13}$  M et  $K_{d2} = (5.9 \pm 1.8) \times 10^{-10}$  M.

Le coefficient de Hill  $\alpha$ , de l'ordre de  $(1.22 \pm 0.27)$ , indique les interactions sont coopératives positives entre les ions Pb(II) et les sites de reconnaissance dans la matrice polymère [26].

Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 4.4.

**Tableau 4.4.** Valeurs des constantes de dissociations avec le coefficient de Hill

	$K_{d1}$ (M)	$K_{d2}$ (M)	$\alpha$
<b>L-Cys-PPy-IIP</b>	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-10}$	$(1.1 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	$(0.14 \pm 0.02)$
<b>AA-PPy-IIP</b>	$(1.1 \pm 0.3) 10^{-13}$	$(5.9 \pm 1.8) 10^{-10}$	$(1.22 \pm 0.27)$

Ces grandes variations de valeurs de constantes de dissociation est probablement liée à la configuration spatiale des agents chélatants. En fait, grâce à ses liaisons hydrogènes et ses isomères intermoléculaires multiplies, la L-Cys peut adopter plusieurs configurations [27]. Ici, on pense que les deux conformations structurales de L-Cys sont impliquées dans la formation de capteurs L-Cys-PPy-IIP.

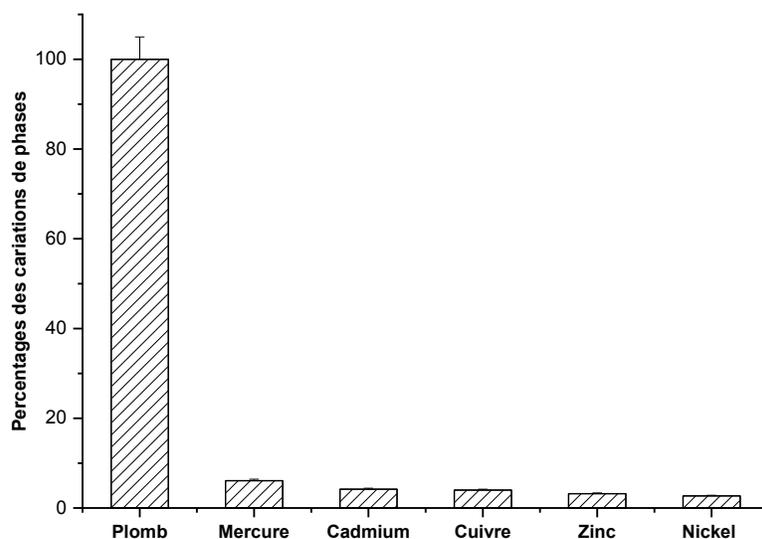
Dans le cas de l'acide acrylique, et compte tenu de la simplicité et unicité de sa structure, ce chélatant interagit plus facilement avec les cations de Pb(II) pour former un complexe tertiaire qui dépend uniquement des concentrations des ions Pb(II).

Des essais gravimétriques ont été effectués sur des électrodes de (SAW), sur lesquelles ont été déposées des films de polymères non-imprimés (NIP), réalisés dans les mêmes conditions que les films de AA-PPy-IIP et L-Cys-PPy-IIP, mais sans les ions de Pb(II). Aucune variation des valeurs de phase n'a été enregistrée, ce qui indique que la détection des ions de plomb dans le film d'IIP est principalement liée à la reconnaissance de l'analyte d'intérêt par les empreintes créées dans la matrice polymérique.

Un autre paramètre important pour l'évaluation des performances d'un IIP c'est la sélectivité. Des tests de sélectivité ont été effectués avec plusieurs ions divalent : mercure, cadmium, cuivre, zinc et nickel. Ce choix est motivé par le fait que ces ions peuvent coexister avec le plomb dans les sols, les rivières, et les eaux usagées. A ceci s'ajoute le fait que leurs rayons ioniques et propriétés chimiques sont comparables à ceux du plomb.

Pour ces tests, la concentration des ions interférant a été de  $10^{-10}$  M, tandis que celle de plomb était de  $10^{-11}$  M.

Les pourcentages de variations de phases relatifs au capteur AA-PPy-IIP sont illustrés dans la figure 4.7. Il en ressort que la variation de phase après l'injection des ions Pb(II) est largement supérieure à celle de tous les autres cations, et ce malgré le fait que la concentration de Pb(II) est un ordre de grandeur inférieure à celle des autres interférents. Ces résultats montrent donc la bonne sélectivité du AA-PPy-IIP vis-à-vis les ions Pb(II).



**Figure 4.7.** Pourcentage de variation de phase en fonction d'analyte :

$$[Pb^{2+}] = 10^{-11} \text{ M} ; [Hg^{2+}] = [Cd^{2+}] = [Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = [Ni^{2+}] = 10^{-10} \text{ M}.$$

Étonnamment, le capteur SAW fonctionnalisé avec L-Cys-PPy-IIP n'était pas sélectif, et ce en dépit de son sensibilité élevée. Les pourcentages de déphasage, pour tous les interférents étudiés, étaient de l'ordre de 60% de la réponse gravimétrique des ions plomb. Ceci soulève la question : pouvons-nous utiliser d'une autre façon le capteur fonctionnalisé avec un film en L-Cys-PPy-IIP ?

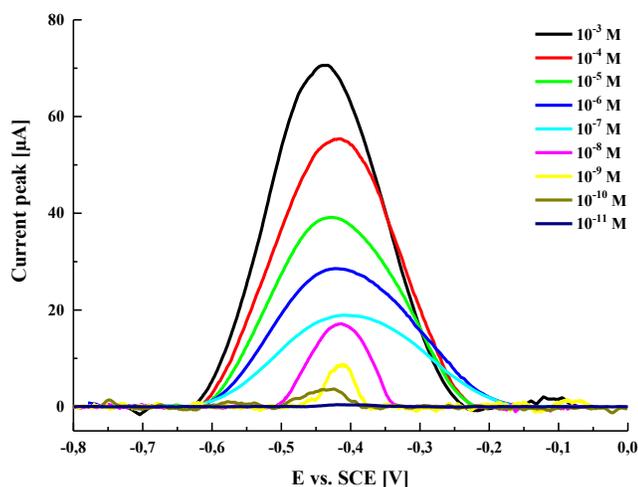
Nous avons donc choisi de changer le technique de transduction et utiliser l'électrochimie. Ce choix a été motivé par le fait que les potentiels d'oxydation des ions Pb(II), Hg(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) et Ni(II) sont suffisamment différents, ce qui permettrait à priori une détection simultanée de ces ions.

## 8. Détection électrochimique des ions Pb(II) avec un capteur électrochimique fonctionnalisé avec un L-Cys-PPy-IIP

### 8.1. Performances

La préparation des polymère d'empreintes des ions Pb(II) à la base de L-Cys a été faite dans les même conditions décrites dans le chapitre II. La gamme étalon allait de de  $10^{-11}$  à  $10^{-3}$  M.

La figure 4.8 montre une augmentation d'intensité des pics d'oxydation des ions plomb lors de l'augmentation des concentrations des ions Pb(II). Ce résultat indique que les ions Pb(II) ont bien été reconnus par les site de reconnaissances correspondants.



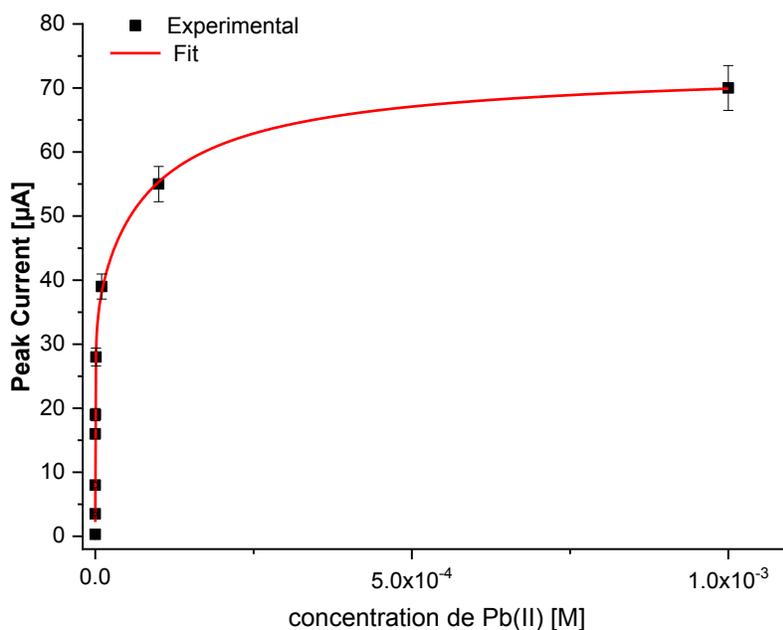
**Figure 4.8.** Voltammogramme à onde carré de L-Cys-IIP enregistré dans une solution tampon d'ABS'0.1 M contenant différentes concentrations de Pb(II).

Duration :0.02s, amplitude : 2mV, Pulse :50 mV.

Les variations de courant de Pb(II) en fonction de la concentration sont rapportées dans figure 4.9. L'ajustement le plus approprié de la courbe de calibration a été fait avec un modèle combiné 'Hill' et 'One site' (Eq. 2)

$$I(C) = \frac{A_3 \times C}{K'_{d1} + C} + \frac{A_4 \times C^\alpha}{K'_{d2} + C^\alpha} \quad (\text{Eq.2})$$

Avec :  $I(C)$  : variation d'intensité de courant pour une concentration de  $C$  de Pb(II),  $K'_{d1}$  et  $K'_{d2}$ : sont les constantes de dissociation,  $A_3$  et  $A_4$ : des constantes empiriques,  $\alpha$  est le coefficient de Hill.



**Figure 4. 9.** Variations d'intensité de courant en fonction des concentrations de Pb(II) pour L-Cys-PPy-IIP.

Selon ce modèle, les constantes de dissociations sont de l'ordre :  $K'_{d1} = (7.6 \pm 3.0) \times 10^{-10}$  M et  $K'_{d2} = (1.0 \pm 0.9) \times 10^{-4}$  M.  $\alpha$  a été trouvé de l'ordre de  $(0.32 \pm 0.06)$ , ce qui indique que les interactions entre les ions et le IIP sont de type coopérative négative. Il est à noter que  $K'_{d1}$  est comparable avec la valeur obtenue par modélisation de la courbe de calibration obtenue à partir des mesures gravimétriques.

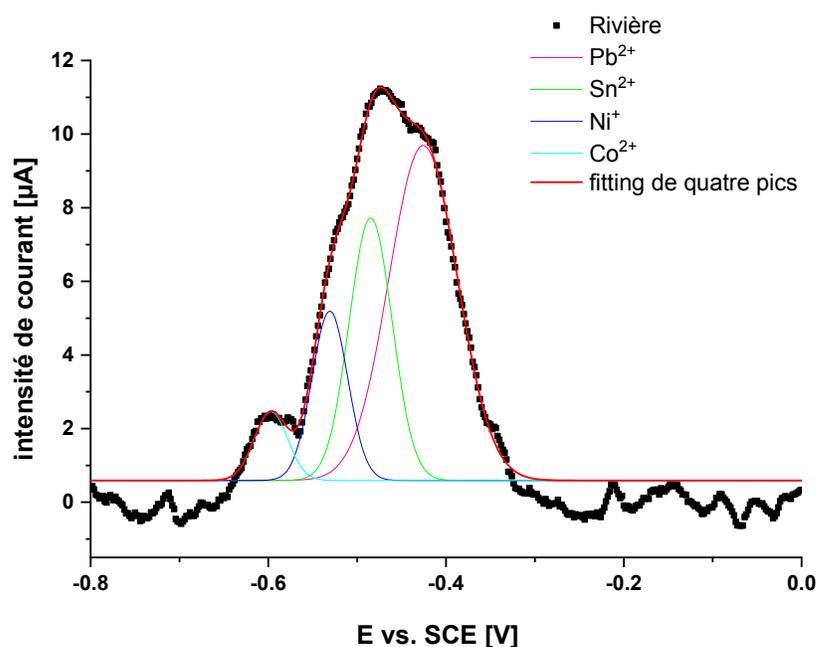
Les tests de sélectivité ont été effectués avec les mêmes ions interférant utilisés dans l'étude gravimétrique. Pour chaque ion étudié, un IIP fraîchement extrait est incubé pendant 20 mn dans une solution contenant  $10^{-3}$  M de l'ion d'intérêt. Cette étape a été suivie par un rinçage copieux avec l'eau distillée, puis les mesures électrochimiques sont effectuées par voltammétrie à vagues carrées (SWV).

Comme prévu, le capteur n'était pas sélectif car il a détecté les ions  $Hg^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  par contre, aucun signal n'est détecté pour  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ . Ces résultats Cet obstacle pouvant cependant être surmonté, du fait que les potentiels d'oxydation ne sortent pas à la même valeur. Pour s'en convaincre, nous avons réalisé des mesures électrochimiques dans une matrice réelle.

### *8.2. Détection des ions lourds avec un capteur électrochimique fonctionnalisé avec un L-Cys-PPy-IIP dans une matrice réelle*

Le capteur conçu à la base de L-Cys-PPy-IIP, a été utilisé pour la détermination de la concentration des ions Pb(II) dans un échantillon réel prélevé dans la rivière de Boussellem (située à la ville de Sétif, Algérie).

La première étape a consisté à préparer un film de L-Cys-PPy-IIP, d'extraire les ions Pb(II) et de rincer copieusement le film avec de l'eau distillée. Nous avons procédé par la suite à une incubation, pendant 20 mn, dans l'échantillon prélevé dans la rivière. Le voltammogramme correspondant est présenté dans la figure 4.10. Ce dernier, montre plusieurs pics convolués, ce qui signifie que cette rivière contient différents contaminants. On a élargi le domaine de potentiel à 0.3V pour vérifier la présence des ions Hg(II) mais aucun pic caractéristique de cet ion n'a été observé.



**Figure 4. 10.** Voltammogramme à ondes carrées d'un échantillon d'eau prélevés dans la rivière de Boussellem et la déconvolution Gaussienne correspondante.

Compte tenu de la complexité du spectre, nous avons fait le choix de faire une déconvolution du pic principale avec plusieurs fonctions gaussiennes, dont chacune pourrait correspondre à la réponse électrochimique d'un ion donné. Nous avons par la suite

assigné des positions de pics en se basant sur les valeurs des potentiels électrochimiques des ions interférents étudiés dans les tests de sélectivité.

De la figure 4.10, il en ressort que le pic principal pourrait être déconvolué en quatre pics caractéristiques dont le potentiel est égal à -0,43 V ; -0,49 V ; -0,53 V et -0,60 V. Le pic le plus intense peut-être attribué aux ions Pb(II), tandis que les trois autres sont les signatures électrochimiques des ions Sn<sup>2+</sup>, Ni<sup>+</sup> et Co<sup>2+</sup>. La présence de ces ions, dans la rivière Boussellem, est probablement liée aux activités industrielles (l'électronique, industrie de batteries, briques et usines de plastique...) le long de cette rivière.

Sur la base de la courbe d'étalonnage, présentée dans la figure 4.10, nous avons estimé la concentration d'ions Pb(II) dans cette rivière à 14 µg/l.

La sélectivité est généralement considérée comme un élément principal dans la conception de tous types de capteurs. Dans la présente étude, nous avons démontré qu'une déconvolution appropriée d'une réponse électrochimique donnée permet la discrimination entre les ions actuels dans un milieu aussi complexe comme la rivière. Bien évidemment, le potentiel d'oxydation de chaque ion devrait être déterminé à l'avance.

## 9. Conclusions

Nous avons développé, dans le cadre de cette thèse, deux polymères à empreintes ioniques de plomb avec les mêmes monomères fonctionnels, en pyrrol, et deux agents chélatants différents : l'acide acrylique et la L-Cystéine. Nous avons utilisé deux techniques de transductions complémentaires, la gravimétrie et l'électrochimie, et déterminer les performances métrologiques de l'ensemble des capteurs réalisés. Les résultats gravimétriques ont montré que le capteur fonctionnalisé avec AA-PPy-IIP

présente de meilleures performances métrologiques, que celui fonctionnalisé avec L-Cys-PPy-IIP, et ce en termes de sensibilité, limite de détection et de sélectivité.

La transduction électrochimique a été ensuite étudiée pour surmonter le problème de sélectivité des capteurs fonctionnalisés avec L-Cys-PPy-IIP, puisque les valeurs de potentiels d'oxydation des cations interférents sont très différents les uns des autres, rendant ainsi possible l'identification de ces derniers.

Cette étude comparative a mis en évidence le rôle très important de l'agent chélatant dans la conception d'un polymère à empreinte ionique et montre l'avantage d'utiliser plusieurs la techniques de transduction pour détecter un analyte donné.

## Références

- [1] Özcan, L., & Şahin, Y. (2007). Determination of paracetamol based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 127(2), 362-369.
- [2] Ebarvia, B. S., Cabanilla, S., & Sevilla III, F. (2005). Biomimetic properties and surface studies of a piezoelectric caffeine sensor based on electrosynthesized polypyrrole. *Talanta*, 66(1), 145-152.
- [3] Özcan, L., Sahin, M., & Sahin, Y. (2008). Electrochemical preparation of a molecularly imprinted polypyrrole-modified pencil graphite electrode for determination of ascorbic acid. *Sensors*, 8(9), 5792-5805.
- [4] Berthon, G. (1995). Critical evaluation of the stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains (Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 67(7), 1117-1240.
- [5] Bala, T., Prasad, B. L. V., Sastry, M., Kahaly, M. U., & Waghmare, U. V. (2007). Interaction of different metal ions with carboxylic acid group: a quantitative study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(28), 6183-6190.
- [6] Ballav, N., Das, R., Giri, S., Muliwa, A. M., Pillay, K., & Maity, A. (2018). L-cysteine doped polypyrrole (PPy@ L-Cyst): a super adsorbent for the rapid removal of Hg<sup>2+</sup> and efficient catalytic activity of the spent adsorbent for reuse. *Chemical Engineering Journal*, 345, 621-630.
- [7] Ktari, N., Fourati, N., Zerrouki, C., Ruan, M., Seydou, M., Barbaut, F., ... & Kalfat, R. (2015). Design of a polypyrrole MIP-SAW sensor for selective detection of flumequine in aqueous media. Correlation between experimental results and DFT calculations. *RSC Advances*, 5(108), 88666-88674.
- [8] Maouche, N., Guergouri, M., Gam-Derouich, S., Jouini, M., Nessark, B., & Chehimi, M. M. (2012). Molecularly imprinted polypyrrole films: Some key parameters for electrochemical picomolar detection of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 685, 21-27.
- [9] Cosnier, S., & Karyakin, A. (Eds.). (2011). *Electropolymerization: concepts, materials and applications*. John Wiley & Sons.
- [10] Le, T. H., Kim, Y., & Yoon, H. (2017). Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, 9(4), 150.
- [11] Pakade, V. E., Monageng, S. M., & Tavengwa, N. T. (2016). Removal of Ni (II) Ions from Aqueous Solutions Using Ion Imprinted Polymer Prepared from Dual Vinyl Monomers. *Asian Journal of Scientific Research*, 9, 131-142.
- [12] Luo, X., Huang, W., Shi, Q., Xu, W., Luan, Y., Yang, Y., ... & Yang, W. (2017). Electrochemical sensor based on lead ion-imprinted polymer particles for ultra-trace determination of lead ions in different real samples. *RSC advances*, 7(26), 16033-16040.
- [13] Bahrami, A., Besharati-Seidani, A., Abbaspour, A., & Shamsipur, M. (2014). A highly selective voltammetric sensor for sub-nanomolar detection of lead ions using a carbon paste electrode impregnated with novel ion imprinted polymeric nanobeads. *Electrochimica Acta*, 118, 92-99.

- [14] Dahaghin, Z., Kilmartin, P. A., & Mousavi, H. Z. (2020). Novel ion imprinted polymer electrochemical sensor for the selective detection of lead (II). *Food chemistry*, 303, 125374.
- [15] Ebrahimzadeh, H., & Behbahani, M. (2017). A novel lead imprinted polymer as the selective solid phase for extraction and trace detection of lead ions by flame atomic absorption spectrophotometry: synthesis, characterization and analytical application. *Arabian journal of chemistry*, 10, S2499-S2508.
- [16] Shrivastav, A. M., & Gupta, B. D. (2015, September). Fiber Optic SPR Sensor for Detection of Pb Ions utilizing Molecular Imprinting. In *JSAP-OSA Joint Symposia* (p. 13p\_2C\_13). Optical Society of America.
- [17] Lee, H. G., Kim, K. B., Park, G. J., Na, Y. J., Jo, H. Y., Lee, S. A., & Kim, C. (2014). An anthracene-based fluorescent sensor for sequential detection of zinc and copper ions. *Inorganic Chemistry Communications*, 39, 61-65.
- [18] Karami, H., Mousavi, M. F., & Shamsipur, M. (2003). Flow injection potentiometry by a new coated graphite ion-selective electrode for the determination of Pb<sup>2+</sup>. *Talanta*, 60(4), 775-786.
- [19] Attia, G., Rahali, S., Teka, S., Fourati, N., Zerrouki, C., Seydou, M., ... & Majdoub, M. (2018). Anthracene based surface acoustic wave sensors for picomolar detection of lead ions. Correlation between experimental results and DFT calculations. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 276, 349-355.
- [20] Zang, Y., Lei, J., Hao, Q., & Ju, H. (2014). "Signal-on" photoelectrochemical sensing strategy based on target-dependent aptamer conformational conversion for selective detection of lead (II) ion. *ACS applied materials & interfaces*, 6(18), 15991-15997.
- [21] Taghdisi, S. M., Danesh, N. M., Lavaee, P., Ramezani, M., & Abnous, K. (2016). An electrochemical aptasensor based on gold nanoparticles, thionine and hairpin structure of complementary strand of aptamer for ultrasensitive detection of lead. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 234, 462-469.
- [22] Ding, J., Zhang, D., Yu, M., Zhan, X., Zhang, D., & Zhou, P. (2018). An electrochemical aptasensor based on gold@ polypyrrole composites for detection of lead ions. *Microchimica Acta*, 185(12), 545.
- [23] Gumpu, M. B., Krishnan, U. M., & Rayappan, J. B. B. (2017). Design and development of amperometric biosensor for the detection of lead and mercury ions in water matrix—a permeability approach. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 409(17), 4257-4266.
- [24] Wen, Y., Wang, L., Li, L., Xu, L., & Liu, G. (2016). A sensitive and label-free Pb (II) fluorescence sensor based on a DNAzyme controlled G-quadruplex/thioflavin T conformation. *Sensors*, 16(12), 2155.
- [25] Gao, A., Tang, C. X., He, X. W., & Yin, X. B. (2013). Electrochemiluminescent lead biosensor based on GR-5 lead-dependent DNAzyme for Ru (phen) 3<sup>2+</sup> intercalation and lead recognition. *Analyst*, 138(1), 263-268.

- [26] Kurganov, B. I., Lobanov, A. V., Borisov, I. A., & Reshetilov, A. N. (2001). Criterion for Hill equation validity for description of biosensor calibration curves. *Analytica Chimica Acta*, 427(1), 11-19.
- [27] Magyar, J. S., Weng, T. C., Stern, C. M., Dye, D. F., Rous, B. W., Payne, J. C., ... & Penner-Hahn, J. E. (2005). Reexamination of lead (II) coordination preferences in sulfur-rich sites: implications for a critical mechanism of lead poisoning. *Journal of the American Chemical Society*, 127(26), 9495-9505.

Chapitre IV. Résultats  
expérimentaux : détection  
de deux polluants  
organiques (PO)

## 1. Introduction

La première partie de ce dernier chapitre est dédiée à la détection d'un perturbateur endocrinien : le Bisphénol A (BPA). Des électrodes en or, Au, ont été fonctionnalisées avec des polymères à empreintes moléculaires (MIP) à base de polypyrrole et de N, N'-méthylène-bis-acrylamide (MBAm). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée afin de confirmer l'extraction/reconnaissance des molécules de (BPA). Les performances analytiques de ce capteur ont ensuite été évaluées par voltammétrie à vague carrées (SWV).

La deuxième partie de ce chapitre porte sur la détection de la fluméquine (Flu), un antibiotique largement utilisé dans les bassins d'aquaculture, et dont le comportement électrochimique est relativement complexe. A notre connaissance, une seule étude a rapporté la détection électrochimique du (Flu).

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons développé un capteur électrochimique pour la détection de la fluméquine, à travers sa réaction d'oxydation électrochimique sur une électrode modifiée à base de platine fonctionnalisée par polypyrrole dopé par les cations d'argent Pt-PPy-Ag.

## 2. Motivation et choix des matériaux fonctionnels

De même que le chapitre précédent, nous avons choisi le pyrrole comme monomère fonctionnel, et ce grâce à ces propriétés intéressantes. Plusieurs équipes ont rapporté la détection du bisphénol A (BPA) par la technique d'impression moléculaire, qui est de plus en plus sollicitée puisqu'elle présente plusieurs avantages. Citons à titre d'exemple les polymères imprimés à base d'acrylamide [1-2], de vinylpyridine [3-5], polypyrrole [6] et acrylamide [7].

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi le N'-méthylène-bis-acrylamide, comme agent chélatant, et ce parce qu'il contient plusieurs groupements fonctionnels riches en électrons. La détection a été réalisée en utilisant une sonde redox  $K_3[Fe_3(CN)_6]$  /  $K_4[Fe_2(CN)_6]$ . Les signaux électrochimiques correspondront donc à l'oxydoréduction de ces sondes à la surface de l'électrode de travail. Les performances analytiques de ce capteur ont été suivies par voltammétrie à ondes carrées.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons synthétisé, par voie électrochimique, un matériau composite en polypyrrole-Ag (PPy-Ag). La combinaison de ces deux matériaux a conduit à l'amélioration de la conductivité électrique et l'augmentation de la surface active [8]. L'Acétonitrile (ACN) a été choisi comme solvant afin de solubiliser la fluméquine (Flu), insoluble dans l'eau. Le perchlorate de lithium ( $LiClO_4$ ) a été choisi comme sel de fond.

### 3. Développement d'un capteur électrochimique pour la détection du BPA

#### 3.1. Dépôt des films de polymères à empreintes moléculaires aux molécules BPA (MIP-PPy-BPA)

Avant de procéder à la réalisation des polymères à empreintes moléculaires au bisphénol A, les électrodes d'Or ont subi un nettoyage et activation.

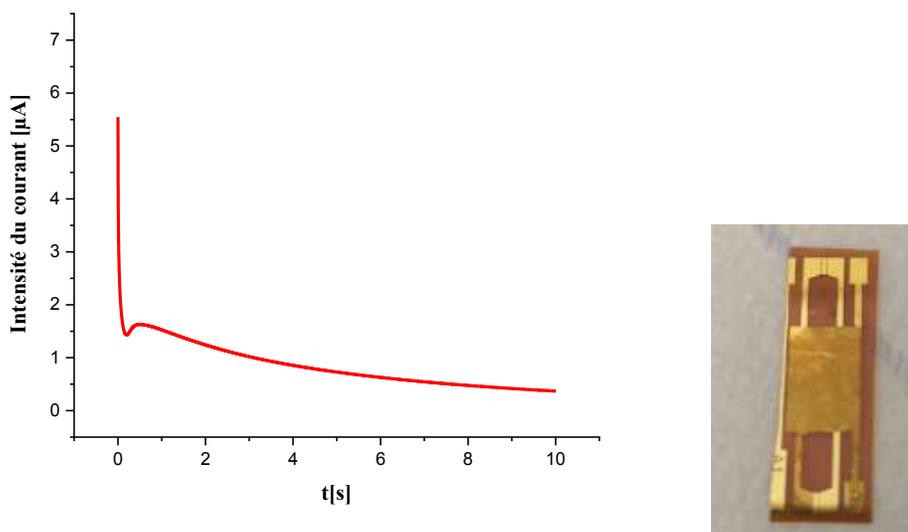
Diverses étapes de nettoyage ont été effectuées sur les surfaces d'or avant la réalisation du capteur : les électrodes d'Or ont d'abord été immergées pendant 10mn dans de l'acétone, puis pendant 10mn dans de l'éthanol, les surfaces des électrodes ont ensuite été activées avec une solution de piranha (95%  $H_2SO_4$  30%  $H_2O_2$  1:1 v/v) pendant 3mn. Cette étape a été suivie d'un rinçage copieux à l'eau ultra-pure puis à l'éthanol avant de sécher à l'air ambiant.

Les films de polypyrrole à empreintes moléculaires au bisphénol A (ont été synthétisés électrochimiquement par chronoampérométrie (CA) dans une solution aqueuse contenant  $10^{-2}$  M de pyrrole,  $10^{-4}$  M de réticulant (N, N'-Méthylène-bis-acrylamide),  $10^{-3}$  M des molécules de bisphénol A (provenant de la dissolution dans l'éthanol absolu) en présence de  $10^{-1}$  M de perchlorate de lithium, en tant qu'électrolyte support. Le choix du réticulant a été dicté par la présence des groupements carbonyles et amines qui sont riches en électrons et qui permettent la complexation avec le bisphénol A.

Dans ce qui suit les polymères à empreintes moléculaires de bisphénol A seront notés MIP-PPy-BPA. Tous ces films ont été électro-déposés par chronoampérométrie (CA) à un potentiel imposé de 1.05 V/ECS. Ce choix est motivé par le fait que la chronoampérométrie permet de contrôler l'épaisseur du film déposé [9] et d'avoir des polymères ayant de grandes surfaces actives [10].

Le transitoire obtenu lors de l'électrodéposition du MIP-PPy-MBAm (figure 5.1) montre l'allure électrochimique usuelle du polypyrrole : une diminution du courant au début, provoquée par l'oxydation des monomères de pyrrole qui s'adsorbent à la surface de l'électrode selon le processus de diffusion, suivie par une augmentation d'intensité de courant due à la croissance continue et progressive de la couche conductrice du polymère, limitée par le transfert de masse [10-11]. La durée d'électro-polymérisation a été optimisée durant nos différentes expérimentations. Elle a été de l'ordre de 10 s.

Cette étape est précédée par une électrodéposition, durant 2 s, d'une couche mince en polypyrrole sur la surface en or de l'électrode d'intérêt, et ce afin d'éviter une éventuelle complexation entre les molécules de bisphénol A et la surface en or.

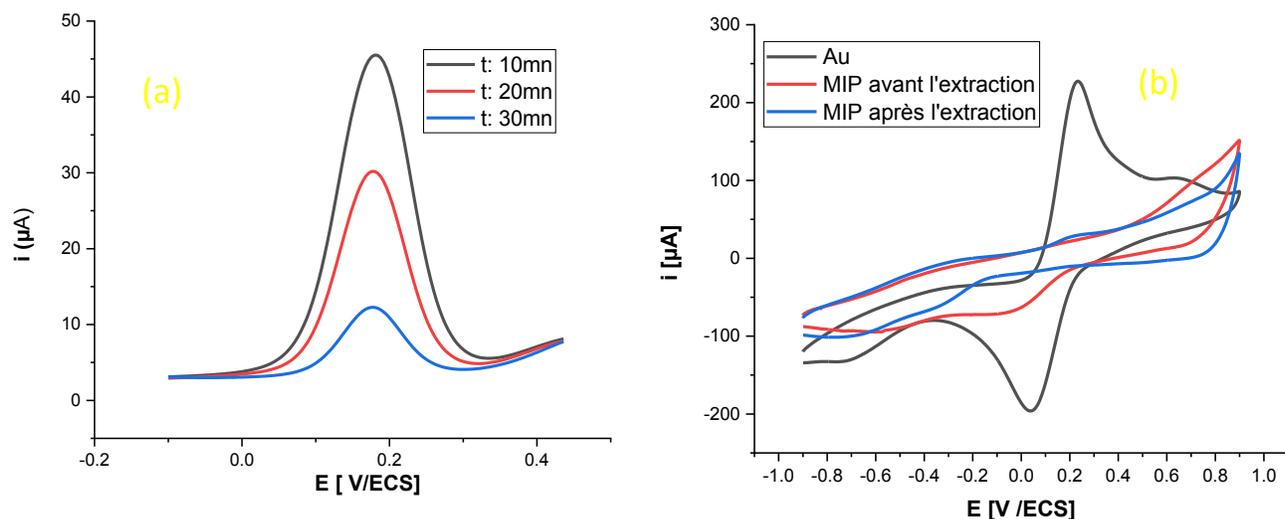


**Figure 5.1 :** (A) Chronoampérogramme enregistré lors de la formation du polymère à empreintes moléculaires de Bisphénol A (MIP-PPy-MBAm) et (B) Photo de l'électrode après la polymérisation.

### 3.2. Extraction de BPA

L'éluant le plus fréquemment rapporté dans la littérature pour l'extraction du bisphénol A d'une matrice polymérique est une solution aprotique contenant de l'acide acétique (AA) et du méthanol (MeOH) [6-7,12]. La durée d'extraction et les rapport volumiques (AA/MeOH) ont été optimisés durant nos différentes expérimentations. L'extraction est faite par immersion des électrodes dans une solution contenant de l'acide acétique et le méthanol, de rapport volumique de 1/4 : v/v pendant 30 min puis avec de l'eau ultra pure pendant 30 mn comme l'indique la figure 5.2(a).

Les surfaces d'or ont été caractérisées après chacune des étapes précédemment citées (nettoyage, électropolymérisation et extraction) par voltammétrie cyclique. L'ensemble des résultats est présenté dans la Figure. 5.2(b).



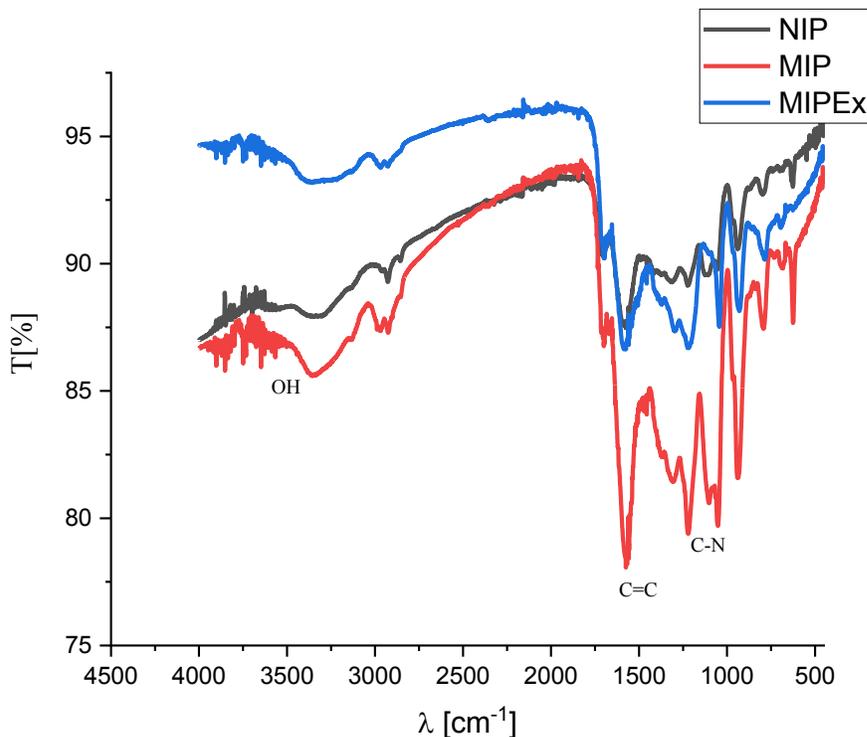
**Figure 5.2.** (a) voltammogramme à vague carré du MIP après l'extraction

(b) voltammogrammes cycliques correspondants à l'électrode après le nettoyage, le MIP avant et après l'extraction. Les mesures ont été faites dans une solution contenant du

$K_4(Fe[CN]_6)/K_3(Fe[CN]_6)$  5 mM / $H_2O$  et du KCl 0.1 M.

La figure 5.2 montre un changement remarquable de la cinétique d'oxydo-réduction de la sonde redox de  $K_4(Fe[CN]_6)/K_3(Fe[CN]_6)$  avant et après le dépôt du MIP. L'extraction des molécules de BPA, par un éluant adéquat (Méthanol/Acide acétique), engendre en effet l'apparition du pic caractéristique à l'oxydation des ions de Fe(II) en Fe(III), qui suggère que l'extraction a bien eu lieu et que les cavités (sites de reconnaissance) ont été créées au sein de la matrice polymérique [12].

La spectroscopie infrarouge a été ensuite utilisée pour caractériser les polymères imprimés, avant et après extraction, ainsi que les films non imprimés.



**Figure 5.3.** Spectres FTIR des électrodes nues (noir), revêtues de MIP (rouge) et après extraction de la cible (bleu)

Les spectres présentés sur la Figure. 5. 3 montrent une bande large à  $3357\text{ cm}^{-1}$  commune aux trois polymères, et dont l'intensité est plus importante pour le MIP que pour les NIP et MIP extrait. Cette bande correspond en effet à l'élongation de vibration des liaisons OH et N-H. Une bande distincte à  $2925\text{ cm}^{-1}$ , assignée à la bande d'élongations asymétrique des groupements  $\text{CH}_2$  est aussi observée sur les trois polymères. Cette bande est en effet caractéristique de l'agent réticulant. Par ailleurs, l'absence de vibration d'élongation de la double liaison C=C à  $1622\text{ cm}^{-1}$  valide de fait la polymérisation. Les spectres FTIR des MIPs (avant et après extraction) et du NIP présentent tous une bande d'adsorption à  $1220\text{ cm}^{-1}$  associée aux vibrations d'élongations de C-N caractéristique du pyrrole.

La présence du BPA, au sein du MIP, est mise en évidence par la présence des bandes à  $2968\text{ cm}^{-1}$  et  $1310\text{ cm}^{-1}$  et  $1052\text{ cm}^{-1}$ , toutes les trois absentes des spectres du NIP et MIP extrait, correspondant respectivement aux élongations asymétriques du  $\text{CH}_3$ , et à l'élongation C-O du BPA.

Ces spectres confirment les résultats électrochimiques. La présence de traces de BPA dans le MIP extrait pourrait être attribué à la complexité du phénomène d'extraction, qui doit être un compromis entre le maintien de la « rigidité » de la structure polymérique et l'extraction d'un nombre maximum d'analytes.

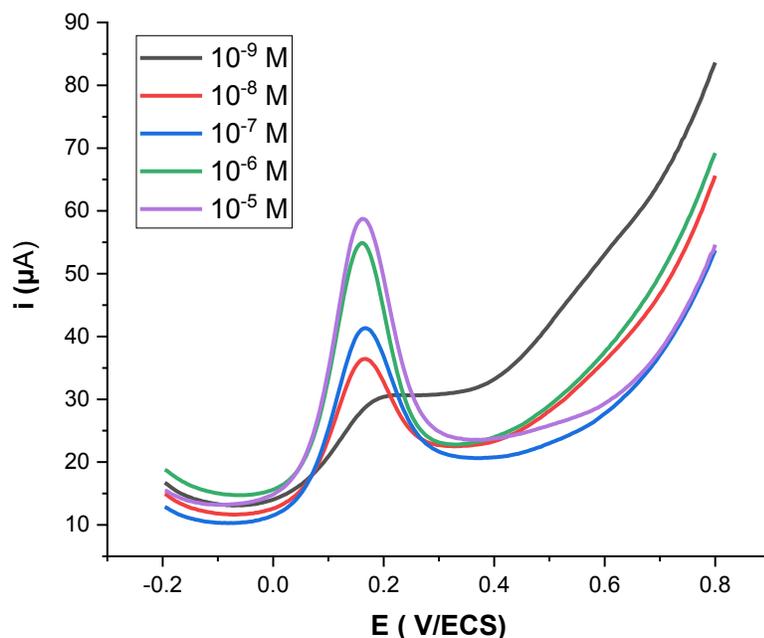
### *3.3. Performances métrologiques du capteur fonctionnalisé par avec un MIP-PPy-MBAm-BPA*

#### *3.3.1. Détection des molécules de BPA*

Après l'extraction des *templates*, les électrodes fonctionnalisées ont été incubées dans des solutions contenant des concentrations croissantes de BPA gamme allant de  $10^{-9}$  à  $10^{-5}$  M.

Les durées d'incubation dans le BPA ont été optimisées et le signal maximum a été obtenu pour une durée de 20 min.

Des analyses par SWV ont été effectuées pour suivre la réponse électrochimique du BPA. Les résultats reportés dans la figure 5.4 montrent une augmentation de l'intensité de courant du pic d'oxydation de la sonde rédox avec les concentrations de bisphénol A, confirmant ainsi la bonne reconnaissance des analytes par les cavités formées dans la matrice polymérique. Le taux de transfert d'électrons de la sonde redox augmente en effet avec la concentration de BPA. Ce phénomène est dû à la structure aromatique du (BPA) servant de relais électronique à la surface des électrodes [12].

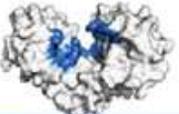


**Figure 5.4.** Réponse électrochimique du MIP extrait incubé dans des solutions de concentrations croissantes de BPA. Les mesures ont été faites par SWV dans une solution de 0.1 M KCl contenant 5 mM  $K_4(Fe[CN]_6) / K_3(Fe[CN]_6)$ .

La limite de détection (LD), définie, dans ce travail, comme étant la concentration la plus basse détectée par le capteur réalisé était de l'ordre de 1 nM. La sensibilité, calculée à partir de la pente à l'origine, était de l'ordre de  $(1.93 \pm 1.42) 10^2$  A/M.

Notre valeur de LOD a été comparée à certaines valeurs rapportées dans la littérature (tableau 5. 1) Il en ressort que notre dispositif présente une des faibles valeurs de LOD.

**Table 5.1.** Quelques limites de détections pour le Bisphénol A rapportées dans la littérature pour différents types de récepteurs et transducteurs.

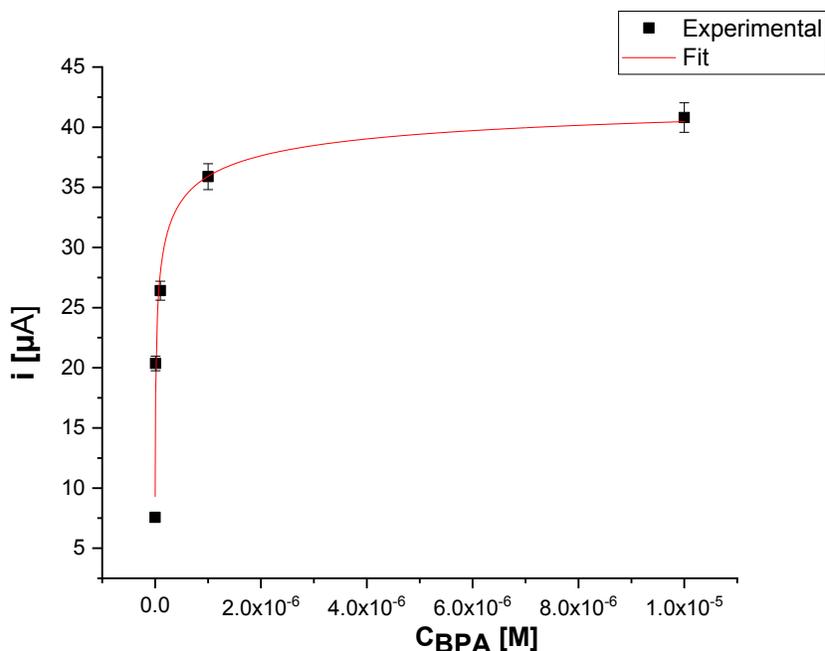
Récepteur	Nature du matériaux	Technique	LOD (M)	Réf
Impression moléculaire 	Noir d'acétylène/ EGDMA/VP	DPV	$4.22 \times 10^{-13}$	[13]
	Au-NPs/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /2ATP	CA	$1.38 \times 10^{-7}$	[14]
	Pt- DAEC	DPV	$3.2 \times 10^{-9}$	[15]
ADN 	Au-NPs/MCH	EIS	$7.2 \times 10^{-12}$	[16]
	Au-NPs/MCH	ECL	$76 \times 10^{-12}$	[17]
	HRP/Au-NPs/rGO	EIS	$2.6 \times 10^{-12}$	[18]
Anticorps-Antigène 	PV/ BHPVA-BSA	EIS	$3 \times 10^{-7}$	[19]
	PV/ BHPVA-HRP	ELISA	$2 \times 10^{-6}$	[20]
	JugBPA	SWV	$2 \times 10^{-9}$	[21]

**EGDMA** : éthylène glycol di-méthacrylate, **VP** : vinyle pyridine, **2ATP** : 2-Aminothiophenol, **Au-NPs** : nanoparticules d'Au, **DAEC** : diamino-9-éthyl-carbazol, **MCH** : Mercaptoethanol, **HRP** : Horseradish peroxidase, **rGO** : oxyde de graphène réduit, **PV** : Polyclonal, **BHPVA** : 4,4-bis(4-hydroxyphenyl) valeric acid, **BSA**: Bovine serum albumin, **JugBPA** : Juglone carboxy-ethylate-bisphénol a.

La courbe de calibration du capteur est présentée dans la figure 5.5. L'ajustement le plus approprié a été fait avec le modèle de Hill et Onsite (Eq.1)

$$I(C) = \frac{A_3 \times C}{K'_{d1} + C} + \frac{A_4 \times C^\alpha}{K'_{d2} + C^\alpha} \quad (\text{Eq.1})$$

$I(C)$  correspond à la variation d'intensité du courant pour une concentration  $C$  de bisphénol A (BPA) donnée,  $K_d$  est la constante de dissociation,  $A$  est une constante empirique et  $\alpha$  est le coefficient de Hill.



**Figure 5.5.** Variations d'intensités du courant en fonction des concentrations de BPA.

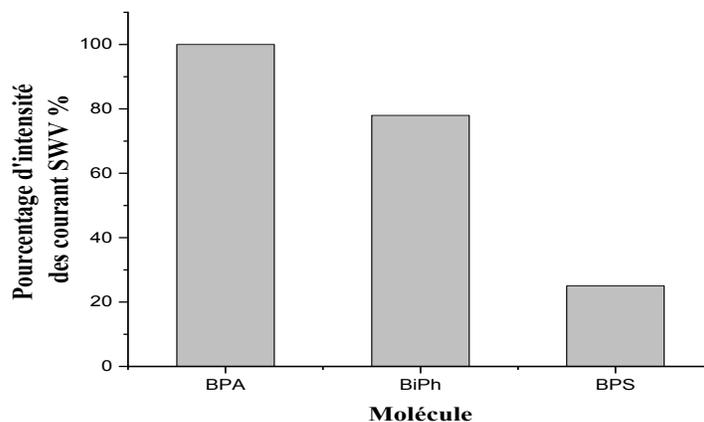
La constante de dissociation  $K_d$  a été trouvée de l'ordre :  $K_{d1} = (5.40 \pm 0.27)10^{-7}$  M et  $K_{d1} = (2.17 \pm 0.02)10^{-9}$  M ce qui indique une forte affinité entre le BPA et le MIP.  $\alpha$  a été trouvée de l'ordre de  $(0.40 \pm 0.10)$ , ce qui indique que les interactions entre les ions et le MIP sont de type coopératif négatif.

Les tests de sélectivité ont été effectués avec le bisphénol S (BPS) et le biphenyl (BiPh) dont les formules chimiques sont présentées dans la figure 5.6.



**Figure 5.6.** Structures chimiques du BPA, BiPh, BPS

Un polymère à empreintes moléculaires de bisphénol A MIP-PPy-MBAm a été donc fraîchement extrait est incubé pendant 20 mn dans une solution contenant  $10^{-3}$  M de la molécule d'intérêt. Cette étape a été suivie par un rinçage copieux à l'eau distillée, avant d'effectuer les mesures électrochimiques par voltammétrie à vague carrée (SWV) faites par rapport à la sonde redox  $K_3[Fe_3(CN)_6] / K_4[Fe_2(CN)_6]$ . Les variations normalisées de pics de courant sont rapportées dans la Figure. 5.7.



**Figure. 5.7 :** Variations normalisées des pics de courant en fonction de la nature de l'analyte détectée (le BPA est le template, les BPS et BiPh sont des interférents)

Les résultats présentés dans la Figure. 5.7 ont montré que le MIP détecte nettement mieux le BPA que le BPS. Le signal relativement élevé des molécules de BiPh pourrait être attribué à la faible taille de ces molécules qui faciliterait leurs insertions dans les empreintes formées dans les cavités.

En dépit de la sensibilité et de la constante de dissociation du film conçu à partir de polypyrrole et de N, N'-Méthylène-bis-acrylamide, le capteur présente une réponse considérable vis-à-vis aux molécules de biphenyl.

Dans la seconde partie de ce chapitre, sont présentées des expériences préliminaires concernant la détection de la fluméquine avec des matériaux composites à base de Polypyrrole-Argent (PPy-Ag).

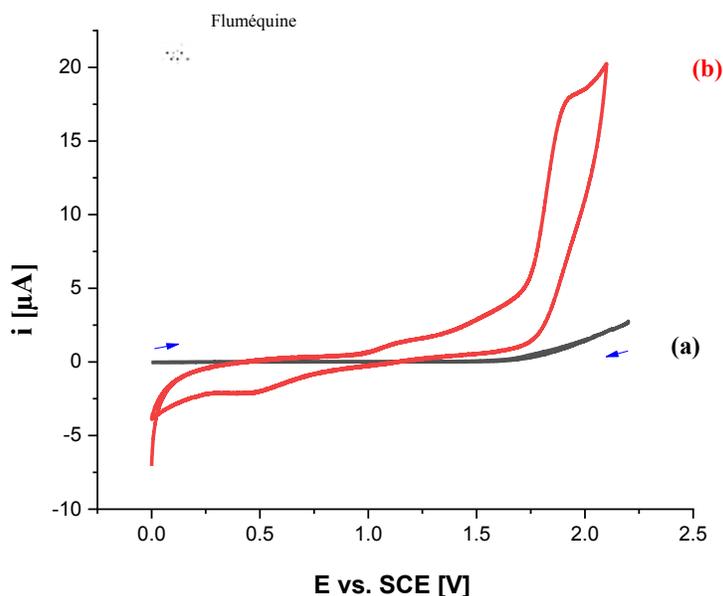
#### **4. Capteurs à base de composites polypyrrole PPy-Ag pour la détection de la fluméquine**

##### ***4.1. Comportement électrochimique de la fluméquine (Flu)***

Avant d'aborder l'étude électrochimique par voltammétrie cyclique, il est nécessaire de déterminer le domaine d'électro-activité de la fluméquine et celui de la stabilité du solvant/électrolyte support. La figure 5.8 montre le voltammogramme, enregistré entre 0 et 2,2 V, dans une solution d'acétonitrile contenant du LiClO<sub>4</sub> à 0,1 M, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'électrode de travail était en platine avec un diamètre (d = 1 mm).

De la figure 5.8 il en ressort : a) qu'en l'absence de fluméquine, aucun pic n'est enregistré, dans le domaine étudié et que le domaine est limité par le dégagement de l'oxygène ; b) l'ajout de 10<sup>-3</sup> M de la fluméquine engendre l'apparition d'un pic d'oxydation qui apparaît à 1.7 V/ECS. Ce pic est probablement dû à l'oxydation du groupement carboxylique

COOH de la fluméquine. Le phénomène de réduction se produit quant à lui aux alentours de 0.5 V/ECS.



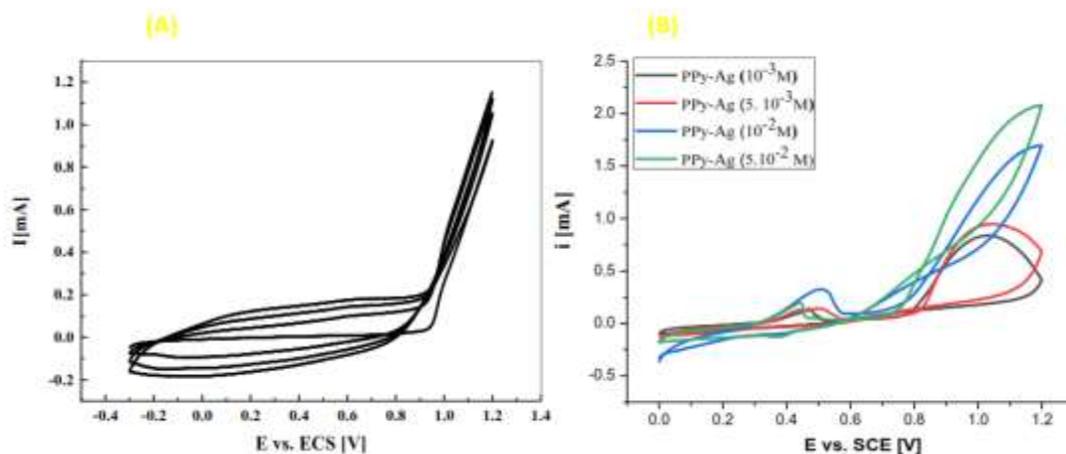
**Figure 5.8.** Voltampérogrammes cycliques relatifs à (a) en l'absence de fluméquine et (b) en présence de  $10^{-3}$  M de fluméquine dans une solution de ACN/LiClO<sub>4</sub> 0,1 M. La vitesse de balayage est égale à 50 mV/s.

#### 4.2. Préparation des composites PPy-Ag

Les composites PPy-Ag ont été préparés par voltammétrie cyclique sur une électrode en platine plongée dans une solution 0.01 M pyrrole contenant des cations d'argent (provenant de la dissolution de nitrate d'argent) et du LiClO<sub>4</sub> 0,1M comme sel de fond. La vitesse de balayage est maintenue à 50 mV/s. Le voltamogramme correspondant, présenté dans la figure 5.9A, a permis de mettre en évidence les quatre étapes de réaction : la formation de cations radicalaires, la combinaison radicalaire, la déprotonation et la polymérisation [22].

Différentes teneurs en argent ont été testées dans le cadre de cette thèse. Nous avons fait le choix de présenter le premier cycle pour chacun des composites formés. Les voltammogrammes, présentés dans la Figure 5.9B, montrent un pic premier d'oxydation vers 0,4V /ECS correspondant à l'oxydation de l'Ag, comme démontré par Atmeh et *al.*, [23], et un deuxième pic vers 1 V résultant de l'oxydation du pyrrole à son radical cation. L'apparition du pic d'oxydation d'argent suggère que ce dernier a modifié le comportement électrochimique de polypyrrole et qu'il s'est peut-être introduit et s'est dispersé sous forme de particules métalliques ou complexes dans le polypyrrole. Dans la vague de réduction, on observe un pic à 0,42 V/ECS dû à la réduction polypyrrole.

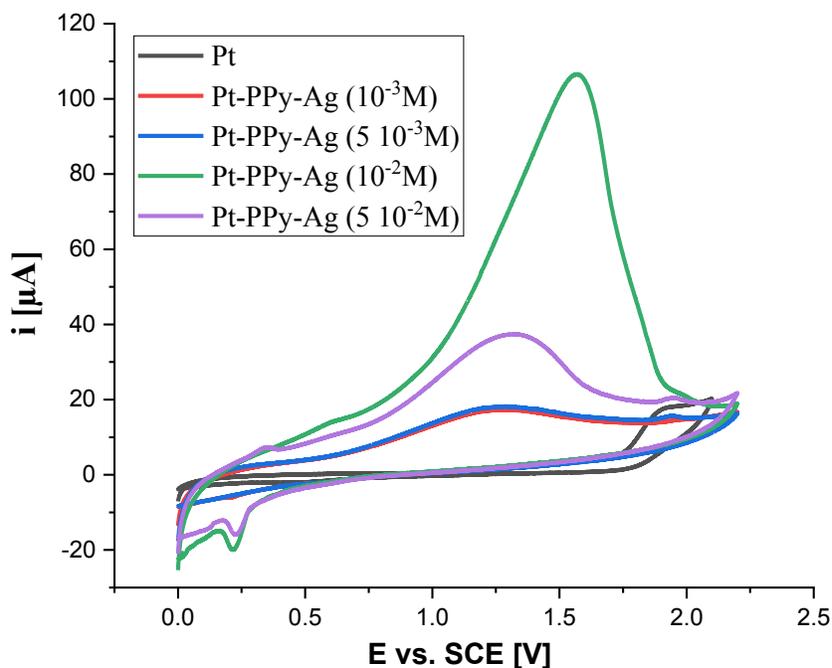
La figure 9.b montre aussi une augmentation de l'intensité de courant et un déplacement des potentiels vers les valeurs positives avec l'augmentation de la concentration en argent de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  M. Cependant, on remarque une diminution de l'intensité du courant pour la concentration de  $5 \cdot 10^{-2}$  M.



**Figure 5.9.** Voltampérogrammes cycliques correspondants à l'électro-polymérisation de  
 (A) : pyrrole ( $10^{-2}$ M) dans une solution de  $H_2O/LiClO_4$  (0,1M) ;  
 (B) pyrrole ( $10^{-2}$ M) +  $AgNO_3$  à différentes concentrations. La vitesse de balayage est de  
 50 mV/s pour l'ensemble des mesures

### 4.3. Réponse électrochimique de la fluméquine (Flu) sur PPy-Ag

Une fois les composites PPy-Ag formés, nous avons procédé à la détection de la fluméquine à une concentration fixe de  $10^{-3}$  M. Les voltammogrammes correspondants sont présentés dans la Figure 5.10.

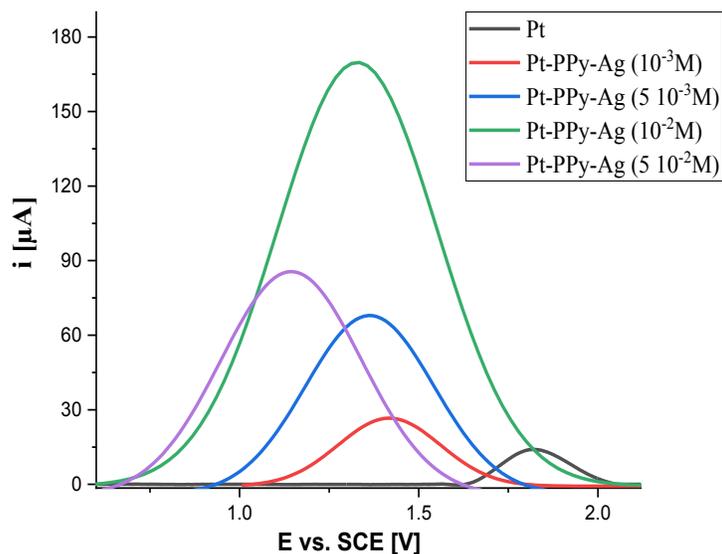


**Figure 5.10.** Voltammogrammes cycliques relatifs à la détection de  $10^{-3}$  M de fluméquine par des électrodes de Pt et de Pt-PPy-Ag (avec différentes concentrations d'argent).

La détection est faite dans une solution de ACN/LiClO<sub>4</sub> 0,1 M avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

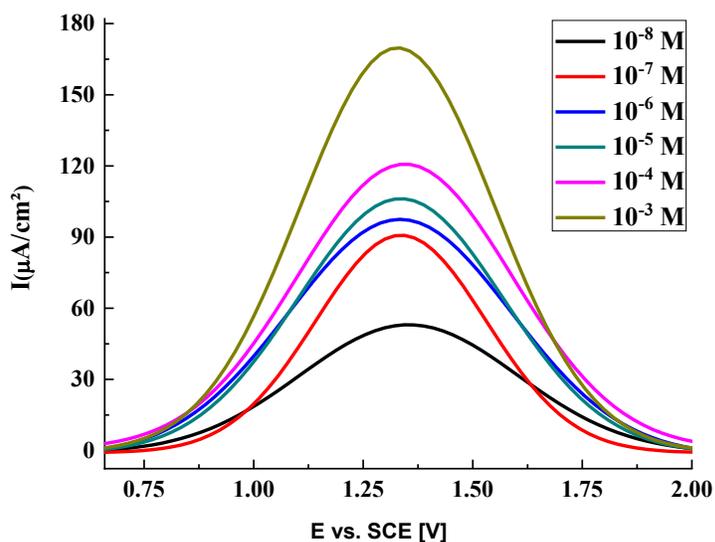
Sur ce graphe, on remarque bien un effet électro-catalytique qui s'est traduit par une augmentation du courant avec la concentration d'argent pour les concentrations allant de  $10^{-3}$  M à  $10^{-2}$  M. Au-delà, le phénomène inverse se produit.

Cette augmentation des valeurs des pics de courant peut être reliée à l'oxydation de la fluméquine sur les électrodes fonctionnalisées avec le composite Pt-PPy-Ag par rapport à l'électrode de Pt seule. Nous remarquons aussi un déplacement des potentiels vers des valeurs plus positives suggérant que la cinétique d'oxydation a changé (figure 5.1). En effet, le déplacement des valeurs de potentiel dans un spectre SWV dépend de la nature de l'électrode et de la surface « réelle » sur laquelle les échanges ont lieu. A ceci s'ajoute le fait que l'augmentation de la teneur en argent permet l'amélioration de la conductivité électrique des composites, grâce à l'interconnexion qui pourrait s'établir entre les particules d'Ag dans la matrice polymérique en polypyrrole, comme rapporté par Jung et *al.*, [24]. L'élargissement des pics d'oxydation pourrait être attribué, quant à lui, à la formation de films à la surface de l'électrode. Ces résultats sont confirmés par la voltammétrie à vague carrée (SWV), qui montrent clairement que l'électrode modifiée par Pt-PPy-Ag avec une concentration d'ions argent égale à  $10^{-2}$  M possède la meilleure activité électrochimique vis-à-vis à l'oxydation électrochimique de la fluméquine.



**Figure 5.11.** Voltammogrammes à vagues carrées pour la détection d'une concentration de  $10^{-3}$  M de fluméquine sur les électrodes de Pt et de Pt-PPy-Ag. Les mesures ont été faites dans une solution de ACN/LiClO<sub>4</sub> 0,1 M. Duration : 0.02s, amplitude : 2mV, Pulse : 50 mV.

Cette électrode modifiée de Pt-PPy-Ag, a été ensuite utilisée pour le suivi de l'oxydation électro catalytique de la fluméquine dans une gamme de concentration allant de  $10^{-3}$  à  $10^{-8}$  M et dans une fenêtre de potentiel comprise entre 0.7 et 2 V/ECS. Les résultats présentés dans la figure 5.12 montrent une augmentation d'intensité des pics d'oxydation avec l'augmentation des concentrations des molécules de fluméquine (Flu). La limite de détection, définie dans ce travail comme étant la plus faible concentration détectée, était égale à de  $10^{-8}$  M.



**Figure 5.12.** Voltammogrammes à vagues carrées relatifs à l'oxydation de la fluméquine à différentes concentrations sur une électrode de Pt-PPy-Ag ( $10^{-2}M$ ) dans une solution de ACN/LiClO<sub>4</sub> 0,1 M. Duration : 0.02s, amplitude : 2mV, Pulse : 50 mV.

L'ajustement le plus approprié des données électrochimiques, présenté dans la figure 5.6, a été obtenu avec le modèle de Hill :

$$I(C) = \frac{A \times C^\alpha}{K_d^\alpha + C^\alpha} \quad (\text{Eq.2})$$

avec  $K_d = (1.57 \pm 0.39) \times 10^{-8} M$

Ces expériences préliminaires ont permis de réaliser une électrode modifiée, à base de polypyrrole et nanoparticules d'argent (PPy-Ag), pour le suivi et la détection de la fluméquine.

## 5. Conclusions

Nous avons développé, dans le cadre de cette thèse et en plus du capteur électrochimique pour la détection des ions plomb, deux capteurs autres pour la détection

de deux polluants organiques : un perturbateur endocrinien (bisphénol A) et un antibiotique fréquemment utilisé dans les bassins d'aquaculture (fluméquine).

Le premier capteur a été fonctionnalisé avec un polymère à empreintes moléculaires avec un monomère fonctionnel en pyrrole et un agent chélatant en N, N'-Méthylène-bis-acrylamide. La limite de détection de ce capteur était de l'ordre de 1 nM. La constante d'association entre le MIP et le BPA, calculée à partir d'une modélisation des courbes de calibration avec le modèle de Hill, a été trouvée de l'ordre de  $K_d = (2.59 \pm 2.10) \times 10^{-8}$  M indique une forte affinité entre l'analyte et le polymère imprimé.

La seconde partie de ce chapitre a été dédiée à la synthèse d'un matériau composite à partir de polypyrrole et de nanoparticules d'argents. Une étude sur l'effet électro-catalytique de la réaction d'oxydation de la fluméquine (Flu) a été ensuite menée. Le nano-composite réalisé a été utilisé par la suite comme sonde électrochimique pour la détection de la fluméquine dans un solvant organique. Les résultats électrochimiques obtenus ont montré une bonne sensibilité et une bonne limite de détection du capteur réalisé.

## Références

- [1] Wang, Y., Ding, Y., Rong, F., & Fu, D. (2012). A study of the precipitation polymerization of bisphenol A-imprinted polymer microspheres and their application in solid-phase extraction. *Polymer bulletin*, 68(5), 1255-1270.
- [2] Wang, Y., Liu, Q., Rong, F., & Fu, D. (2011). A facile method for grafting of bisphenol A imprinted polymer shells onto poly (divinylbenzene) microspheres through precipitation polymerization. *Applied surface science*, 257(15), 6704-6710.
- [3] Wu, Y. T., Zhang, Y. H., Zhang, M., Liu, F., Wan, Y. C., Huang, Z., ... & Lu, B. (2014). Selective and simultaneous determination of trace bisphenol A and tebuconazole in vegetable and juice samples by membrane-based molecularly imprinted solid-phase extraction and HPLC. *Food chemistry*, 164, 527-535.
- [4] Jiang, M., Shi, Y., Zhang, R. L., Shi, C. H., Peng, Y., Huang, Z., & Lu, B. (2009). Selective molecularly imprinted stationary phases for Bisphenol A analysis

- prepared by modified precipitation polymerization. *Journal of separation science*, 32(19), 3265-3273A.
- [5] Mei, S., Wu, D., Jiang, M., Lu, B., Lim, J. M., Zhou, Y. K., & Lee, Y. I. (2011). Determination of trace bisphenol A in complex samples using selective molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with capillary electrophoresis. *Microchemical Journal*, 98(1), 150-155.
- [6] Beduk, T., Lahcen, A. A., Tashkandi, N., & Salama, K. N. (2020). One-step electrosynthesized molecularly imprinted polymer on laser scribed graphene bisphenol a sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128026.
- [7] Messaoud, N. B., Lahcen, A. A., Dridi, C., & Amine, A. (2018). Ultrasound assisted magnetic imprinted polymer combined sensor based on carbon black and gold nanoparticles for selective and sensitive electrochemical detection of bisphenol A. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 276, 304-312.
- [8] Stejskal, J. (2013). Conducting polymer-silver composites. *Chemical Papers*, 67(8), 814-848.
- [9] Ktari, N., Fourati, N., Zerrouki, C., Ruan, M., Seydou, M., Barbaut, F., ... & Kalfat, R. (2015). Design of a polypyrrole MIP-SAW sensor for selective detection of flumequine in aqueous media. Correlation between experimental results and DFT calculations. *RSC Advances*, 5(108), 88666-88674.
- [10] Maouche, N., Guergouri, M., Gam-Derouich, S., Jouini, M., Nessark, B., & Chehimi, M. M. (2012). Molecularly imprinted polypyrrole films: Some key parameters for electrochemical picomolar detection of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 685, 21-27.
- [11] Cosnier, S., & Karyakin, A. (Eds.). (2011). *Electropolymerization: concepts, materials and applications*. John Wiley & Sons.
- [12] Galai, H. C., Namour, P., Bonhomme, A., Bessueille, F., Hentati, S. B., & Jaffrezic-Renault, N. (2020). Elaboration of an Imprinted Polymer Film Based on Chitosan Electrodeposition for the Voltammetric Detection of BPA. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(2), 027507.
- [13] Xu, W., Yuan, F., Li, C., Huang, W., Wu, X., Yin, Z., & Yang, W. (2016). Acetylene black paste electrode modified with molecularly imprinted polymers/graphene for the determination of bisphenol A. *Journal of separation science*, 39(24), 4851-4857.
- [14] Huang, J., Zhang, X., Liu, S., Lin, Q., He, X., Xing, X., & Lian, W. (2011). Electrochemical sensor for bisphenol A detection based on molecularly imprinted polymers and gold nanoparticles. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(11), 1323.
- [15] Zheng, W., Xiong, Z., Li, H., Yu, S., Li, G., Niu, L., & Liu, W. (2018). Electrodeposited Pt@ Molecularly imprinted polymer core-shell nanostructure: Enhanced sensing platform for sensitive and selective detection of bisphenol A. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 272, 655-661.
- [16] Ma, Y., Liu, J., & Li, H. (2017). Diamond-based electrochemical aptasensor realizing a femtomolar detection limit of bisphenol A. *Biosensors and Bioelectronics*, 92, 21-25.
- [17] Ye, S., Ye, R., Shi, Y., Qiu, B., Guo, L., Huang, D., ... & Chen, G. (2017). Highly sensitive aptamer based on electrochemiluminescence biosensor for label-

- free detection of bisphenol A. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 409(30), 7145-7151.
- [18] Vilian, A. E., Giribabu, K., Choe, S. R., Muruganatham, R., Lee, H., Roh, C., ... & Han, Y. K. (2017). A spick-and-span approach to the immobilization of horseradish peroxidase on Au nanospheres incorporated with a methionine/graphene biomatrix for the determination of endocrine disruptor bisphenol A. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 251, 804-812.
- [19] Rahman, M. A., Shiddiky, M. J., Park, J. S., & Shim, Y. B. (2007). An impedimetric immunosensor for the label-free detection of bisphenol A. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(11), 2464-2470.
- [20] Kim, A., Li, C. R., Jin, C. F., Lee, K. W., Lee, S. H., Shon, K. J., ... & Park, J. S. (2007). A sensitive and reliable quantification method for bisphenol A based on modified competitive ELISA method. *Chemosphere*, 68(7), 1204-1209.
- [21] Wang, X., Reisberg, S., Serradji, N., Anquetin, G., Pham, M. C., Wu, W., ... & Piro, B. (2014). E-assay concept: detection of bisphenol A with a label-free electrochemical competitive immunoassay. *Biosensors and Bioelectronics*, 53, 214-219.
- [22] Lee, J. M., Lee, D. G., Lee, S. J., Kim, J. H., & Cheong, I. W. (2009). One-Step Synthetic Route for Conducting Core–Shell Poly (styrene/pyrrole) Nanoparticles. *Macromolecules*, 42(13), 4511-4519.
- [23] Atmeh, M., & Alcock-Earley, B. E. (2011). A conducting polymer/Ag nanoparticle composite as a nitrate sensor. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(11), 1341.
- [24] Jung, Y. J., Govindaiah, P., Choi, S. W., Cheong, I. W., & Kim, J. H. (2011). Morphology and conducting property of Ag/poly (pyrrole) composite nanoparticles: Effect of polymeric stabilizers. *Synthetic Metals*, 161(17-18), 1991-1995.

# Conclusion générale

Ce travail de thèse était dédié au développement de divers types de capteurs pour la détection de trois polluants environnementaux : les ions de métaux lourds, un perturbateur endocrinien et un antibiotique.

Dans la première partie, des polymères à empreintes ioniques ont été synthétisés pour la détection sélective du plomb. Nous avons choisi le pyrrole comme monomère fonctionnel, et deux types de chélatants : l'acide acrylique et la L-Cystéine. Les résultats gravimétriques ont montré que le capteur fonctionnalisé avec AA-PPy-IIP présente de meilleures performances métrologiques, en termes de limite de détection et de sensibilité, que celui fonctionnalisé avec L-Cys-PPy-IIP. Les constantes de dissociation caractéristiques de la reconnaissance des ions Pb(II) par les deux IIPs ont été calculées à partir de l'ajustement théorique des courbes de calibration avec un modèle mixte Hill/one site. Les valeurs estimées étaient :  $K_{d1} = (1.1 \pm 0.3) 10^{-13}$  et  $K_{d2} = (5.9 \pm 1.8) 10^{-10}$  M pour AA-PPy-IIP et  $K_{d1} = (1.1 \pm 0.4) \times 10^{-10}$  et  $K_{d2} = (1.1 \pm 0.8) \times 10^{-5}$  M pour L-Cys-PPy-IIP. Ces valeurs accentuent que l'affinité entre les ions Pb(II) et AA-PPy-IIP est plus forte que celle entre les ions Pb(II) et L-Cys-PPy-IIP.

Les tests de sélectivité ont été faits avec divers ions interférents bivalents : Hg(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) et Ni(II). Les résultats gravimétriques ont montré que seul le capteur à la base de AA-PPy-IIP était sélectif vis-à-vis les ions Pb(II). La transduction électrochimique a été ensuite étudiée pour surmonter le problème de sélectivité de L-Cys-PPy-IIP. Ce choix est dû au fait que les valeurs de potentiels des cations interférents sont très différentes, ce qui rend leur identification possible. La constante de dissociation calculée à partir de la courbe d'étalonnage électrochimique était de même ordre de grandeur que celle calculée à partir de la gravimétrie.

La deuxième partie de cette thèse était dédiée à la conception de polymères à empreintes moléculaires (MIPs) pour la détection du bisphénol A (BPA). Nous avons donc choisi le pyrrole comme monomère fonctionnel, et le N'-méthylène-bis-acrylamide, comme agent chélatant. L'étude des performances métrologiques du capteur électrochimique fonctionnalisé avec un MIP-PPy-MBAm ont montré que ce capteur présente une sensibilité de l'ordre de  $(1.93 \pm 1.42) 10^2$  A/M et une limite de détection de l'ordre du nanomole. La constante de dissociation caractéristique de la reconnaissance des molécules de bisphénol A (BPA) par le MIP, calculé à partir de l'ajustement le plus approprié de la courbe de calibration, a été estimée à  $K_d : (2.59 \pm 2.10) \times 10^{-8}$  M.

La dernière partie de ce manuscrit concerne une étude électro-catalytique de l'oxydation de la Fluméquine (Flu). Elle a été réalisée sur de nouveaux matériaux composites de PPy –Ag. Le design de ces composite a été préparé via une approche simple et efficace. Nous avons montré que la présence des ions métalliques en argent a amélioré, de manière significative, l'activité électro-catalytique des composites lors de l'oxydation de la flumequine. Cette amélioration s'est traduite par une augmentation de l'intensité de courant et par un déplacement des potentiels vers les valeurs inférieures.

En résumé les résultats obtenus ont montré que l'étape clé pour la réussite d'un capteur chimique est l'étape de fonctionnalisation. Nous avons testé différentes techniques de fonctionnalisation dans le cadre de ce travail : l'impression ionique et moléculaire et le dépôt de matériaux composites. Diverses étapes ont été nécessaires pour l'optimisation de l'ensemble des paramètres mis en jeu : choix des monomères fonctionnels, des chélatants, des solvants, des sels de fonds (pour les mesures électrochimiques).

Une corrélation des résultats par deux techniques de transductions reste un atout majeur pour s'affranchir des biais expérimentaux.

Comme perspective nous prévoyons d'étendre cette étude à d'autres polluants chimiques présents dans la région de Sétif. Une approche par modélisation nous aidera à choisir les meilleurs matériaux à utiliser pour la fonctionnalisation de nos capteurs.

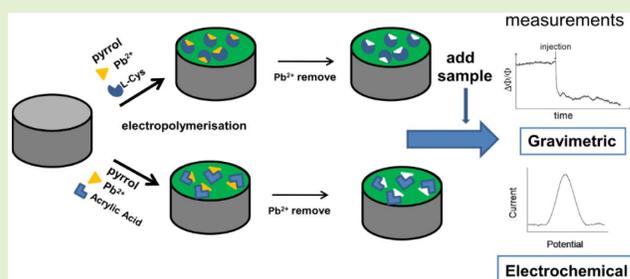
# Annexe

# Design of L-Cysteine and Acrylic Acid Imprinted Polypyrrole Sensors for Picomolar Detection of Lead Ions in Simple and Real Media

Houssem Eddine El Yamine Sakhraoui<sup>1</sup>, Zouhour Mazouz, Ghada Attia, Najla Fourati, Chouki Zerrouki, Naima Maouche, Ali Othmane, Nourdin Yaakoubi, Rafik Kalfat, Ahmed Madani, and Belkacem Nessark

**Abstract**—104 MHz surface acoustic wave sensors, functionalized with two polypyrrole (PPy) imprinted polymers, were designed for lead ion detection in liquid media. The main difference between the two ionic imprinted polymers (IIP) is related to the nature of the chelating agent: L-Cysteine (L-Cys) for the former and acrylic acid (AA) for the latter. Performances of the IIPs based sensors were compared in terms of sensitivity, limits of detection (LOD), dissociation constants and selectivity. The gravimetric results indicated that both designed sensors can detect picomolar concentrations of lead ions. These values are, in fact, significantly inferior to the World Health Organization (WHO) maximum accepted limit in drinking water, and among the lowest LODs ever reported in the literature. The relevant dissociation constants, calculated from the most appropriate fits of the calibration curves, were estimated at:  $K_{d1} = (1.1 \pm 0.4) \times 10^{-10}$  M and  $K_{d2} = (1.1 \pm 0.8) \times 10^{-5}$  M for L-Cys-IIP/ $Pb^{2+}$  and  $K_{d1} = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-13}$  M and  $K_{d2} = (5.9 \pm 1.8) \times 10^{-10}$  M for AA-PPy-IIP/ $Pb^{2+}$ , thus confirming the strong binding between the designed IIPs and lead ions. Selectivity tests were investigated with mercury, cadmium, copper, zinc, and nickel divalent ions, which largely coexist with lead ions in soils, rivers, and wastewaters.

**Index Terms**—Acrylic acid, ion imprinted polymers, lead ions detection, L-Cysteine, SAW and electrochemical sensors.



## I. INTRODUCTION

**B**ECAUSE of urban expansion and industrial production, exposure to heavy metals has become a social,

Manuscript received October 17, 2019; revised December 12, 2019; accepted December 16, 2019. Date of publication December 24, 2019; date of current version March 17, 2020. The work of Houssem Eddine El YamineSakhraoui, Naima Maouche, Ahmed Madani, and BelkacemNessark was supported by the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research through the CNEPRU Project under Grant No A16N1UN190120150006. The associate editor coordinating the review of this article and approving it for publication was Prof. Sheng-Shian Li. (Corresponding author: Najla Fourati.)

Houssem Eddine El Yamine Sakhraoui, Naima Maouche, Ahmed Madani, and Belkacem Nessark are with LEM, Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Sétif 119000, Algeria (e-mail: sakh.sem@univ-setif.dz; nmaouche@univ-setif.dz; madanidz2002@yahoo.fr; b.nessark@yahoo.fr).

Zouhour Mazouz and Rafik Kalfat are with LMTA, INRAP, BioTech Pole Sidi Thabet, Sidi Thabet, Tunisia (e-mail: mazouz.zouhour645@gmail.com; rafik.kalfat@gmail.com).

Ghada Attia, Najla Fourati, and Chouki Zerrouki are with SATIE, Cnam, 75003 Paris, France (e-mail: ghada.attia@lecnam.net; fourati@cnam.fr; zerrouki@cnam.fr).

Ali Othmane is with LIMA, Faculté de Médecine de Monastir, Université de Monastir, Monastir 5019, Tunisia (e-mail: ali.othmane54@gmail.com).

Nourdin Yaakoubi is with LAUM, University of Le Mans, 72085 Le Mans, France (e-mail: nourdin.yaakoubi@univ-lemans.fr).

Digital Object Identifier 10.1109/JSEN.2019.2961984

environmental and health concern. Sectors such as mining, metallurgy, electroplating, chemical fertilizer production, paper and pesticide manufacturing, are responsible for the presence of heavy metals in the ecosystem. Among these substances, lead is considered as one of the most hazardous elements to human health even at low concentrations because of its high toxicity for the nervous and immune systems [1]. In fact, lead can be easily absorbed and accumulated with inorganic and organic materials to form harmful chemical combinations. The World Health Organization (WHO) has established a guideline limiting  $Pb^{2+}$  concentration in drinking water to  $10 \mu\text{g/l}$  [2].

Several high sensitive analytical methods are already used for trace detection of toxic heavy metals: flame or electrothermal atomic absorption spectrometry (F-AAS, ET-AAS) [3]–[5], surface enhanced Raman spectrometry (SERS) [6], liquid–liquid extraction [7], [8], single drop micro extraction (SDME) [9]–[11], sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry [12], inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) [13], hydride generation atomic absorption spectrometry [14].

Despite their high sensitivity, selectivity and accuracy, most of these methods are expensive, time-consuming, and require important sample volumes and several manipulation steps.

Researches were thus oriented towards the development of facile organic and inorganic monolayers for lead tracking and monitoring e.g., DNA [15], aptamers [16], organic chelating groups [17], [18], PAN-incorporated Nafion [19], zeolite [20], SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed-oxide [21], clay nano particles [22], silica [23], anthracenes [24], and ion imprinted polymers [25].

Ion imprinting is certainly among the most promising techniques for heavy ion capture. The principle is based on making predetermined specific recognition sites, in an organic polymer matrix, which are complementary to the templates in both shape and chemical functions [26], [27]. Besides a judicious choice of functional monomers, the design of efficient ionic imprinted polymers (IIP) requires the use of a crosslinking agent, which permits to create selective binding sites after template extraction [28]. The polymerization process must be a compromise between enough rigidity to ensure the imprints shape, and appropriate flexibility to allow removal of ions from the polymeric matrix.

Two Pb<sup>2+</sup> imprinted polypyrrole films were designed in the present study. The main difference between them is related to the nature of the chelating agent: L-cysteine or acrylic acid. Several reasons have motivated the choice of these two agents. The efficiency of cysteine-rich proteins in removing heavy metals from cells and tissues [29], [30] has inspired the use of L-Cysteine (L-Cys) as an eco-friendly agent for extracting heavy metals from a contaminated environment. Thanks to its amino, thiol and carboxylic groups, L-Cys has a strong tendency to coordinate with cations in general and heavy metal ions in particular [31]–[34]. Acrylic acid (AA) is the most used chelating agent. Numerous studies reported its polymerization or graft copolymerization to backbones such as cellulose [35], chitosan granules [36], or the biomass of *Penicillium chrysogenum* [37]. In the current study, we have chosen to use AA as a simple “small molecule” which offers an accessible carboxylate group. This study aims to compare the metrological performances of a shear horizontal surface acoustic wave (SH-SAW) sensor functionalized with L-Cys-PPy and AA-PPy imprinted polymers.

Traditional gravimetric-based sensors include those based on acoustic devices such as the SAW, the SH SAW or Lamb wave-based ones. The basic principle of SAW sensors is the detection of changes in the propagation characteristics of the surface acoustic waves which are caused by perturbations on the sensing area of the device (the zone which separates the interdigital transducers). Analytes detection by a given recognition layer can thus be estimated from the output signal by measuring the insertion loss and phase (or frequency) shifts [38]. SAW sensors offer several advantages, mainly high sensitivity, reliability and low limits of detection [39], [40]. However, there is a paucity of literature concerning heavy metal ions detection [41]–[43].

The L-Cys-PPy and AA-PPy based sensors were compared in terms of sensitivity, limit of detection; and dissociation constants  $k_d$ . The selectivity tests were investigated with several divalent metallic ions comparable to lead ones in terms of ionic radii.

## II. EXPERIMENTAL

### A. Materials and Methods

1) **Materials:** Lead nitrate Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, cadmium nitrate Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, zinc sulfate Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O, copper chloride CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, nickel sulfate Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O and acrylic acid (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) were purchased from Sigma Aldrich and used as received. Lithium perchlorate LiClO<sub>4</sub> and L-cysteine (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S) were obtained from Fluka and used as received. Mercury dichloride (HgCl<sub>2</sub>) was obtained from Mallinckrodt Chemical Works. Pyrrole (Py), purchased from Sigma Aldrich, was purified through alumina basic column and stored in dark at 4°C before further use for electropolymerization.

2) **Electrochemical Measurements:** Electrochemical measurements were performed with 401 and 301 PGZ potentiostats controlled with Voltmaster 4 software. A conventional three-electrode cell was used. A saturated calomel (SCE + 0.241 V vs. SHE), a platinum wire, and gold plates were the reference, counter and working electrodes, respectively.

3) **Gravimetric Measurements:** Surface acoustic wave sensors were fabricated on 36°rot lithium tantalate piezoelectric substrate. Their sensitive area and interdigital transducer electrodes (IDTs) were metallized with 20nm/80 nm Cr/Au layers. Each IDT consists of 30 double finger pairs to minimize the triple transit interferences. These latter's cause in fact unwanted passband ripples which limit the minimum insertion loss. By choosing double fingers configuration, the reflected waves from two adjacent fingers interfere destructively [44]–[46].

Photolithography and lift-off processes were used to design the IDTs and the sensing area of the SAW devices. This technique facilitates the removal of unwanted metal deposited on the entire wafer, to keep only the zones of interest formerly defined from a photolithographic mask [38].

The operating frequency of our SAW sensors, calculated from the relation  $f = v / \lambda$  where  $v$  is the velocity of the acoustic wave which propagates along the LiTaO<sub>3</sub> substrate and  $\lambda$  is the periodicity of the IDTs, was of the order of 104 MHz. The schematic representation and photos of the designed SAW device, before and after IIP electropolymerization are presented in Fig. 1.

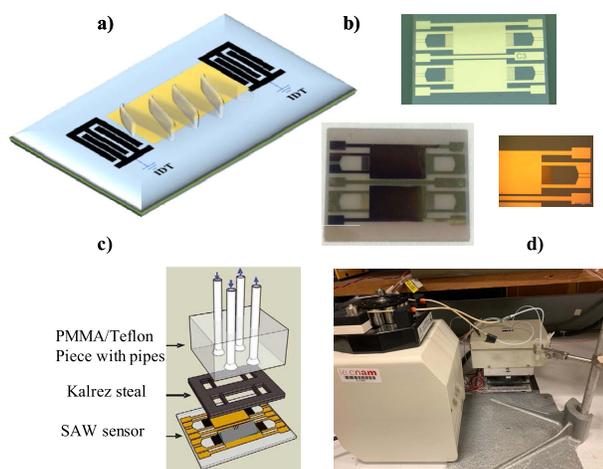
A Gilson 3 peristaltic pump permitted to bring the investigated solutions to the sensing area of the SAW sensor at a rate of 190  $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$  (Fig. 1c and 1d). We operated in this way in dynamic mode and continuous flow.

A HP8214 network analyzer was used to monitor phase variations versus time after analyte injections.

4) **AFM Measurements:** AFM measurements were carried out under ambient conditions with a Nanosurf easyScan 2 Flex system, in the phase contrast mode, equipped with commercially Tap190Al-G probes (from Budget Sensors, Sofia, Bulgaria). The cantilever's resonance frequency was of about 190 kHz and the AFM probe's curvature radius was less than 10 nm.

### B. Synthesis of Pb<sup>2+</sup> Imprinted Polypyrrole Films

The gold surfaces of electrochemical and gravimetric electrodes were first cleaned with ethanol and acetone.



**Fig. 1.** a) Schematic representation of a SAW sensor; b) Photos of the SAW sensor before and after the functionalization with the IIP (black layers) and a zoom on the electric contacts and interdigital transducers; c) Schematic representation of the measurement setup; d) Overview of the system assembly and the fluidic circuit with peristaltic pump.

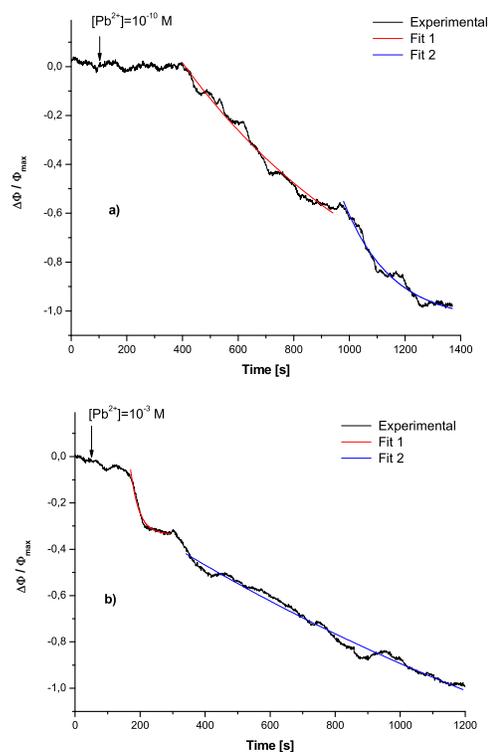
A 50  $\mu\text{l}$ -drop of a piranha solution (98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  2:1 v/v) was then deposited on these surfaces to remove traces of organic residues and to produce oxidizing peroxymonosulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ). The heat generated during this reaction will accelerate both  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{SO}_5$  decompositions, thus permitting to completely clean and activate the surface. The electrodes were then rinsed copiously with ultrapure water and ethanol, before being dried under ambient air. A thin PPy barrier layer was then electrodeposited, by chronoamperometry (CA) for 2 s at a constant potential of 0.9 V/SCE, on electrodes sensing areas to prevent possible interactions between gold surfaces and either the considered chelating agent (L-Cys or AA) or lead ions [47].

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Electrodeposition of the Lead Imprinted Polymer

Lead-imprinted polypyrrole films were prepared by chronoamperometry (at a constant potential of 0.9 V/SCE) in aqueous solutions containing  $10^{-2}\text{M}$  of pyrrole,  $10^{-4}\text{M}$  of the chelating agent (L-cysteine or acrylic acid) and  $10^{-3}\text{M}$  of lead ions, in presence of  $10^{-1}\text{M}$  of lithium perchlorate supporting electrolyte. The CA technique offers in fact the possibility of realizing thin films with controlled thicknesses [48]. For both IIPs, the obtained CA curves (not shown here) show the usual shape of PPy transient current: a decrease at the beginning of the experiment, caused by the oxidation of the adsorbed pyrrole monomers and the simultaneous and instantaneous diffusion-controlled process, followed by an increase, related to the continuous and gradual growth of the conductive polymer layer, which is limited by mass transfer reactions [49], [50]. The electropolymerization durations were optimized and found to be 10 and 12 s for L-Cys-PPy and AA-PPy respectively.

Thin films of non-imprinted polypyrrole polymers (NIPs) were prepared under the same conditions but without  $\text{Pb}^{2+}$  templates.



**Fig. 2.** Normalized phase-shift variations ( $\Delta\Phi/\Phi_{\text{max}}$ ) for AA-PPy-IIP based sensor after the injection of a lead ion solution at a concentration of: (a)  $10^{-10}\text{M}$  (b)  $10^{-3}\text{M}$ .

#### B. Lead Ions Extraction From IIPs

Several techniques were investigated to remove templates from the vicinity of IIPs: immersion in protic solvents or aqueous salt solutions, Soxhlet, and pH modification [51]–[54]. Herein, lead ion templates were extracted from the polymeric matrixes by injecting a solution of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, 0.1 M), and by rinsing then with double ionized (DI) water.

#### C. Lead Ions Sensing

For lead ions sensing experiments, a continuous flow of double distilled water was pumped, at a constant rate of  $0.19\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , before lead ions injection. The measurements were done at  $25^\circ\text{C}$  and signals were allowed to stabilize, about 1000 s, prior to any analyte injection.

In our previous works, concerning the recognition of a given analyte by a molecular imprinted polymer, we have demonstrated that the mechanism of recognition is concentration-dependent [40], [55]. Here, we have chosen to represent phase variations according to time after the injection of low ( $10^{-10}\text{M}$ ) and high ( $10^{-3}\text{M}$ ) concentrations of lead ions for both AA-PPy-IIP and LCys-PPy-IIP sensors. The corresponding graphs are plotted in figures 2 and 3 respectively.

For a better comparison between the two IIP-based sensors responses, we considered normalized phase variation. For both IIPs,  $\text{Pb}^{2+}$  ions injection leads to a phase decrease resulting from the fixation of lead ions by the sensing membrane. However, the involved mechanisms seem to be different according to the considered chelating agent. In fact, in the

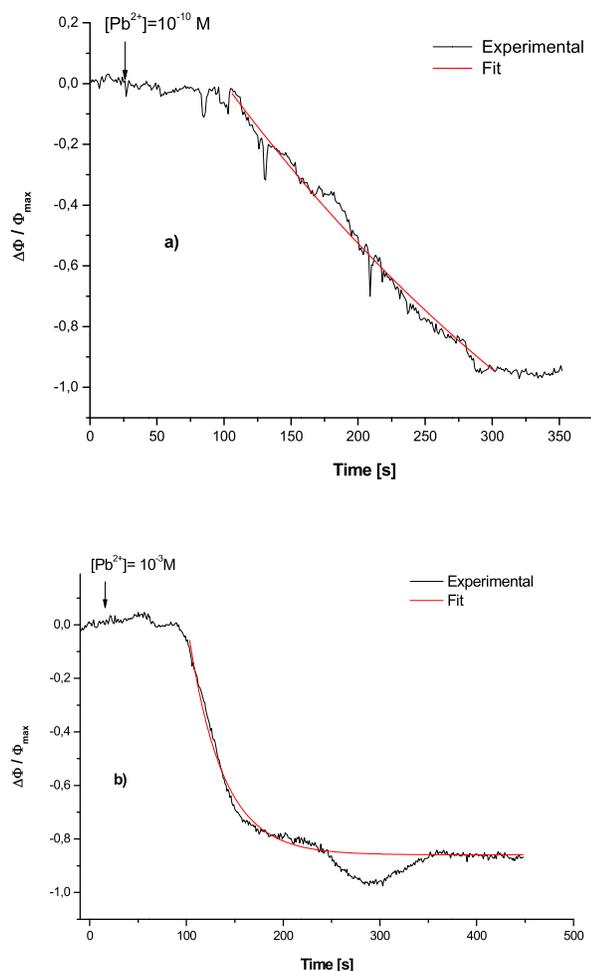


Fig. 3. Normalized phase-shift variations ( $\Delta\phi/\phi_{\max}$ ) for L-Cys-PPy-IIP based sensor after the injection of a lead ion solution at a concentration of: (a)  $10^{-10}$  M and (b)  $10^{-3}$  M.

case of the AA-PPy-IIP, and for both low and high lead ion concentrations, the recognition of the analytes by the cavities is carried out in two steps (Fig. 2). Time constants, estimated from the fits of phase variation curves with exponential decay functions, were of order of  $(803 \pm 48)$  s and  $(170 \pm 5)$  s after analyte injection at a concentration of  $10^{-10}$  M, and  $(22 \pm 1)$  s and  $(1600 \pm 86)$  s after the injection of a  $10^{-3}$  M lead solution.

In the case of L-Cys-PPy-IIP, lead ions recognition by the cavities is done in only one step. The characteristic time constants are of the order of  $(409 \pm 50)$  s and  $(37 \pm 1)$  s after the injection of  $10^{-10}$  M and  $10^{-3}$  M of  $\text{Pb}^{2+}$  solutions respectively (Fig. 3). A possible explanation for these behaviors is that in the case of L-Cys-PPy-IIP, the cavities are occupied quasi-instantaneously after  $\text{Pb}^{2+}$  injection, probably due to the combined effect of the important chelating character of L-Cysteine, and of the morphology of the polymeric layer.

It is therefore certain that the mechanisms of lead ions recognition by the two designed IIPs are not the same. This highlights the necessity of considering and investigating kinetics study in the field of ion imprinting. However, and despite these differences, we confirmed in this study that analytes recognition by a polymeric matrix depends on the concentration of lead ions. Indeed, and for both designed IIPs, the time constants calculated from the gravimetric measurements

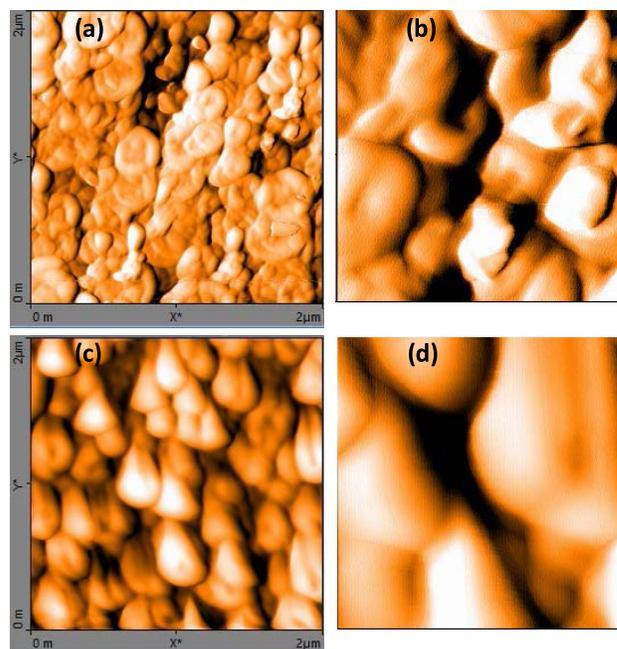


Fig. 4. AFM images of L-Cys-PPy-IIP (a and b) and of AA-PPy-IIP (c and d) with two magnifications:  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  (a and c) and  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  (b and d).

following the injection of  $\text{Pb}^{2+}$  at a concentration of  $10^{-3}$  M are largely inferior to those obtained after the injection of lead ions at a concentration of  $10^{-10}$  M.

This may be attributed to the fact that in the last case, lead ions bind progressively to the diverse imprints, starting from the surface and going progressively in the bulk. We think that for high  $\text{Pb}^{2+}$  concentrations, the surfaces of both IIPs are quickly saturated as the ions occupy quasi instantly the surface cavities limiting thus the access to the IIPs bulks.

AFM measurements (Fig. 4) were investigated to compare both designed IIPs after extraction. The  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  images and the corresponding zooms of  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  has been realized with the same shading effect to display the difference between the IIPs surfaces. The L-Cys-PPy-IIP exhibits a relatively fine and dense structure, characterized by a maximum peak to valley value of 147 nm and a *rms* roughness  $R_q$  of 21 nm. This shape suggests that most recognition sites are created in the surface layers.

For the AA-PPy-IIP, we observe a regular granular assembly, less dense than the former. The corresponding statistical parameters are maximum peak to valley value of 200 nm and a *rms* roughness  $R_q$  of 33 nm. This means that besides the surface recognition sites, deeper ones exist for AA-PPy-IIP (like for porous materials), which is in phase with the fact that the analyte recognition occurred according to two kinetics for this polymer film. The recognition phenomenon is however rather complex in the case of IIP films, as it may involve binding sites, whose repartition, and access are different according to considered reagents and/or fabrication processes.

Phase shifts variations versus lead ion concentrations, for both designed ion imprinted polymers, are presented in Fig. 5. Each calibration curve was obtained by averaging

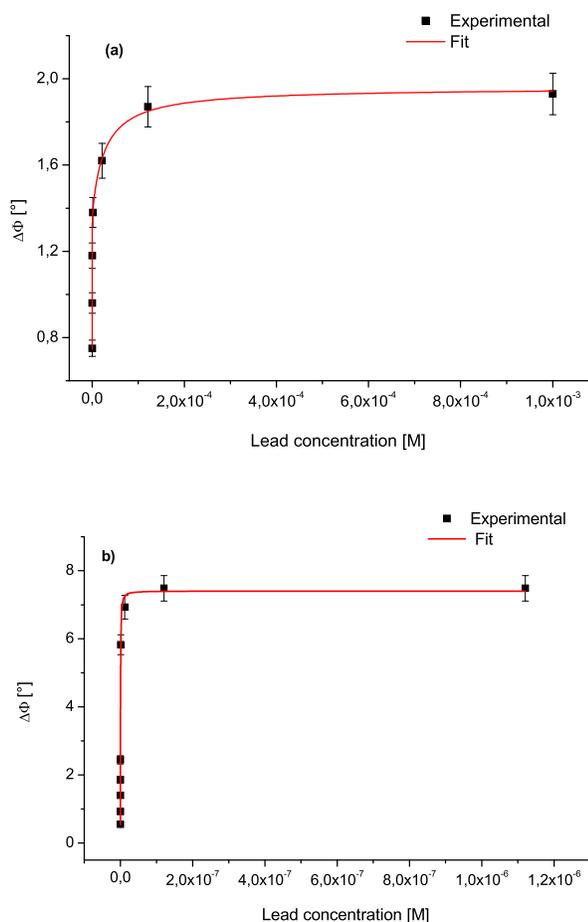


Fig. 5. Phase shift variations versus lead ion concentration for SAW sensors functionalized with a) L-Cys-PPy-IIP, b) AA-PPy-IIP.

5 experimental ones. Gravimetric results indicate an increase of  $\Delta\Phi$  values with  $\text{Pb}^{2+}$  concentration, until saturation values of  $10^{-6}$  M and  $10^{-3}$  M for AA-PPy-IIP and L-Cys-PPy-IIP respectively.

The sensitivities of the designed sensors, calculated from the slope at the origin of phase/concentration curves, were of the order of  $(31.7 \pm 16.6)$  [ $^{\circ}/\mu\text{M}$ ] and  $(74.6 \pm 38.1)$  [ $^{\circ}/\text{nM}$ ] for L-Cys-PPy-IIP and AA-PPy-IIP respectively. Accordingly, the AA-PPy-IIP-based sensor is much more sensitive than the L-Cys-PPy-IIP based one. The limits of detection (LOD), defined as the lowest concentration detected by the functionalized sensors, were of the order of 21 pM and 0.1 pM for L-Cys-PPy-IIP and AA-PPy-IIP respectively. Both values are significantly inferior to the WHO maximum accepted limit in drinking water and are among the lowest values ever reported in the literature.

One of the most prominent benefits of SAW sensors technology is the possibility to estimate two key parameters closely related to analytes/sensing layer recognition: the kinetic time constant and the dissociation constant.

Both are generally obtained from an adequate fitting of the gravimetric responses of the designed SAW sensor. One of the major difficulties of this approach is related to the fact that the “chosen fitting model” must have a “real physical” meaning (and not purely a mathematical one). Besides, if the fitted curves deviate, to some extent, from the experimental

data, the estimated dissociation constants will not be a true representation of the occurring chemical interactions.

In this work, we have tested several models (one site, two sites, Hill, combined one site / Hill) to fit the gravimetric data of both IIPs and to estimate the values of the dissociation constants. The most appropriate one was a combined one site binding / Hill model (1).

$$\Delta\Phi(C) = \frac{A_1 \times C}{K_{d1} + C} + \frac{A_2 \times C^\alpha}{K_{d2}^\alpha + C^\alpha} \quad (1)$$

$\Delta\Phi$  corresponds to phase variations for a given  $\text{Pb}^{2+}$  ions concentration  $C$ ,  $K_{d1}$  and  $K_{d2}$  are the first and second dissociation constants,  $A_1$  and  $A_2$  are empiric constants, and  $\alpha$  is the Hill coefficient.

For the L-Cys-PPy-IIP (Fig. 5a), dissociation constants were estimated at:  $K_{d1} = (1.1 \pm 0.4) \times 10^{-10}$  M and  $K_{d2} = (1.1 \pm 0.8) \times 10^{-5}$  M.  $\alpha$ , of order of  $(0.14 \pm 0.02)$ , indicates negative cooperative interactions between  $\text{Pb}^{2+}$  ions and the binding sites in the polymeric matrix [52].

In the case of AA-PPy-IIP (Fig. 5b), the dissociation constants were estimated at:  $K_{d1} = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-13}$  M and  $K_{d2} = (5.9 \pm 1.8) \times 10^{-10}$  M.  $K_{d1}$  value is consistent with that related to the binding of  $\text{Pb}^{2+}$  to the Cys4 site in CP-CCCC peptide, indicating that the designed IIP can mimic biological entities in terms of affinity to lead ions [56]. The Hill coefficient  $\alpha$ , of order of  $1.22 \pm 0.27$ , indicates positive cooperative interactions between  $\text{Pb}^{2+}$  ions and the further binding sites [57].

The great variation of the different dissociation constants between the two chelating agents is probably related to their spatial configuration. In fact, thanks to many possible intramolecular hydrogen bonds and single-bond rotamers, L-Cys can adopt several conformations [58]. Here, we think that two structural conformations of L-Cys were involved in the formation of L-Cys-PPy-IIP complexes. On the contrary, acrylic acid owing to its simple and unique structure may more easily interact with PPy via the lead cations to form a ternary complex, which depends only on  $\text{Pb}^{2+}$  concentration.

Gravimetric tests were carried out with SAW sensors functionalized with thin non-imprinted polymers (NIP), realized in the same conditions as AA-PPy-IIP and L-Cys-PPy-IIP but without  $\text{Pb}^{2+}$  templates. No variations in phase values were recorded, indicating that the sensing of lead ions by the IIP film was mainly related to the imprints, which served as specific recognition elements. We also electropolymerized a thin film of acrylic acid on SAW sensors sensing area. Here also, no variations in phase values were recorded, thus confirming the main role of the chelating agent in a considered polymeric matrix.

#### D. Selectivity Tests

Selectivity tests were investigated with mercury, cadmium, copper, zinc and nickel divalent ions, which largely coexist with lead ones in soils, rivers, and wastewaters. Besides, their ionic radii and chemical properties are very close to those of  $\text{Pb}^{2+}$ . For these tests, the concentration of the interfering ions was equal to  $10^{-10}$  M, whereas that of lead ions was equal to  $10^{-11}$  M.

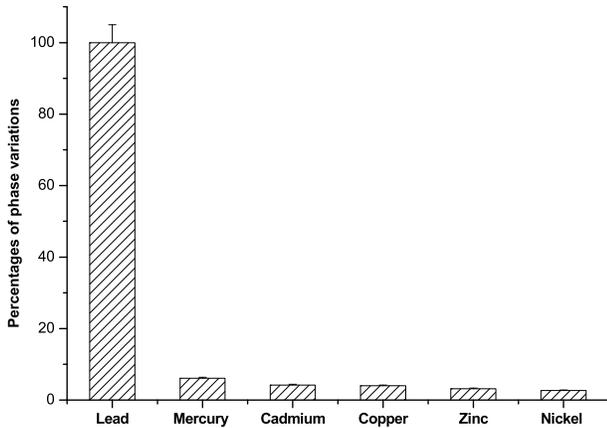


Fig. 6. Gravimetric response of AA-PPy-IIP sensor: percentages of phase variations versus analyte type:  $[Pb^{2+}] = 10^{-11}$  M;  $[Hg^{2+}] = [Cd^{2+}] = [Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = [Ni^{2+}] = 10^{-10}$  M.

For each experiment, a freshly prepared IIP sensor was extracted, following the optimized protocol presented in paragraph III.B, rinsed copiously with distilled water, and then a solution of the investigated ion was injected.

Percentages of phase variations related to AA-PPy-IIP sensor are presented in Fig. 6. They indicate that the phase shift obtained after lead ions injection is largely higher than all the other investigated interfering ions, even though  $Pb^{2+}$  concentration is one order of magnitude lower than that of the other ions. This result highlights the good selectivity of the designed AA-PPy-IIP sensor towards lead ions.

Surprisingly, the SAW sensor functionalized with L-Cys-PPy-IIP was not selective despite its high sensitivity. The percentages of phase shifts, for all the investigated interferents, were of the order of 60% of the lead ion gravimetric response. This raises the question: can we use the designed L-Cys-PPy-IIP otherwise? We therefore chose to change the transduction technique by using electrochemistry, given that  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  analytes potential values were very different, allowing their simultaneous identification.

### E. Electrochemical Sensing Properties of the L-Cys- $Pb^{2+}$ -PPy Sensor

Preparation of the L-Cys-PPy imprinted polymer and further lead ions extraction were done in the same conditions as those described in paragraphs III. E and III.F. The sensing properties of L-Cys-PPy-IIP device were tested in lead solutions with concentrations varying between  $10^{-11}$  and  $10^{-3}$  M. Voltammograms gathered in Fig. 7 showed an increase in  $Pb^{2+}$  peak currents intensity versus lead ion concentrations, indicating that lead ions were recognized by their corresponding cavities as expected.

Lead peak current variations versus lead ions concentration are reported in Fig. 8a. The most appropriate fit of the electrochemical data was obtained with a combined Hill / one site binding model, according to (2).

$$I(C) = \frac{A_3 \times C}{K'_{d1} + C} + \frac{A_4 \times C^\alpha}{K'^{\alpha}_{d2} + C^\alpha} \quad (2)$$

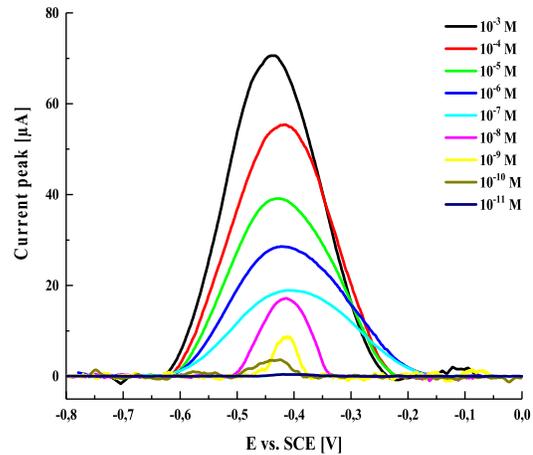


Fig. 7. Square wave voltammograms of L-Cys-PPy-IIP electrodes recorded in a 0.1 M buffer solution for different lead ions concentration. Square wave duration: 0.02 s, Amplitude: 2 mV, Pulse: 50 mV.

$I(C)$  corresponds to current peak variations for a given  $Pb^{2+}$  ions concentration  $C$ ,  $K'_{d1}$  and  $K'_{d2}$  are the first and second dissociation constants,  $A_3$  and  $A_4$  are empiric constants.

According to this combined model, the apparent dissociation constants were of the order of  $K'_{d1} = (7.6 \pm 3.0) \times 10^{-10}$  M and  $K'_{d2} = (1.0 \pm 0.9) \times 10^{-4}$  M, and the Hill coefficient was of the order of  $(0.32 \pm 0.06)$ . It is worth noting that  $K'_{d1}$  is consistent with that obtained by gravimetry.

To keep the comparison between the two designed sensors balanced, an electrochemical sensor functionalized with an AA-PPy IIP was elaborated. The preparation of this IIP and extraction of the  $Pb^{2+}$  ions were carried out in the same conditions as those described in paragraphs III.A and III.B. We also tested the detection of lead ions in solutions with concentrations varying between  $10^{-11}$  and  $10^{-3}$  M (the corresponding square wave voltammograms are not presented in this study).

Lead peak current variations versus lead ions concentration are reported in Fig. 8b. The same combined one site / Hill model (eq. 2) was used to fit the experimental data. Calculations indicated that the apparent dissociation constants were of the order of  $K'_{d1} = (6.5 \pm 3.0) \times 10^{-12}$  M and  $K'_{d2} = (2.1 \pm 1.4) \times 10^{-8}$  M, and the Hill coefficient was of the order of  $(0.10 \pm 0.02)$ . Here also, we have found dissociation constants which are consistent with that obtained from gravimetric measurements.

Selectivity tests were carried out with the same interfering ions as those tested in gravimetric measurements. For each investigated ion, a freshly extracted IIP was incubated for 20 min in a  $10^{-3}$  M of the considered solution and then rinsed copiously with DI water, before being dipped in a buffer solution for square wave measurements. As expected, the sensor was not selective as it detected  $Hg^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions. However, no signal was recorded for  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ . This result indicates that, independently of the transduction technique, the LCys-PPy-IIP based sensor, is not selective.

Therefore, we chose to vary the potential between -0.8 and 0 V, around the zone of interest.

The designed electrochemical IIP sensor, was then used for the determination of lead ions concentration in a real matrix.

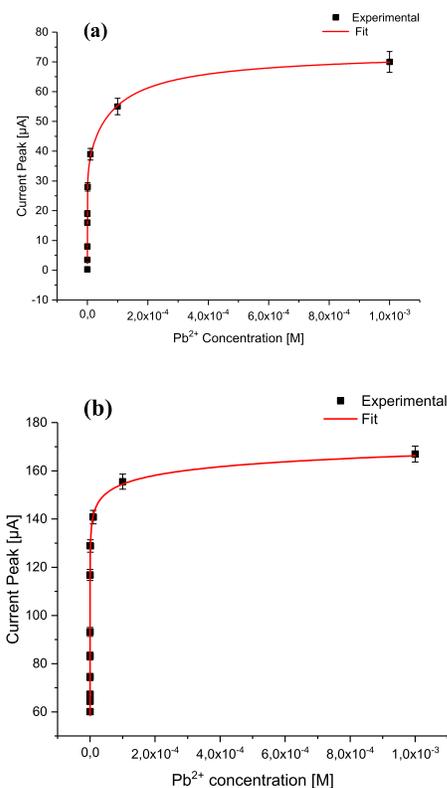


Fig. 8. Peak currents variations versus lead ions concentration for a) L-Cys-PPy-IIP and b) AA-PPy-IIP based electrochemical sensors.

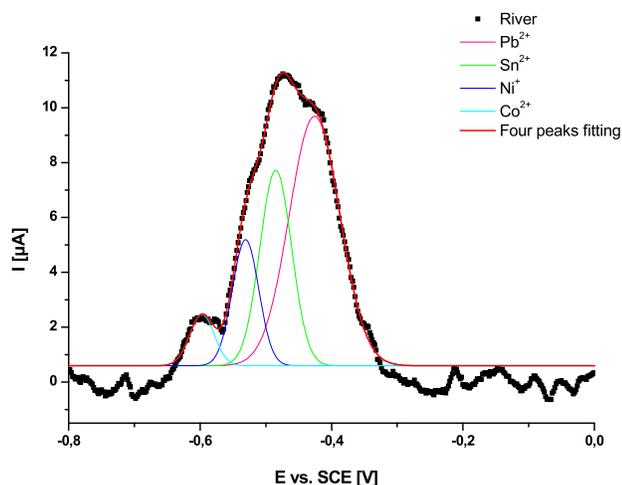


Fig. 9. SWV response of an IIP incubated in a sample of water from of Bousselem wadi, and the corresponding Gaussian deconvolution. Incubation duration: 20 min.

A sample of water was taken randomly from Bousselem River (in Sétif city, Algeria). The designed IIP was first extracted with EDTA, rinsed with DI water prior to incubation in a sample of the river for 20 min. The corresponding SWV voltammogram is presented in Fig.9. The latter shows several peaks which reveal that the Bousselem River contains different contaminants. We extended the potential range up to 0.3 V, to check the presence of  $\text{Hg}^{2+}$  but no characteristic peak was observed. Therefore, we chose to operate a Gaussian deconvolution of the obtained electrochemical response in order to determine the identity of the species present in the river and mainly lead ion concentration. We have assigned peaks

positions based on the values of electrochemical potentials of the interfering ions investigated in the selectivity tests. Four peaks are observed on the voltammogram depicted in Fig. 9:  $-0.43$  V;  $-0.49$  V;  $-0.53$  V and  $-0.60$  V. The first and most important one may be attributed to  $\text{Pb}^{2+}$  ions. The three other peaks can be assigned to  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^+$  and  $\text{Co}^{2+}$  respectively. The presence of these heavy ions may be mainly related to industrial activities (electronics and batteries industry, bricks and plastic factories, water treatment plant...) in Setif region, along Bousselem River.

Based on the calibration curve presented in Fig. 8a, the concentration of lead ions in the wadi is estimated at  $14 \mu\text{g/l}$ . This value is slightly lower than that presented in 2012 by SERSOUB Djazia [59].

Selectivity is generally considered as a key element in the design of chemical sensors. In the present study, we have demonstrated that an appropriate deconvolution of a given electrochemical response permits the discrimination between the ions present in a medium as complex as a river. Of course, the oxidation potential of each ion should be determined beforehand. This approach could be used to detect other entities, whether chemical or biological.

#### IV. CONCLUSIONS

Two polypyrrol ionic imprinted polymer-based surface acoustic wave sensors were designed for lead ions detection. The main difference between them is related to the chelating agent: L-cysteine for one and acrylic acid for the other. The gravimetric results indicate that the AA-PPy-IIP based sensor is more sensitive and presents lower LOD than the L-Cys-PPy-IIP based one. The characteristic dissociation constants of  $\text{Pb}^{2+}$  recognition by the two IIP, were calculated from the most appropriate fits of the calibration curves. They were estimated at  $(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-10}$  M and  $K_{d2} = (1.1 \pm 0.8) \times 10^{-5}$  M for L-Cys-PPy-IIP sensor, and  $K_{d1} = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-13}$  M and  $K_{d2} = (5.9 \pm 1.8) \times 10^{-10}$  M for the AA-PPy-IIP device. These values highlight the fact that the affinity between lead ions and the AA-PPy-IIP is stronger than that of  $\text{Pb}^{2+}$  / L-Cys-PPy-IIP.

Selectivity tests were investigated with mercury, cadmium, copper, zinc, and nickel interfering metal ions. Gravimetric results indicate that only the AA-PPy designed sensor was selective for lead ions. Electrochemistry was thus investigated to overcome the selectivity problem of the L-Cys-PPy-IIP sensors, as analytes potential values are very different, making thus ions identification possible. Dissociation constant calculated from electrochemical calibration curve was in accordance with that determined by gravimetry. Besides, it was possible to track the presence of lead ions a in real medium.

This comparative study highlights the very important role of the chelating agent in the design of an ion-imprinted polymer and shows the benefit of using several transduction techniques to track a given analyte.

#### REFERENCES

- [1] L. Järup, "Hazards of heavy metal contamination," *Brit. Med. Bull.*, vol. 68, no. 1, pp. 167–182, Dec. 2013.
- [2] J. A. Cotruvo, "WHO guidelines for drinking water quality: First addendum to the fourth edition," *J. Amer. Water Works Assoc.*, vol. 109, no. 11, pp. 44–51, Jul. 2017.

- [3] H. Bagheri, A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, and H. Khoshafar, "Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry," *Talanta*, vol. 97, pp. 87–95, Aug. 2012.
- [4] E. L. Silva and P. dos Santos Roldan, "Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry," *J. Hazardous Mater.*, vol. 161, no. 1, pp. 142–147, Jan. 2009.
- [5] J. Chen and K. C. Teo, "Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction," *Anal. Chim. Acta*, vol. 450, nos. 1–2, pp. 215–222, Dec. 2001.
- [6] M. Ghaedi, F. Ahmadi, and A. Shokrollahi, "Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry," *J. Hazardous Mater.*, vol. 142, nos. 1–2, pp. 272–278, Apr. 2007.
- [7] M. T. Naseri, P. Hemmatkhan, M. R. M. Hosseini, and Y. Assadi, "Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction for determination of lead in water samples," *Anal. Chim. Acta*, vol. 610, no. 1, pp. 135–141, Mar. 2008.
- [8] A. A. Yadav and S. M. Khopkar, "Liquid-liquid extraction of lead(II) with tributyl phosphate," *Talanta*, vol. 18, no. 8, pp. 833–837, Aug. 1971.
- [9] N. Jalbani and M. Soyak, "Determination of cadmium and lead in water and food by organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry," *Instrum. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 5, pp. 573–587, Sep. 2015.
- [10] E. Psillakis and N. Kalogerakis, "Developments in single-drop microextraction," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 21, no. 1, pp. 54–64, Jan. 2002.
- [11] A. Thongsaw, R. Sananmuang, G. M. Ross, and W. C. Chaiyasith, "Solidified floating organic drop microextraction-electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of trace amounts of lead in water samples," *Malaysian J. Anal. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 72–81, Dec. 2017.
- [12] L. A. Portugal, H. S. Ferreira, W. N. dos Santos, and S. L. Ferreira, "Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry," *Microchem. J.*, vol. 87, no. 1, pp. 77–80, Oct. 2007.
- [13] E. R. Yourd, J. F. Tyson, and R. D. Koons, "On-line matrix removal of lead for the determination of trace elements in forensic bullet samples by flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometry," *Spectrochim. Acta B, At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 9, pp. 1731–1745, Sep. 2001.
- [14] D. K. Korkmaz, N. Ertaş, and O. Y. Ataman, "A novel silica trap for lead determination by hydride generation atomic absorption spectrometry," *Spectrochim. Acta B, At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 3, pp. 571–580, Mar. 2002.
- [15] Y. Zhou, L. Tang, G. Zeng, C. Zhang, Y. Zhang, and X. Xie, "Current progress in biosensors for heavy metal ions based on DNazymes/DNA molecules functionalized nanostructures: A review," *Sens. Actuators B, Chem.*, vol. 223, pp. 280–294, Feb. 2016.
- [16] D. Yang *et al.*, "Aptamer-based biosensors for detection of lead (II) ion: A review," *Anal. Methods*, vol. 9, no. 13, pp. 1976–1990, Mar. 2017.
- [17] L. Fan, J. Chen, S. Zhu, M. Wang, and G. Xu, "Determination of Cd and Pb<sub>2+</sub> on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts," *Electrochem. Commun.*, vol. 11, no. 9, pp. 1823–1825, Sep. 2009.
- [18] F. Zavarise, D. Merli, and A. Profumo, "Determination of Pb<sup>2+</sup> in natural waters with 2-mercaptobenzimidazole-5-sulfonate (MBIS) chemically modified gold electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 668, no. 2, pp. 177–181, Jun. 2010.
- [19] Z. Hu, C. J. Seliskar, and W. R. Heineman, "PAN-incorporated Nafion-modified spectroscopic graphite electrodes for voltammetric stripping determination of lead," *Anal. Chim. Acta*, vol. 369, nos. 1–2, pp. 93–101, Aug. 1998.
- [20] S. Senthilkumar and R. Saraswathi, "Electrochemical sensing of cadmium and lead ions at zeolite-modified electrodes: Optimization and field measurements," *Sens. Actuators B, Chem.*, vol. 141, no. 1, pp. 65–75, Aug. 2009.
- [21] M. Ghiaci, B. Rezaei, and R. J. Kalbasi, "High selective SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed-oxide modified carbon paste electrode for anodic stripping voltammetric determination of Pb (II)," *Talanta*, vol. 73, no. 1, pp. 37–45, Aug. 2007.
- [22] S. Yuan, W. Chen, and S. Hu, "Simultaneous determination of cadmium (II) and lead (II) with clay nanoparticles and anthraquinone complexly modified glassy carbon electrode," *Talanta*, vol. 64, no. 4, pp. 922–928, Nov. 2004.
- [23] I. Cesarino, G. Marino, J. D. R. Matos, and E. T. Cavalheiro, "Using the organofunctionalised SBA-15 nanostructured silica as a carbon paste electrode modifier: Determination of cadmium ions by differential anodic pulse stripping voltammetry," *J. Brazilian Chem. Soc.*, vol. 18, no. 4, pp. 810–817, Jul. 2007.
- [24] G. Attia *et al.*, "Anthracene based surface acoustic wave sensors for picomolar detection of lead ions. Correlation between experimental results and DFT calculations," *Sens. Actuators B, Chem.*, vol. 276, pp. 349–355, Dec. 2018.
- [25] C. Malitesta, S. D. Masi, and E. Mazzotta, "From electrochemical biosensors to biomimetic sensors based on molecularly imprinted polymers in environmental determination of heavy metals," *Frontiers Chem.*, vol. 5, p. 7, Jul. 2017.
- [26] H. R. Rajabi, M. Shamsipur, M. M. Zahedi, and M. Roushani, "On-line flow injection solid phase extraction using imprinted polymeric nanobeads for the preconcentration and determination of mercury ions," *Chem. Eng. J.*, vol. 259, pp. 330–337, Jan. 2015.
- [27] T. Alizadeh, R. E. Sabzi, and H. Alizadeh, "Synthesis of nano-sized cyanide ion-imprinted polymer via non-covalent approach and its use for the fabrication of a CN<sup>-</sup>-selective carbon nanotube impregnated carbon paste electrode," *Talanta*, vol. 147, pp. 90–97, Jan. 2016.
- [28] C. Branger, W. Meouche, and A. Margailan, "Recent advances on ion-imprinted polymers," *Reactive Funct. Polym.*, vol. 73, no. 6, pp. 859–875, Jun. 2013.
- [29] C. Cobbett and P. Goldsbrough, "Phytochelatin and metallothioneins: Roles in heavy metal detoxification and homeostasis," *Annu. Rev. Plant Biol.*, vol. 53, no. 1, pp. 159–182, Jun. 2002.
- [30] E. Carpenè, G. Andreani, and G. Isani, "Metallothionein functions and structural characteristics," *J. Trace Elements Med. Biol.*, vol. 21, pp. 35–39, Dec. 2007.
- [31] N. M. Giles, A. B. Watts, G. I. Giles, F. H. Fry, J. A. Littlechild, and C. Jacob, "Metal and redox modulation of cysteine protein function," *Chem. Biol.*, vol. 10, no. 8, pp. 677–693, Aug. 2003.
- [32] M. Vandenbossche, M. Casetta, M. Jimenez, S. Bellayer, and M. Traisnel, "Cysteine-grafted nonwoven geotextile: A new and efficient material for heavy metals sorption—Part A," *J. Environ. Manage.*, vol. 132, pp. 107–112, Jan. 2014.
- [33] Y. Bagbi, A. Sarswat, D. Mohan, A. Pandey, and P. R. Solanki, "Lead and chromium adsorption from water using L-cysteine functionalized magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 7672, Aug. 2017.
- [34] F. Jalilehvand, N. S. Sisombath, A. C. Schell, and G. A. Facey, "Lead (II) complex formation with L-cysteine in aqueous solution," *Inorganic Chem.*, vol. 54, no. 5, pp. 2160–2170, Feb. 2015.
- [35] M. F. Mohamed, H. A. Essawy, N. S. Ammar, and H. S. Ibrahim, "Potassium fulvate-modified graft copolymer of acrylic acid onto cellulose as efficient chelating polymeric sorbent," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 94, pp. 771–780, Jan. 2017.
- [36] N. Li and R. Bai, "Highly enhanced adsorption of lead ions on chitosan granules functionalized with poly (acrylic acid)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 23, pp. 7897–7904, Nov. 2006.
- [37] S. Deng and Y. P. Ting, "Fungal biomass with grafted poly(acrylic acid) for enhancement of Cu(II) and Cd(II) biosorption," *Langmuir*, vol. 21, no. 13, pp. 5940–5948, Jun. 2005.
- [38] M. Hoummady, A. Campitelli, and W. Wlodarski, "Acoustic wave sensors: Design, sensing mechanisms and applications," *Smart Mater. Struct.*, vol. 6, no. 6, pp. 647–657, 1997.
- [39] A. Mujahid and F. L. Dickert, "Surface acoustic wave (SAW) for chemical sensing applications of recognition layers," *Sensors*, vol. 17, no. 12, p. 2716, Nov. 2017.
- [40] N. Maouche *et al.*, "A surface acoustic wave sensor functionalized with a polypyrrole molecularly imprinted polymer for selective dopamine detection," *J. Mol. Recognit.*, vol. 28, no. 11, pp. 667–678, Nov. 2015.
- [41] G. Attia *et al.*, "Design of surface acoustic wave sensors functionalized with Bisphenol S based molecules for lead ions detection," *Proceedings*, vol. 2, no. 13, p. 872, Nov. 2018.
- [42] Z. Ramshani, A. S. G. Reddy, B. B. Narakathu, J. T. Wabeke, S. O. Obare, and M. Z. Atashbar, "SH-SAW sensor based microfluidic system for the detection of heavy metal compounds in liquid environments," *Sens. Actuators B, Chem.*, vol. 217, pp. 72–77, Oct. 2015.

- [43] L. Fertier *et al.*, "Synthesis and grafting of a thiourea-based chelating agent on SH-SAW transducers for the preparation of thin films sensitive to heavy metals," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, no. 3, pp. 823–830, Apr. 2009.
- [44] M. M. de Lima, Jr., Alsina, W. Seidel, and P. V. Santos, "Focusing of surface-acoustic-wave fields on (100) GaAs surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 12, pp. 7848–7855, 2003.
- [45] A. A. M. Ralib, A. N. Nordin, and U. Hashim, "Finite element modeling of SAW resonator in CMOS technology for single and double interdigitated electrode (IDT) structure," in *Proc. IEEE Regional Symp. Micro Nanoelectron. (RSM)*, Sep. 2013, pp. 1–4, doi: 10.1109/RSM.2013.6706458.
- [46] T. Aref *et al.*, "Quantum acoustics with surface acoustic waves," in *Superconducting Devices in Quantum Optics*, Robert Hadfield, Göran Johansson. Cham, Switzerland: Springer, 2016, ch. 9, pp. 217–244.
- [47] J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*, 2nd ed. New York, NY, USA: Springer, 2009.
- [48] N. Ktari *et al.*, "Design of a polypyrrole MIP-SAW sensor for selective detection of flumequine in aqueous media. Correlation between experimental results and DFT calculations," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 108, pp. 88666–88674, Oct. 2015.
- [49] N. Maouche, M. Guergouri, S. Gam-Derouich, M. Jouini, B. Nessark, and M. M. Chehimi, "Molecularly imprinted polypyrrole films: Some key parameters for electrochemical picomolar detection of dopamine," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 685, pp. 21–27, Oct. 2012.
- [50] S. Cosnier and A. Karyakin, *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2011.
- [51] T.-H. Le, Y. Kim, and H. Yoon, "Electrical and electrochemical properties of conducting polymers," *Polymers*, vol. 9, no. 4, p. 150, Apr. 2017.
- [52] V. E. Pakade, S. M. Monageng, and N. T. Tavengwa, "Removal of Ni(II) Ions from aqueous solutions using ion imprinted polymer prepared from dual vinyl monomers," *Asian J. Sci. Res.*, vol. 9, no. 4, pp. 131–142, Sep. 2016.
- [53] X. Luo *et al.*, "Electrochemical sensor based on lead ion-imprinted polymer particles for ultra-trace determination of lead ions in different real samples," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 26, pp. 16033–16040, Mar. 2017.
- [54] A. Bahrami, A. Besharati-Seidani, A. Abbaspour, and M. Shamsipur, "A highly selective voltammetric sensor for sub-nanomolar detection of lead ions using a carbon paste electrode impregnated with novel ion imprinted polymeric nanobeads," *Electrochim. Acta*, vol. 118, pp. 92–99, Feb. 2014.
- [55] P. E. Hande, A. B. Samui, and P. S. Kulkarni, "Highly selective monitoring of metals by using ion-imprinted polymers," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. 10, pp. 7375–7404, May 2015.
- [56] Z. Mazouz *et al.*, "Highly selective polypyrrole MIP-based gravimetric and electrochemical sensors for picomolar detection of glyphosate," *Sensors*, vol. 17, no. 11, p. 2586, 2017, doi: 10.3390/s17112586.
- [57] B. I. Kurganov, A. V. Lobanov, I. A. Borisov, and A. N. Reshetilov, "Criterion for hill equation validity for description of biosensor calibration curves," *Anal. Chim. Acta*, vol. 427, no. 1, pp. 11–19, Jan. 2001.
- [58] J. S. Magyar *et al.*, "Reexamination of lead (II) coordination preferences in sulfur-rich sites: Implications for a critical mechanism of lead poisoning," *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 26, pp. 9495–9505, Jul. 2005.
- [59] A. Fernandez-Ramos, E. Cabaleiro-Lago, J. M. Hermida-Ramón, E. Martínez-Núñez, and A. Peña-Gallego, "DFT conformational study of cysteine in gas phase and aqueous solution," *J. Mol. Struct., Theochem*, vol. 498, nos. 1–3, pp. 191–200, Feb. 2000.
- [60] D. Sersoub, "Aménagement et Sauvegarde de la Biodiversité de la Vallée d'Oued Bousselem Sétif," Ph.D. dissertation, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas, Sétif, Algeria, 2012. [Online]. Available: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwi8y-OtzfihAhURrxoKHaGsBOMQFjACegQIBhAC&url=https%3A%2F%2Fwww.univ-setif.dz%2FMMAGISTER%2Fimages%2Ffacultes%2FNSNV%2F2012%2FSESRSOUB%2520Djazia.pdf&usq=AOvVaw1h0yAwJRx9EEWgSnyvuMg>

**Housseem Eddine El Yamine Sakhraoui** is currently pursuing the Ph.D. degree with Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algeria. His research interests include conception and realization of electrochemical and gravimetric sensors.

**Zouhour Mazouz** is an Associate Professor of biophysics with INRAP, BioTech Pole Sidi Thabet. Her research interests include the design and development of electrochemical sensors for the detection of chemical and biological analytes in liquid media.

**Ghada Attia** received the Ph.D. degree in physics from the University of Monastir, Tunisia, in 2019. Her research interests include the design and development of surface acoustic wave sensors for the detection of heavy metal ions in general and lead ones in particular.

**Najla Fourati** is an Associate Professor of material science with Cnam, Paris. She is a member of the SATIE Laboratory. Her research interests include the development and realization of surface acoustic wave and electrochemical sensors for chemical and biological applications. She has skills in surfaces characterization by means of atomic force microscopy.

**Chouki Zerrouki** is an Associate Professor of physics with Cnam, Paris, and a member of the SATIE Laboratory. He has skills in surfaces and interfaces in non-destructive characterization at the nanoscale scale by means of small-angle X-ray scattering and AFM. His research interest includes the design and development of surface acoustic waves sensors for applications as a chemical/bio-sensors.

**Naima Maouche** is a Research Teacher of Electrochemistry with the Department of Processes Engineering, Université Ferhat Abbas Sétif-1. Her current research interests include electrochemical sensors based on modified electrodes, electrocatalysis, and nanocomposites.

**Ali Othmane** is a Full Professor of Biophysics with the Faculty of Medicine, Université de Monastir, Tunisia. His current research interests include biomaterials elaboration and electrochemical biosensors.

**Nourdin Yaakoubi** is an Associate Professor with LAUM, University of Le Mans. He is the coauthor of over 50 peer reviewed articles in international journals and conferences. His research work focuses on MEMS (sensors and actuators) design and realization.

**Rafik Kalfat** was the Director of the Chemistry Department, Faculty of Science of Bizerte, Tunisia. Since 2005, he has been a Professor with the Research Center for Physico-Chemical Analysis INRAP, BioTech Pole Sidi Thabet, Tunisia. He is the Head of the Laboratory of Material, Treatment, and Analysis. His current research interests include domains of sensors, biosensors, and surface chemistry for analytical applications.

**Ahmed Madani** is a Research Teacher of electrochemistry with the Department of Basic Education in Technology, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algeria. His research interests include the development of composite materials based on conductive polymers and metallic nanoparticles, and oxides and semiconductors by electrochemical methods. He has skills in the electrosynthesis of alloys for applications in the protection of steels against corrosion.

**Belkacem Nessark** is a Professor of Electrochemistry with the Department of Processes Engineering, Université Ferhat Abbas Sétif-1. His research interests include conducting organic polymers, analytical chemistry, and electrochemistry and composite materials for electronic applications.

## Résumé

Le travail rapporté dans cette thèse consiste à fabriquer des capteurs électrochimiques et gravimétriques pour la détection de quelques éléments de traces métalliques. Des films de polymères à empreintes ioniques aux Pb(II) ont été synthétisés par voie électrochimique sur une électrode en Au. Une étude comparative sur le rôle et le choix du réticulant a été menée à savoir L-Cystéine et l'acide Acrylique. les LOD,  $10^{-11}$  et  $10^{-12}$  M et Kd :  $(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-10}$  et :  $(1.1 \pm 0.3) 10^{-13}$  M respectivement. En outre, c'était possible pour dépister la présence des ions de Plomb dans le vrai milieu. En seconde partie, des capteurs électrochimiques à base de polymères à empreintes moléculaires de BPA et de composites PPy-Ag ont été synthétisés pour le suivi des perturbateurs endocriniens à savoir BPA et Flu. Les limites de détections sont respectivement:  $10^{-9}$  et  $10^{-6}$  M

*Mots clés* : Capteur ; électrochimie ; gravimétrie ; Plomb ; Bisphénol A et Fluméquine.

## Abstract

The work described in this thesis aims to synthesize a gravimetric and electrochemical sensor for heavy metals and endocrine disruptor monitoring. The type and role of two different chelating agents (L-Cysteine and Acrylic acid) on the sensor's performance have been investigated. The LOD and Kd were found to be:  $10^{-11}$ ,  $10^{-12}$  M and  $(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-10}$ , :  $(1.1 \pm 0.3) 10^{-13}$  M. respectively. The designed sensor has been used to detect Pb in real media. The second part of this work, consists on making BPA-imprinted polymers and PPy-Ag composites for the detection of BPA and Flu molecules. The detection limits were found to be:  $10^{-9}$  and  $10^{-6}$  M respectively.

*Key-words*: Sensor; Electrochemistry; gravimetric; lead; Bisphenol A; Flumequine.

## ملخص

العمل المنجز في هذه الأطروحة يتمحور على تصنيع مجسات كهروكيميائية و مجسات حركية للكشف على المعادن الثقيلة. طبقات رقيقة مصنعة من المبلمرات ذات البصمة الأيونية لمعدن الرصاص تم تشكيلها فوق معدن الذهب. دراسة مقارنة حول العامل الخالب و تأثيره على فعالية المستشعر تم التطرق اليها، النتائج المخبرية أثبتت أن حدود المستشعر وصلت الى  $10^{-11}$  و  $10^{-12}$  مول مع ثابت تفكك يصل الى  $10^{-10}$  و  $10^{-13}$  على التوالي. المستشعر المصنع مخبريا أثبت نجاعته في الكشف عن أيونات الرصاص في وسط طبيعي.

الجزء الثاني من العمل المنجز يتمحور حول تصنيع مستشعرات كهروكيميائية باستخدام مبلمرات ذات البصمة الجزيئية لجزء و أيضا المواد مركبة للكشف عن جزيئات الفينول الثنائي و الفلوميكين. حدود المستشعرات وصلت على التوالي الى :  $10^{-9}$  و  $10^{-6}$  مول.

*كلمات مفتاحية*: مستشعر, كهروكيميائي, حركي, رصاص, الفينول الثنائي, الفلوميكين.