Microdispositif électrochimique pour le dosage de biomarqueurs du stress oxydant : étude du régime couplé convection – diffusion

LODATO Guillaume, REYNES Olivier, EVRARD David, LATAPIE Laure, DUSTOU Brigitte, GROS Pierre

Laboratoire de Génie Chimique UMR CNRS/INP/UPS 5503, Université de Toulouse,
31062 Toulouse cedex, France

Le stress oxydant : c'est quoi ?

Le stress oxydant est probablement l'un des processus biochimiques les plus étudiés. Il résulte d'un déséquilibre entre la production d'espèces hautement réactives de l'oxygène (ROS) et de l'azote (RNS) d'une part, et les mécanismes de défense antioxydants de l'organisme d'autre part. Ces derniers recourent principalement à des enzymes et des composés de faible poids moléculaire, tels que les acides ascorbique (AA) et urique (AU), qui présentent un intérêt particulier car ils sont présents dans de nombreux fluides biologiques (plasma, sérum sanguin, urine ou larmes).

Pourquoi utiliser l'électrochimie ?

Le dosage de ces biomarqueurs fait généralement appel à des techniques coûteuses et non transportables (spectroscopie, chromatographie), impliquant des protocoles opératoires complexes et nécessitant le plus souvent du personnel qualifié. Les méthodes électrochimiques sont en revanche simples à utiliser, moins coûteuses et produisent des résultats en temps réel. La détection spécifique nécessite souvent la modification de la surface de l'électrode, qui repose ici sur le dépôt électrochimique d'un polymère organique conducteur biocompatible, le poly[3,4-éthylènedioxythiophène] (PEDOT), sur une électrode en or [Sekli-Belaidi, F., 2010]. Le travail consiste à intégrer cette électrode fonctionnalisée dans un microdispositif électrochimique, dont il a été précédemment montré qu'il assurait une analyse quantitative des échantillons sans étape de calibration [Oliveira, R., 2013].

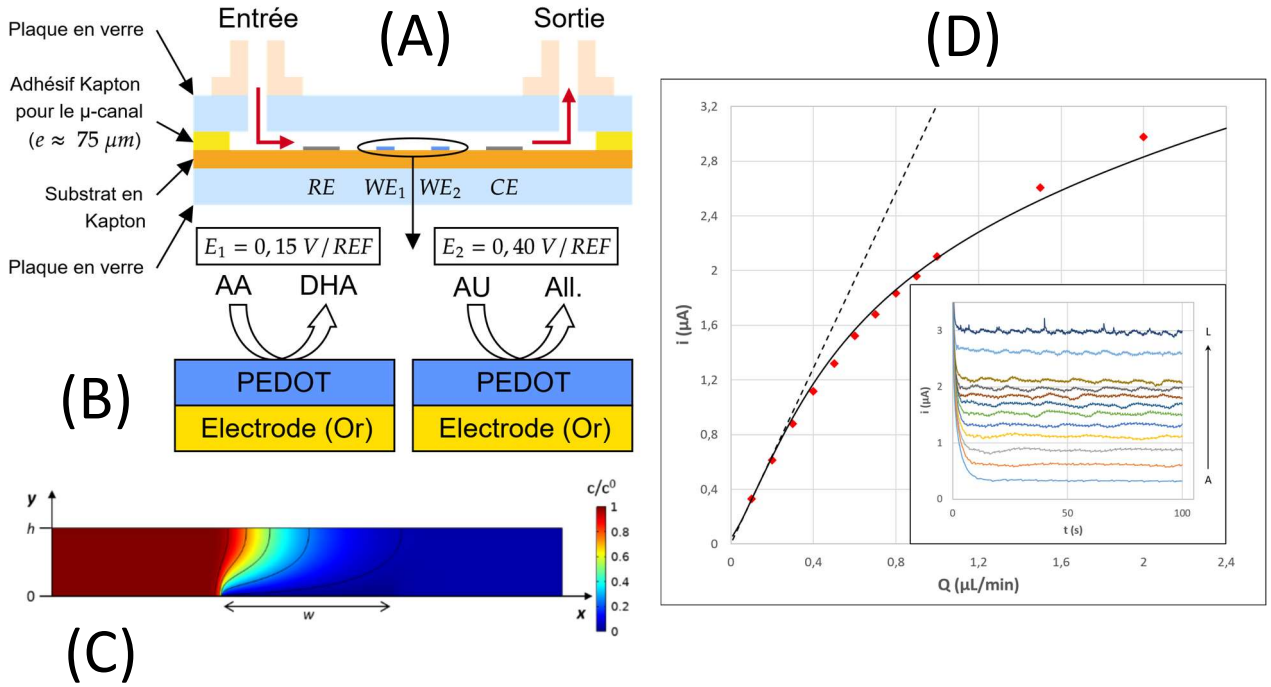
Simulation du phénomène couplé convection – diffusion

Un nouveau microdispositif électrochimique (fig. A) intégrant des microélectrodes fonctionnalisées par le PEDOT (fig. B) a été conçu et mis au point, permettant la consommation individuelle totale des deux biomarqueurs. Dans cette configuration, le transport de masse au voisinage des électrodes dépend des paramètres géométriques (rapport largeur de microbande/hauteur du canal) et des conditions hydrodynamiques (nombre de Péclet). Ainsi, un régime de « couche-mince » est établi, caractérisé par un écoulement laminaire et un profil de vitesse parabolique à travers le microcanal. En choisissant des électrodes microbandes de longueur L bien supérieure à leur largeur w, l'équation de transport de masse peut être résolue numériquement en 2D et conduit aux profils de concentrations des espèces redox décrits à la figure C.

Vérification expérimentale du régime de « couche mince »

Des électrolyses à potentiel constant d'une solution d'acide ascorbique à 1 mM ont été réalisées dans le microdispositif et les courants stationnaires ont été enregistrés pour des débits volumiques croissants (figure D). À faibles débits (inférieurs à $0{,}4\ \mu L.min^{-1}$), la loi de Faraday (droite en traits pointillés) est vérifiée montrant que la totalité de la quantité de matière est consommée à l'électrode. Par ailleurs, les résultats issus de la simulation sont en bon accord avec les données expérimentales, ce qui valide le modèle.

Figures



Représentation schématique (A) d'une vue en coupe du microdispositif électrochimique et (B) de l'oxydation des acides ascorbique et urique sur les électrodes microbandes d'or fonctionnalisées par le PEDOT; (C) Profil de concentration à l'état stationnaire au voisinage de l'électrode microbande (w = 750 µm, L = 1000 µm) pour un débit de fluide de $\Phi = 0{,}3\ \mu L.min^{-1}$. Simulation obtenue avec un coefficient de diffusion $D = 6{,}4 \times 10^{-6}\ cm^2.s^{-1}$. Les courbes noires représentent les lignes d'isoconcentration correspondant à $0{,}05$; $0{,}25$; $0{,}5$; $0{,}75$ et $0{,}95c^0$; (D) Variation du courant d'électrolyse en fonction du débit volumique : comparaison entre les valeurs expérimentales (symboles), la simulation numérique (ligne pleine) et la loi de Faraday (droite en traits pointillés). Insert : courbes expérimentales obtenues en chronoampérométrie ($E = 0{,}4\ V/REF$) d'une solution tampon phosphate 0,1 M, pH 7, contenant 1 mM d'acide ascorbique, $\Phi = 0{,}1 \rightarrow 2\ \mu L.min^{-1}$(A → L).

Références bibliographiques :

Oliveira, R. ; Bento, F. ; Sella, C. ; Thouin, L. ; Amatore, C., Direct Electroanalytical Method for Alternative Assessment of Global Antioxidant Capacity Using Microchannel Electrodes, *Analytical Chemistry*, 2013, 85 (19), 9057-9063.

Sekli-Belaidi, F. ; Temple-Boyer, P. ; Gros, P., Voltammetric microsensor using PEDOT-modified gold electrode for the simultaneous assay of ascorbic and uric acids, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 647, 159-168.