



Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

**THÈSE**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**DOCTORAT LMD**

**Domaine : Sciences de la Matière**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Analyse chimique**

**Présentée par**  
**AMRA Siham**

*Thème*

**Conception et optimisation de capteurs ampérométriques pour la  
détection de composés organiques ou minéraux**

**Soutenue le : 17/02/2021**

**Devant le Jury composé de :**

<b>M. MAKHLOUFI Laid</b>	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
<b>M. BOUROUINA Mustapha</b>	Professeur	Univ. de Bejaia	Directeur de thèse
<b>M. HAUCHARD Didier</b>	MC HDR	ENSCR, France	Co- Directeur de thèse
<b>Mme. AIT BRAHAM Laila</b>	Professeur	Univ. de Bejaia	Examinatrice
<b>M. FERKHI Mosbah</b>	Professeur	Univ. de Jijel	Examineur
<b>M. TERBOUCHE Achour</b>	DR	CRAPC Bou-ismail	Invité
<b>M. ZIDANE Youcef</b>	MCB	Univ.de Bejaia	Invité

**Année Universitaire : 2020-2021.**

## Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le Bon *Dieu*, tout puissant et miséricordieux, de m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ces travaux de thèse.

Je présente mes remerciements les plus sincères au Professeur **Mustapha BOUROUINA**, directeur de cette thèse, pour avoir assuré l'encadrement de ce travail pendant cinq ans. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé et prodigué des conseils au cours de ce travail tout en me laissant souvent une grande autonomie. C'est grâce à vous que j'ai pu découvrir ce domaine fascinant qui englobe les capteurs électrochimiques. Veuillez trouver ici le témoignage de ma respectueuse considération.

Une grande partie de ces travaux de thèse ont été réalisés au laboratoire de CIP de l'École Supérieure de chimie de Rennes en France, sous la direction du Mr **Didier HAUCHARD**, MCF HC, HDR.

J'exprime toute ma reconnaissance au Docteur **Didier HAUCHARD**, je le remercie infiniment de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour ses conseils judicieux, pour sa disponibilité et la compréhension qu'il a montré pendant ces années. J'ai beaucoup appris à ses côtés, notamment au niveau de sa rigueur scientifique et de sa précision dans le travail. J'espère sincèrement que dans le futur nous serons amenés à travailler de nouveau ensemble.

Je souhaite aussi remercier tous les membres de l'équipe CIP de m'avoir accueilli et bien intégré parmi eux durant mes stages à l'ENSCR ainsi que les personnels et doctorants du « 2<sup>ième</sup> étage » à l'ENSCR, en particulier Thierry Bataile et Gaëtan Louarn pour leur soutien, contribution et bonne humeur.

Je tiens également à remercier les membres du jury de thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à sa lecture et au jugement de sa valeur scientifique : **Mr. Laid MAKHLOUFI**, Professeur de l'Université de A.Mira de Bejaïa, **Mme. Leila AIT BRAHEM**, Professeur de l'Université de A.Mira de Bejaïa, **Mr. Mesbah FERKHI**, Professeur de l'Université de Jijel, **Mr. Achour TERBOUCHE**, maître de recherche A de CRAPC Algérie et **Mr. Zidane Youcef**, maître de conférences B de l'Université de A. Mira de Bejaïa qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences en qualité de rapporteurs de ce travail de thèse.

Je souhaite également remercier tous mes amis qui m'ont permis de penser à autre chose et avec qui j'ai partagé tant de bons moments. En particulier je tiens à remercier mon cousin **Mounir** et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à **mes parents**, pour leur soutien infailible et leur amour indéfectible. Je souhaite qu'ils trouvent ici la fierté d'avoir porté leur fille jusqu'à la thèse de doctorat, et la reconnaissance des efforts et des sacrifices qu'ils ont consentis pour moi.

J'ai une pensée spéciale pour mon petit bout de choux **Ilyes** qui est arrivé dans ma vie pendant mon parcours de thèse.

Enfin, je voudrais particulièrement remercier celui qui partage ma vie, **Youghourta**, pour avoir vécu cette thèse avec moi, pour avoir su me remonter le moral pendant les moments de découragement et de m'avoir supporté et donné les moyens pour devenir ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain. Mille mercis.

## **DÉDICACES**

*Ce travail est dédié*

***À mes très chers parents***

***AMRA Lakhdar et BOUZITE Hassina***

*Pour votre amour incommensurable, votre soutien indéfectible et pour tous les efforts et les sacrifices que vous avez déployés pour ma réussite. Que DIEU tout puissant vous bénisse.*

***À mon cher époux***

***ILLOULI Youghourta***

*Pour ta présence, ton encouragement et tes conseils qui me poussent à donner le meilleur de moi tous les jours*

***À mon Petit prince***

***Ilyes***

*De m'avoir porté le bonheur et la joie de vivre*

***À mes chers frères et ma chère sœur***

***Fouad, Mounir et Kenza***

*Soyez assurés de ma profonde gratitude pour votre affection et votre soutien.*



# Table des matières

**Productions scientifiques**

**Liste des abréviations**

**Liste des Figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction générale.....1**

## **Chapitre I : Etudes bibliographique**

**1. Introduction..... 8**

**2. La pollution des systèmes aquatiques..... 8**

**2.1 Pesticides ..... 8**

2.1.1 Généralités ..... 8

2.1.2 Consommation des pesticides dans le monde ..... 9

2.1.3 Présence des pesticides dans les milieux aquatiques ..... 10

2.1.4 Risque potentiel dû à la présence des pesticides dans l'eau ..... 12

2.1.5 Détection des pesticides..... 12

2.1.6 Isoproturon..... 13

**2.2 Produits pharmaceutiques..... 15**

2.2.1 Généralités ..... 15

2.2.2 Consommation des produits pharmaceutiques dans le monde ..... 17

2.2.3 Présence des produits pharmaceutiques dans les milieux aquatiques..... 17

2.2.4 Risque potentiel dû à la présence de composés pharmaceutiques dans les eaux 18

2.2.5 Détection des produits pharmaceutiques ..... 19

2.2.6 Diclofénac..... 19

2.2.7 17- $\alpha$ -éthynylestradiol ..... 22

<b>3. Capteurs électrochimiques à base de matériaux carbonés et de nanomatériaux.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1 Généralités .....</b>	<b>24</b>
<b>3.2. Capteurs à base de matériaux carbonés .....</b>	<b>26</b>
3.2.1 Électrodes sérigraphiées .....	28
3.2.2 Électrodes à pâte de carbone .....	29
3.2.3 La microélectrode à cavité.....	33
<b>3.3 Modification des électrodes carbonées .....</b>	<b>35</b>
3.3.1 Définition.....	35
3.3.2 Les électrodes à pâte de carbone modifiées .....	35
3.3.3 Intérêt de la nanostructuration .....	39
3.3.4 Les nanotubes de carbone .....	39
3.3.5 Le noir de carbone.....	43
3.3.6 Les oxydes métalliques .....	46
<b>4. Conclusion .....</b>	<b>50</b>
<b>Références.....</b>	<b>52</b>

## Chapitre II : Matériels et méthodes

<b>1. Introduction.....</b>	<b>73</b>
<b>2. Caractérisation physico-chimique .....</b>	<b>73</b>
2.1 Voltampérométrie à balayage linéaire .....	73
2.2 La voltampérométrie cyclique .....	74
2.3 Microscope électronique à balayage (MEB) .....	76
2.4 Analyse dispersive en énergie (EDS) .....	77
2.5 Diffraction X (XRD).....	78
<b>3. Conditions expérimentales .....</b>	<b>79</b>
3.1 Produits chimiques.....	79
3.2 Électrodes et appareils électrochimiques.....	82
3.2.1 Électrode de travail (CPE).....	82
3.2.2 Électrode de référence (RE) .....	83
3.2.3 Contre-Electrode .....	84

3.2.4 Cellule électrochimique.....	84
3.2.5 Potentiostat .....	84
<b>4. Techniques expérimentales .....</b>	<b>85</b>
4.1 Synthèse hydrothermale des nanoparticules CuO .....	85
4.2 Préparation des solutions.....	86
4.3 Synthèse de l'urine.....	87
4.4 Préparation des électrodes .....	88
4.4.1 Préparation des pâtes .....	88
4.4.2 Remplissage des électrodes.....	89
4.4.3 Nettoyage de la microcavité.....	90
4.4 Électrolytes.....	91
4.5 Conditionnement électrochimique .....	91
4.6 Préconcentration sous agitation lors de la détection des polluants étudiés .....	92
4.7 Préparation des échantillons réels.....	93
4.8 Méthode des ajouts dosés .....	94
4.9 Principe général de la détection .....	96
<b>5 Conclusion .....</b>	<b>97</b>
<b>Références.....</b>	<b>98</b>

## **Chapitre III : Développement d'une électrode de pâte de carbone modifiée par des matériaux nanostructurés comme capteur pour l'analyse de traces d'Isoproturon dans l'eau**

<b>1. Introduction.....</b>	<b>102</b>
<b>2. Résultats et discussions .....</b>	<b>103</b>
2.1 Caractérisations structurales des nanoparticules de CuO, NTC, CG et (CG-NTC-CuO)-CPE .....	103
2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	103
2.1.2 Caractérisation par MEB des CuO nanoparticules .....	104
2.1.3 Caractérisation par MEB des NTC .....	105
2.1.4 Caractérisation par MEB de CG et (CG-NTC-CuO)-CP .....	106
2.1.5 Caractérisation par EDS de (CG-NTC-CuO) –CP.....	104
2.2 Étude en voltampérométrie cyclique des CPEs .....	108
2.2.1 Activation et résiduel .....	108
2.2.2 Effet de la composition de la pâte sur la réponse de l'Isoproturon .....	110
2.2.3 Influence de la vitesse de balayage .....	113

2.2.4	Effet de temps d'accumulation .....	115
2.3	Application de capteur pour l'analyse de l'Isoproturon .....	117
2.3.1	Performances du capteur (CG-NTC-CuO)-CPE .....	117
2.3.2	Étude des interférents.....	119
2.3.3	Comparaison avec les travaux antécédents .....	120
2.3.4	Étude de la répétabilité et de la reproductibilité.....	121
2.3.5	Application dans un échantillon réel.....	122
3.	<b>Conclusion</b> .....	<b>124</b>
	<b>Références.....</b>	<b>126</b>

## **Chapitre IV: Conception d'un capteur à pâte de carbone modifiée nanostructurée pour la détection sélective réussie de traces de diclofénac dans l'eau**

1.	<b>Introduction</b> .....	132
2.	<b>Résultats et discussion</b> .....	133
2.1	Caractérisations microscopiques de CG, MWCNT et (CG- MWCNT) -PC <sub>3</sub> .....	133
2.2	Étude de voltampérométrie cyclique des EPCs .....	134
2.2.1	Effet d'électrolyte support .....	134
2.2.2	Effet de la composition de la pâte sur la réponse du diclofenac .....	135
2.2.3	Effet du pourcentage des MWCNT sur la réponse du capteur.....	137
2.2.4	Effet de la vitesse de balayage .....	139
2.2.5	Effet du temps de préconcentration .....	140
2.2.6	Effet du pH .....	141
2.3	Validation analytique de la méthode proposée .....	144
2.3.1	Performances du capteur (CG-MWCNT)-EPC.....	144
2.3.2	Répétabilité et reproductibilité de la méthode proposée.....	146
2.3.3	Effet des interférences .....	146
2.3.4	Analyse d'échantillons réels .....	148
2.3.5	Comparaison avec les travaux ultérieurs .....	150
3.	<b>Conclusion</b> .....	<b>152</b>
	<b>Références.....</b>	<b>153</b>

## **Chapitre V: Microélectrode à pâte de carbone modifiée nanostructurée pour une détection sélective réussie d'ultra-traces de l'EE2 dans l'eau et l'urine synthétique**

<b>1. Introduction.....</b>	<b>158</b>
<b>2. Résultats et discussion .....</b>	<b>159</b>
2.1 Caractérisations microscopiques de CG, NC et (CG- NC) -PC.....	159
2.2 Étude en voltampérométrie cyclique des $\mu$ EPCs .....	160
2.2.1 Effet de la composition de la pâte sur la réponse de l'EE <sub>2</sub> .....	160
2.2.2 Effet de la vitesse de balayage .....	162
2.2.3 Effet du temps de préconcentration .....	164
2.2.4 Effet du pH .....	164
2.3 Validation analytique de la méthode de quantification de EE <sub>2</sub> proposée.....	166
2.3.1 Performances du capteur (CG-NC)– $\mu$ EPC.....	166
2.3.2 Répétabilité et reproductibilité de la méthode proposée.....	167
2.3.3 Effet des interférences .....	168
2.3.4 Analyse d'échantillons réels .....	169
2.3.5 Comparaison avec les travaux ultérieurs .....	172
<b>3. Conclusion .....</b>	<b>173</b>
<b>Références.....</b>	<b>175</b>
 <b>Conclusion générale.....</b>	 <b>180</b>

## **Annexes**

## Production scientifique

Ces travaux ont donné lieu aux publications et communications suivantes :

### Publications (2)

- “Nanostructured modified carbon paste electrode as voltammetric sensor for isoproturon trace analysis in water” (**publié dans Electroanalysis, IF 2,54**)  
S. Amra, T. Bataille, S. Bourouina Bacha, M. Bourouina, D. Hauchard ; Electroanalysis 32(6) (2020) 1346-1353
- “Preconcentration and successful selective detection of traces of diclofenac in water using a nanostructured modified carbon paste electrode” (**publié dans Electroanalysis, IF 2,54**)  
S. Amra, S. Bourouina Bacha, M. Bourouina, D. Hauchard Electroanalysis (2021) Acceptée pour publication le 10/11/20

### Communications (7)

#### 1. Communications nationales (2)

- « Validation of a modified carbon sensor by nanostructured materials for isoproturon trace analysis in water », 8<sup>ème</sup> journées de chimie, 26 et 27 mars 2019, Alger-Algérie. S. Amra, T. Bataille, S. Bourouina-Bacha, M. Bourouina, D. Hauchard
- « Design and validation of a carbon nanotube and CuO modified carbon paste sensor for ultra-trace analysis of a pesticide », Journées Doctoriales sur l'innovation et le transfert technologique, 15 et 16 juillet 2019, Bejaïa-Algérie. S. Amra, S. Bourouina-Bacha, M. Bourouina, D. Hauchard

#### 2. Communications internationales (5)

##### Communications orales (3)

- « Développement d'un capteur à base de pâte de carbone modifié par des nanoparticules de carbone et de CuO pour la détection des traces de pesticides », JPFSA, 26 et 27 avril 2018, Marrakech-Maroc. S. Amra, D. Hauchard, M. Bourouina, S. Bourouina-Bacha
- « Développement et validation d'un capteur à base de pâte de carbone modifié par des nanotubes de carbones, pour l'analyse de trace de diclofenac dans l'eau », IWEE'19, 16 et 17 .11. 2019, Sétif-Algérie. S. Amra, D. Hauchard, M. Bourouina, S. Bourouina-Bacha
- « Nanostructured cavity microelectrode as selective sensor for EE<sub>2</sub> trace analysis in water and urine », 3th International Symposium on Materials, Electrochemistry & Environment CIMEE 2020, 17-19 september 2020, Beyrouth, Lebanon S. Amra, M. Bourouina, D. Hauchard

##### Communications par affiche (2)

- « Nano-structured modified carbon paste electrode as voltammetric sensor for the analysis of diclofenac in water », Journée d'Electrochimie 2019 1-4 juillet 2019 Toulouse, France. S. Amra, S. Bourouina-Bacha, M. Bourouina, D. Hauchard
- « Carbon paste electrode as voltammetric sensor for trace analysis of diclofenac in water », 13<sup>th</sup> international congress of GRUTTEE, Rennes, 18-20 fév. 2020, France. S. Amra, M. Bourouina, S. Bourouina-Bacha, D. Hauchard

## Liste des abréviations

**ADN** : Acide désoxyribonucléique  
**CE** : Contre-électrode  
**CG** : Carbone graphite  
**CNRS** : Centre national de la recherche scientifique  
**CV** : Voltammétrie cyclique (Cyclic Voltammetry)  
**DCF**: Diclofénac  
**DPV** : Voltampérométrie impulsionnelle différentielle (Differential Pulse Voltammetry)  
**DWNTC** : Nanotubes de Carbone double-Parois (Double Walled Carbon NanoTubes)  
**DRX** : Diffractométrie des Rayons X  
**EDX** : Dispersion d'Energie de Rayons X  
**EE<sub>2</sub>**: 17- $\alpha$ -éthinyloestradiol  
**EPC** : Electrode à pâte de carbone  
 **$\mu$ EPC** : Microélectrode a cavité à pâte de carbone  
**ESP** : Electrodes sérigraphiées  
**ET** : Electrode de travail  
**ISO**: Isoproturon  
**IUPAC** : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry)  
**K<sub>a</sub>** : Constante de dissociation  
**LOD** : Limites de détection  
**LOQ** : Limites de quantification  
**Log K<sub>ow</sub>** : Coefficient de partage octanol/eau  
**Log D** : est une mesure du log K<sub>ow</sub> à un pH donné  
**LSV** : Voltampérométrie linéaire  
**MEB** : Microscope Électronique à Balayage  
**MEC** : La microélectrode à cavité  
**MIP** : Polymère à empreinte moléculaire (Molecular Imprinted Polymer)  
**MWNTC** : Nanotubes de Carbone Multi-Parois (Multi Walled Carbon NanoTubes)  
**NC** : Noir de Carbone  
**NP** : Nanoparticules  
**NTC** : Nanotubes de Carbone  
**PC** : Pâte de carbone  
**OM** : Oxydes métalliques  
**OMS** : Organisation mondiale de la santé  
**PP**: Produits pharmaceutiques  
**POE** : Polluants organiques d'intérêt émergents  
**RE** : Electrode de référence  
**SWCNT** : Nanotubes de Carbone Simple-Parois (Single Walled Carbon NanoTubes)  
**SWV** : Voltampérométrie à vague carrée (Square Wave Voltammetry)  
**UE** : Union Européenne  
**UNOP** : Union Nationale des Opérateurs de la Pharmacie

## Liste des Figures

<b>Figure I.1.</b> Exemples non exhaustifs de grandes familles chimiques de perturbateurs endocriniens.....	1
<b>Figure I.1.</b> Dispersion de pesticides à travers le cycle hydrologique [12] .....	11
<b>Figure I.2.</b> Structure chimique de l'Isoproturon .....	13
<b>Figure I.3.</b> Distribution environnementale, bioaccumulation, bioamplifications et risque écologique du diclofénac pour les mammifères [63] .....	23
<b>Figure I.4.</b> Différentes classes de capteurs chimiques .....	25
<b>Figure I.5.</b> Domaines d'électro-activité obtenus en milieu aqueux avec différents matériaux d'électrode [108] .....	28
<b>Figure I.6.</b> Représentation schématique d'une puce sérigraphiée .....	29
<b>Figure I.7.</b> Électrode à pâte de carbone classique .....	31
<b>Figure I.8.</b> Porte-électrodes à pâte de carbone avec un piston dans plusieurs formes et tailles, ainsi que des outils utilisés pour la préparation, le remplissage et le nettoyage des électrodes de pâte de carbone [131] .....	31
<b>Figure I.9.</b> Schéma d'une microélectrode à cavité.....	35
<b>Figure I.10.</b> Les différentes stratégies exploitées pour modifier les EPC: a) sur la surface de remplissage; b) modification en masse; c) fixé chimiquement sur la surface du nanocomposite et d) par intégration de billes magnétique. Exemple schématique des électrodes contenant du carbone graphite comme matériau de remplissage conducteur .....	36
<b>Figure I.11.</b> Classification des nanotubes de différentes conformations (a) chaise, (b) zig-zag et (c) chirale [182].....	40
<b>Figure I.12.</b> Représentation schématique de nanotubes de carbone de (a) paroi simple (SWCNT), (b) doubles parois (DWCNT) et (c) parois multiples (MWCNT) .....	41
<b>Figure I.13.</b> Représentation schématique de la morphologie à l'échelle nanométrique de NC [206].....	44
<b>Figure I.14.</b> Structure cristalline de CuO, les atomes de cuivre sont représentés par de petites sphères lumineuses et les atomes d'oxygène sont représentés par de grandes sphères sombres [221].....	47
<b>Figure II.1.</b> Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.....	75
<b>Figure II.2.</b> Schéma descriptif de la microscopie électronique à balayage .....	77



<b>Figure II.3.</b> Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X .....	79
<b>Figure II.4.</b> Schéma du montage électrochimique .....	82
<b>Figure II.5.</b> Électrodes de travail avec un diamètre de cavité $\leq$ à 2mm (A) et égale à 50 $\mu$ m (B) .....	83
<b>Figure II. 6.</b> Électrode de référence Ag/AgCl .....	83
<b>Figure II.7.</b> Schéma (à gauche) et photographie (à droite) du montage électrochimique avec la cellule à trois compartiments et les trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence (Ag/AgCl) et contre-électrode. ....	84
<b>Figure II.8.</b> Image PGSTAT 204Metrohm.....	85
<b>Figure II.9.</b> Schématique de la synthèse hydrothermale des nanostructures de CuO .....	86
<b>Figure II.10.</b> Image d'un mortier en agate .....	89
<b>Figure II.11.</b> Schéma représente les différentes étapes effectuées pour le remplissage de l'électrode classique.....	90
<b>Figure II.12.</b> Voltampérogrammes des résiduels obtenus avant (A) et après (B) activation de la surface d'électrode à pâte de carbone modifié .....	92
<b>Figure II.13.</b> Voltampérogramme obtenu pour 3 cycles avec l'électrode de pâte de carbone modifié dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0, 5 M) en présence de 8 10 <sup>-7</sup> M de l'ISO, $v=10$ mV s <sup>-1</sup> .....	93
<b>Figure II.14.</b> Image de l'agitateur magnétique.....	93
<b>Figure II.15.</b> Représentation graphique de l'étalonnage par ajouts dosés.....	95
<b>Figure II.16.</b> Protocole général de détection.....	97
 <b>Figure III.1.</b> Spectre DRX de la poudre de CuO synthétisée (rouge) par rapport au modèle théorique de ténorite CuO (bleu).....	104
<b>Figure III.2.</b> Image MEB des CuO nanoparticules synthétisées à un grossissement de x3000 (A) ; x5000 (B) et x50 000 (C).....	105
<b>Figure III.3.</b> Images obtenues par microscopie électronique à balayage à partir de l'observation de nanotubes de carbone à un grossissement de x3000 (A) et x8000 (B) .....	106
<b>Figure III.4.</b> Images SEM de CG utilisés pour la préparation des CPE (A) et le mélange des composants (CG-NTC-CuO) –CP (B) et (C) .....	107
<b>Figure III.5.</b> Images EDS de la pâte CG-NTC-CuO .....	108
<b>Figure III.6.</b> Voltampérogrammes pour l'activation (a) et le résiduel (b) de l'électrode (CG-NTC-CuO)-CPE dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M ; $v=50$ mV/s .....	109

<b>Figure III.7.</b> Voltampérométrie cyclique obtenue avec les électrodes (CG) -CPE (A), (CG-NTC) -CPE (B), (CG-CuO) -CPE (C) et (CG-NTC-CuO) -CPE (D) pour $10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> d'ISO en solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 mol L <sup>-1</sup> ) avec une vitesse de balayage de 10 mV s <sup>-1</sup> .....	111
<b>Figure III.8.</b> Variation de la hauteur des pics en fonction de la composition de la pâte pour [ISO]= $10^{-6}$ M.....	112
<b>Figure III.9.</b> Variation de l'intensité du courant en fonction de la concentration d'ISO ( $10^{-6}$ , $10^{-5}$ et $10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ), pour les différentes électrodes en pâte (CG-NTC) -CPE (A), (CG-CuO) -CPE (B) et (CG-NTC-CuO) -CPE (C) dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 mol L <sup>-1</sup> ) avec une vitesse de balayage de 10 mV s <sup>-1</sup> .....	113
<b>Figure III.10.</b> CV pour différentes vitesses de balayage de potentiels à l'électrode (CG-NTC-CuO) -CPE dans 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour [iso] = $5.10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> .....	114
<b>Figure III.11.</b> Courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage .....	115
<b>Figure III.12.</b> CV pour différents temps d'accumulation à l'électrode (CG-NTC-CuO) -CPE dans 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour [iso] = $10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> .....	116
<b>Figure III.13.</b> Influence du temps d'accumulation sous agitation sur l'intensité de courant maximale obtenue en CV pour l'oxydation de l'isoproturon à (CG-NTC-CuO) -CPE dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 mol L <sup>-1</sup> ), [ISO] = $10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> , v = 10 mV s <sup>-1</sup> .....	117
<b>Figure III.14.</b> Voltampérogrammes cycliques de (CG-NTC-CuO) -CPE dans 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (v = 0,01 V s <sup>-1</sup> ) et la courbe d'étalonnage obtenue pour différentes concentrations d'isoproturon de $10^{-8}$ à $10^{-6}$ mole L <sup>-1</sup> .....	118
<b>Figure III.15.</b> Superposition du résiduel $5.10^{-10}$ mol L <sup>-1</sup> d'ISO.....	119
<b>Figure III.16.</b> Voltampérogrammes comparatifs obtenus avant (A) et après l'ajout des autres pesticides (B) .....	120
<b>Figure III.17.</b> Représentation graphique de l'étalonnage par ajouts dosés des échantillons dopés à 0,2 µmol L <sup>-1</sup> (A) et 0,6 µmol L <sup>-1</sup> (B).....	123
<b>Figure IV.1.</b> Images MEB de CG, MWCNT et (CG- MWCNT)-EPC <sub>3</sub> .....	134
<b>Figure IV.2.</b> Voltammogrammes de (CG-MWCNT)-EPC obtenus dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (A), HCl (B), tampon phosphate (C) et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KCl (D) enregistrés à différentes concentration de DCF ( $10^{-7}$ , $4.10^{-7}$ , $7.10^{-7}$ et $10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> ), avec v= 30 mV s <sup>-1</sup> .....	135
<b>Figure IV.3.</b> Voltammogrammes obtenus en utilisant le (CG) -EPC et (CG-MWCNT) -EPC dans $10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> diclofenac dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25 M + KCl 0,25 M avec une vitesse de balayage de 30 mV s <sup>-1</sup> .....	138

<b>Figure IV.4.</b> Variation de l'intensité du courant en fonction de la concentration en diclofénac ( $5 \cdot 10^{-8}$ , $5 \cdot 10^{-7}$ , $3 \cdot 10^{-6}$ et $5 \cdot 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> ), pour les différentes pâtes de carbone (GC-MWCNT) - EPC <sub>1</sub> , (GC-MWCNT) -EPC <sub>2</sub> et (GC-MWCNT) -EPC <sub>3</sub> dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,25 M KCl (pH = 0,5) avec une vitesse de balayage de 30 mV s <sup>-1</sup> .....	138
<b>Figure IV.5.</b> Effet de la vitesse de balayage sur l'électrode (GC-MWCNT) -EPC <sub>3</sub> dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25 M + KCl 0,25 M contenant 10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup> de DCF .....	140
<b>Figure IV.6.</b> Courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage (A) et de variation des potentiels des pics anodiques en fonction des logarithmes des vitesses de balayage (B).....	140
<b>Figure IV.7.</b> Effet du temps de préconcentration sur la réponse du pic de courant à (G-MWCNT)-CPE <sub>3</sub> en présence de $7,2 \cdot 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de diclofénac dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25M + KCl 0,25M avec une vitesse de balayage de 30 mV s <sup>-1</sup> , sous agitation magnétique (300 tr/min). 141	141
<b>Figure IV.8.</b> Effet du pH sur la réponse voltampérométrique de l'électrode (GC-MWCNT) - EPC <sub>3</sub> dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25 M + KCl 0,25 M contenant différentes concentrations de diclofénac ( $0,4$ , $0,7$ et $1 \cdot 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> ), $v = 30$ mV s <sup>-1</sup> .....	142
<b>Figure IV.9.</b> La variation du potentiel anodique de l'oxydation de DCF avec le pH du milieu, obtenue avec l'électrode (GC-MWCNT) -EPC <sub>3</sub> dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl 0,25 mol L <sup>-1</sup> contenant $1 \cdot 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> de DCF .....	143
<b>Figure IV.10.</b> Mécanisme probable de l'électrooxydation de diclofénac .....	144
<b>Figure IV.11.</b> Voltammogrammes obtenus à l'électrode (GC-MWCNT) -EPC <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KCl; 0,25 mol L <sup>-1</sup> ) (pH = 0,5) pour différentes concentrations de diclofénac qui varient de 0,02 à 1 µmol L <sup>-1</sup> ( $v = 30$ mV s <sup>-1</sup> ).....	145
<b>Figure IV.12.</b> Courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la concentration de DCF .....	145
<b>Figure IV.13.</b> Histogramme illustre l'influence des composés interférents sur le courant de pic d'oxydation du DCF .....	148
<b>Figure IV.14.</b> Représentation graphique de l'étalonnage par ajouts dosés obtenus pour les deux échantillons eau de robinet locale (A) et l'eau du lac (B) .....	150
<b>Figure V.1.</b> Images MEB (A) du carbone graphite( CG), (B) et (D) du noir de carbone (NC) et (C) du mélange (CG- NC)-PC.....	160
<b>Figure V.2.</b> Histogramme illustre l'influence de la composition de la matrice d'électrode sur la réponse du capteur, les tests voltamétriques ont été réalisés dans un tampon phosphate (pH = 7,4) avec une vitesse de balayage de 50 mV s <sup>-1</sup> .....	161

<b>Figure V.3.</b> Étude de l'effet de la vitesse de balayage sur la (CG-NC)- $\mu$ EPC dans un tampon phosphate 0,01 M (pH = 7,4) contenant $1,5 \cdot 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de l'EE <sub>2</sub> : voltampérogrammes et Courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage (A) et courbe de variation des potentiels des pics anodiques en fonction des logarithmes des vitesses de balayage (B).....	163
<b>Figure V.4.</b> Effet du temps de préconcentration sur l'intensité du courant de pic d'oxydation de l'EE <sub>2</sub> avec la (CG-NC)- $\mu$ EPC .....	164
<b>Figure V.5.</b> La variation de l'intensité de courant obtenue pour $1 \cdot 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de l'EE <sub>2</sub> avec le potentiel de pic anodique (A) et la variation du potentiel anodique de l'oxydation de l'EE <sub>2</sub> (B) avec le pH du milieu.....	165
<b>Figure V.6.</b> Mécanisme probable de l'électrooxydation de l'EE <sub>2</sub> .....	166
<b>Figure V.7.</b> Voltammogrammes et courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la concentration de l'EE <sub>2</sub> , obtenus à l'électrode (CG-NC)- $\mu$ EPC avec un tampon phosphate 0,01 (pH = 7,4) pour différentes concentrations d'EE <sub>2</sub> qui variant de 5 à 800 nmol L <sup>-1</sup> ( $v = 50$ mV s <sup>-1</sup> ) .....	167
<b>Figure V.8.</b> Histogramme illustre l'influence des composés interférents sur le courant de pic d'oxydation de l'EE <sub>2</sub> .....	169
<b>Figure V.9.</b> Représentation graphique de l'étalonnage par ajouts dosés des échantillons ESTEP-D (A), ESTEP-M (B) et l'urine synthétique (C) .....	171

## Liste des tableaux

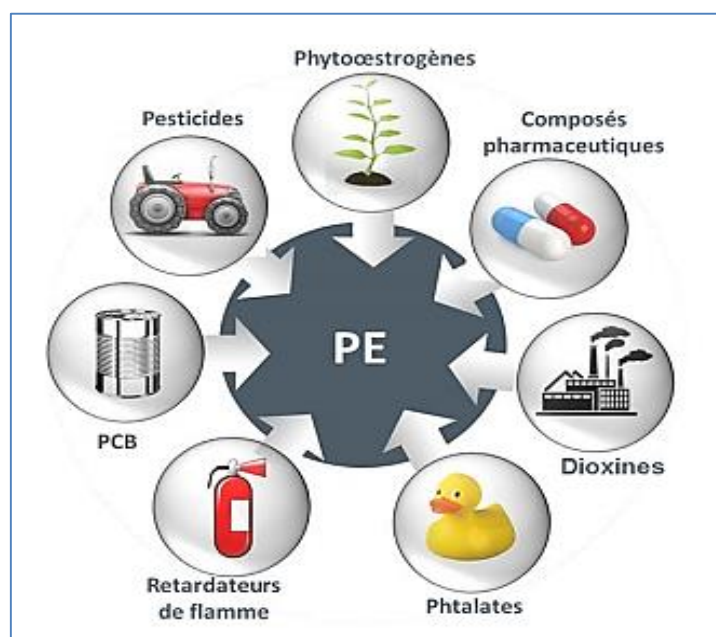
<b>Tableau I.1.</b> Structure et propriétés physicochimiques de l'isoproturon [28] .....	14
<b>Tableau I.2.</b> Les différentes classes de médicaments selon la classe thérapeutiques [40, 41] .....	16
<b>Tableau I.3.</b> Propriétés physico-chimiques et pharmacologiques du diclofénac [59] .....	20
<b>Tableau I.4.</b> Propriétés physico-chimiques et pharmacologiques de 17- $\alpha$ -éthinyloestradiol (EE <sub>2</sub> ) [80 - 82] .....	23
<b>Tableau I.5.</b> Propriétés typiques des NTC [189, 191, 192].....	42
<b>Tableau I.6.</b> Propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux de noir de carbone [203] .....	45
<b>Tableau I.7.</b> Propriétés physiques clés de CuO à température ambiante (300 K) [201] .....	48
<b>Tableau II.1.</b> Liste des produits chimiques.....	80
<b>Tableau II.2.</b> Composition de l'urine synthétique.....	87
<b>Tableau III.1.</b> Conditions opératoires de l'activation et de résiduel des électrodes.....	109
<b>Tableau III.2.</b> Effet de la variation de la composition de la pâte sur Epa et Ipa dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M et 10 <sup>-4</sup> M.....	112
<b>Tableau III.3.</b> Comparaison avec les travaux de la littérature pour différents capteurs électrochimiques.....	120
<b>Tableau III.4.</b> Étude de la répétabilité et de la reproductibilité de (CG-NTC-CuO) -CPE avec CV dans la plage de concentration d'Isoproturon de 10 <sup>-8</sup> à 10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	121
<b>Tableau III.5.</b> Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout d'iso dans le premier échantillon d'eau du robinet (dopée à 0,2 $\mu$ mol L <sup>-1</sup> ) .....	122
<b>Tableau III.6.</b> Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout d'iso dans le deuxième échantillon d'eau du robinet (dopée à 0,6 $\mu$ mol L <sup>-1</sup> ) .....	123
<b>Tableau III.7.</b> Analyse de deux échantillons d'eau du robinet enrichis d'Isoproturon avec (CG-NTC-CuO) -CPE.....	124
<b>Tableau IV.1.</b> Effet de la variation de la composition de la pâte sur Epa et Ipa dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KCl 0,25M et $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ .....	137

<b>Tableau IV.2.</b> Étude de la répétabilité et de la reproductibilité de (GC-MWCNT) -EPC <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KCl; 0,25 mol L <sup>-1</sup> ) (pH = 0,5), dans la gamme de concentration de DCF de 10 <sup>-7</sup> - 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> , v = 30 mV s <sup>-1</sup> .....	146
<b>Tableau IV.3.</b> Valeurs des caractéristiques physico-chimiques (log K <sub>ow</sub> et pK <sub>a1</sub> ) du DCF et de différents interférents potentiels.....	148
<b>Tableau IV.4.</b> Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout de DCF dans l'eau du robinet local.....	149
<b>Tableau IV.5.</b> Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout de DCF dans l'eau du lac (étang de Dezedeuil à Cesson-Sevigne, Bretagne France) .....	149
<b>Tableau IV.6.</b> Analyse d'échantillons d'eau du robinet et d'eau de lac enrichis avec du DCF à l'électrode (GC-MWCNT) -EPC <sub>3</sub> avec la méthode des ajouts dosés.....	150
<b>Tableau IV.7.</b> Comparaison de différents capteurs pour la détection de DCF .....	151
<b>Tableau V.1.</b> Étude de la répétabilité et de la reproductibilité de la (CG-NC)-μEPC (tampon phosphate 0,01 mol L <sup>-1</sup> ) (pH = 7,4), dans la gamme de concentration de l'EE <sub>2</sub> de 5 10 <sup>-8</sup> - 10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup> , v = 50 mV s <sup>-1</sup> .....	168
<b>Tableau V.2.</b> Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout de l'EE <sub>2</sub> dans le premier échantillon (ESTEP-D) (dopée à 0,05 μmol L <sup>-1</sup> ) .....	170
<b>Tableau V.3.</b> Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout d'EE <sub>2</sub> dans le deuxième échantillon (ESTEP-M) (dopée à 0,05 μmol L <sup>-1</sup> ) .....	170
<b>Tableau V.4.</b> Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout d'EE <sub>2</sub> dans l'échantillon d'urine (dopée à 0,1 μmol L <sup>-1</sup> ) .....	170
<b>Tableau V.5.</b> Analyse d'échantillons d'eau de STP et d'urine enrichis avec l'EE <sub>2</sub> à la (CG-NC)-μEPC avec la méthode des ajouts dosés.....	172
<b>Tableau V.6.</b> Comparaison de différents capteurs pour la détection de l'EE <sub>2</sub> .....	173

# Introduction générale

## Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la présence de micropolluants dans les milieux aquatiques est devenue une préoccupation mondiale. Les micropolluants, également appelés contaminants émergents, se composent d'une grande quantité de substances d'origine anthropique ou naturelle qu'on peut trouver dans les eaux de surface, souterraines et potables [1,2]. En effet, l'explosion démographique et les activités humaines ont entraîné, dans l'environnement, l'apparition de divers types de polluants organiques d'intérêt émergents (POE). La pollution de l'environnement par les POE représente un défi majeur auquel les scientifiques et les gestionnaires de l'environnement doivent obligatoirement faire face. Ces composés organiques sont pour la plupart réfractaires, non oxydables ou biologiquement et chimiquement difficilement oxydables. Cependant, le concept de contaminants d'intérêt émergents est étroitement lié au concept de perturbateurs endocriniens. En effet, selon l'OMS (2002) un perturbateur endocrinien potentiel est une substance ou un mélange exogène, possédant des propriétés susceptibles d'induire une perturbation endocrinienne dans un organisme intact, chez sa progéniture ou au sein de (sous)-populations [3]. Par conséquent, cela a conduit l'Union européenne à établir une liste de molécules les plus suspectes [4]. Ainsi une grande partie des molécules d'intérêt émergent sont actuellement suspectées d'être des perturbateurs endocriniens et sont résumées sous forme de classes non exhaustives (Figure.1).



**Figure 1.** Exemples non exhaustifs de grandes familles chimiques de perturbateurs endocriniens



Cependant, parmi ces polluants émergents, les produits pharmaceutiques et les pesticides font partie des polluants les plus redoutables à cause de leurs propriétés de bioaccumulation et de leur toxicité élevée. Par ailleurs, l'augmentation de la population mondiale, de la consommation de médicaments et de produits phytosanitaires en agriculture rend la situation inquiétante, car une grande partie de ces molécules rejetées dans l'environnement n'est pas bien éliminée par les stations de traitement d'eaux usées. De plus, dans l'environnement même à de très faibles concentrations, ces produits deviennent toxiques pour tous les organismes vivants engendrant des risques écologiques pour l'écosystème, mais également pour les mammifères, y compris les êtres humains. Par conséquent, pour la sécurité humaine et animale ainsi que la protection de l'environnement, il est primordial de disposer de méthodes d'analyse performantes, sensibles et capables de quantifier leurs présences dans l'environnement.

Des méthodes analytiques classiques existent déjà (telles que la chromatographie en phase gazeuse, la chromatographie liquide à haute performance, éventuellement couplée à la spectrométrie de masse, etc.). Cependant, même si elles sont extrêmement précises et fiables, ces techniques sont difficiles à appliquer pour la surveillance sur site et sont généralement lentes, coûteuses nécessitant un échantillonnage et un prétraitement. Cependant, des mesures continues et automatiques sur site peuvent être une réponse au problème de l'échantillonnage et fournir un aperçu en continu de la situation réelle sur le terrain [5]. Ainsi, la détection électrochimique avec des capteurs adaptés offre une alternative prometteuse et appropriée pour ce type de mesures [6]. Ces dernières décennies, la détection électrochimique environnementale est devenue un sujet très actif où plusieurs études se sont concentrées sur le développement de capteurs qui peuvent cibler et quantifier les pesticides et les produits pharmaceutiques directement sur le terrain. C'est dans ce cadre que ce travail de thèse a été orienté vers de nouvelles approches analytiques, plus simples d'utilisation pour des opérateurs non qualifiés et potentiellement moins chers. Dans cette étude, nous nous concentrerons uniquement sur les capteurs électrochimiques et plus spécifiquement aux capteurs ampérométriques ou voltampérométriques.

Les surfaces d'électrodes solides classiques à base d'or, platine et autres métaux nobles et de carbone nu conviennent pour les analyses électrochimiques, mais leurs applications sont limitées en raison de leur applicabilité dans la région cathodique qui est plutôt limitée (une faible surtension d'hydrogène), le manque de sensibilité (courant limité par la diffusion) et leur passivation qui influence fortement leurs performances analytiques.

Du fait de leurs propriétés exceptionnelles, l'électrode à pâte de carbone (EPC) a connu un développement important tant théorique que pratique avec de nombreuses applications concernant l'électroanalyse des composés organiques et inorganiques [7, 8]. Les performances analytiques des méthodes développées avec des EPC ont permis de détecter des analytes à de très faibles niveaux de concentration pouvant atteindre de l'ordre de  $10^{-16}$  mol L<sup>-1</sup> [9]. Ces excellentes performances analytiques n'ont été possibles parce que l'utilisation des EPC favorise la préconcentration de l'analyte au niveau de la structure tridimensionnelle de la surface de ces électrodes.

Par la suite, pour favoriser la miniaturisation, mais aussi repousser les limites de détection, les nanomatériaux ont commencé à émerger et à être intégrés dans la matrice des EPC. En effet, ces dernières années, les nanomatériaux ont reçu une attention particulière dans le domaine de développement de capteurs électrochimiques, ceci s'explique par les propriétés uniques qu'ils peuvent apporter. En particulier, les nanomatériaux carbonés possèdent des propriétés d'absorption uniques, ce qui les a rendus très utiles pour la conception de capteurs plus sensibles. De plus, de nombreuses techniques permettent la fonctionnarisation de ce type de structure en les mélangeant avec d'autres matériaux donnant ainsi accès à une large variété d'applications. Les nanoparticules de métal et d'oxyde métallique ont été aussi largement étudiées en tant que nanomatériaux modificateurs des EPC. Ils sont facilement incorporables, fournissant un composite à base de carbone avec une surface de détection plus adaptée [10, 11]. En fait, la nanostructuration par des nanoparticules carbonées ou métalliques permet le développement de dispositifs rapides, sensibles, peu coûteux et transportables pour la détection in situ de différents (bio) analytes.

C'est dans cette optique que s'inscrivent les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse, qui consistent à développer des capteurs à base de pâtes de carbone modifiés par des matériaux nanostructurés pour des éventuelles applications en électroanalyse des POE (pesticides et produits pharmaceutiques). Dans ces travaux les matériaux utilisés pour la conception des différents capteurs, ont été sélectionnés selon les résultats de la littérature en considérant leur sensibilité et leur coût. L'incorporation de différents types de nanomatériaux (les nanotubes de carbone, noire de carbone et les nanoparticules CuO) a été rapportée.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le premier est dédié à l'étude bibliographique sur la pollution des milieux aquatiques par les pesticides et les produits pharmaceutiques, puis de généralités sur les capteurs électrochimiques ainsi que sur les différents matériaux d'électrodes. Cela a conduit au choix de matériaux pour l'élaboration de

capteurs nanostructurés et aux types de micropolluants ciblés. Le deuxième chapitre présente la partie expérimentale et porte sur les techniques de caractérisation et de transduction utilisées dans cette étude. Il comporte également l'ensemble des techniques et des protocoles expérimentaux utilisés dans les chapitres suivants.

La réalisation de trois différents capteurs électrochimiques sera décrite dans les chapitres III, IV et V. Le premier capteur (CG-NTC-CuO)-EPC portera sur la quantification d'un herbicide qui est l'Isoproturon, ce capteur est constitué d'une pâte de carbone composée d'un mélange de poudre de graphite, de nanotubes de carbone (NTC), de nanoparticules de CuO et d'un liant. Le second capteur (CG-MWCNT)-EPC traitera quant à lui la détection d'un anti-inflammatoire qui est le diclofénac, en utilisant cette fois-ci une électrode à pâte de carbone graphite modifiée par des nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT). Enfin, le troisième et dernier capteur (CG-NC) – $\mu$ EPC portera lui sur la détection d'un œstrogène synthétique qui est le 17 $\alpha$  – éthinylestradiol (EE<sub>2</sub>), en utilisant une microélectrode à cavité remplie d'une pâte de carbone graphite modifiée avec du noir de carbone (NC). Contrairement aux deux premiers capteurs présentés, ce dernier s'appuiera sur l'utilisation non pas d'une électrode à cavité classique (de 1 à 2 mm de diamètre) mais d'une microélectrode présentant une microcavité ( $\varnothing$ = 50  $\mu$ m, profondeur 25  $\mu$ m).

Enfin, une conclusion générale permet de faire une synthèse de tous les résultats importants obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives sur la poursuite dans le développement de nouveaux capteurs seront rapportées.

## Références

- [1] C. D. Metcalfe, P. A. Beddows, G. G. Bouchot, T. L. Metcalfe, H. Li, et H. Van Lavieren, « Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico », *Environ. Pollut.*, vol. 159, p. 991- 997, 2011.
- [2] Z. Jeirani, C. H. Niu, et J. Soltan, « Adsorption of emerging pollutants on activated carbon », *Rev. Chem. Eng.*, vol. 33, p. 491- 522, 2017.
- [3] S. Desmots, C. Brulez, et E. Lemazurier, « Perturbateurs de la fonction endocrinienne et santé : un point non exhaustif sur les connaissances », *Environ. Risques Santé*, vol. 4, p. 195- 204, 2005.
- [4] L. Trasande, R. T. Zoeller, U. Hass, A. Kortenkamp, P. Grandjean, J. P. Myers, J. DiGangi, M. Bellanger, R. Hauser, J. Legler, N. E. Skakkebaek, J. J. Heindel, « Estimating Burden and Disease Costs of Exposure to Endocrine-Disrupting Chemicals in the European Union », *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, vol. 100, p. 1245- 1255, 2015.
- [5] J. Wang et Q. Chen, « Remote electrochemical biosensor for field monitoring of phenolic compounds », *Anal. Chim. Acta*, vol. 312, p. 39- 44, 1995.
- [6] J. Wang, « Real-Time Electrochemical Monitoring: Toward Green Analytical Chemistry », *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, p. 811- 816, 2002.
- [7] J. Li, S. Liu, X. Mao, P. Gao, et Z. Yan, « Trace determination of rare earths by adsorption voltammetry at a carbon paste electrode », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 561, p. 137- 142, 2004.
- [8] A. Walcarius, « Factors affecting the analytical applications of zeolite modified electrodes: indirect detection of nonelectroactive cations », *Anal. Chim. Acta*, vol. 388, p. 79- 91, 1999.
- [9] J. Wang, X. Cai, J. Wang, C. Jonsson, et E. Palecek, « Trace Measurements of RNA by Potentiometric Stripping Analysis at Carbon Paste Electrodes », *Anal. Chem.*, vol. 67, p. 4065-4070, 1995.
- [10] L. Wu, Z. Lu, Y. Ma, J. Zhang, G. MO, H. Du, J. Ye, « Cu(II) Metal-Organic Framework Encapsulated in Carbon Paste Electrode for High-Performance Non-Enzymatic Glucose Sensing », *Chin. J. Anal. Chem.*, vol. 48, p. 20038- 20046, 2020.
- [11] I. M. Isa, S. N. M. Sharif, N. Hashim, et S. A. Ghani, « Amperometric determination of nanomolar mercury(II) by layered double nanocomposite of zinc/aluminium hydroxide-

3(4-methoxyphenyl)propionate modified single-walled carbon nanotube paste electrode », *Ionics*, vol. 21, p. 2949- 2958, 2015.

# **CHAPITRE I :**

## **Etudes bibliographiques**

## **1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons exposer le cadre de notre étude bibliographique en deux parties distinctes. Dans la première partie, nous nous intéresserons à la description de la pollution des milieux aquatiques par les micropolluants émergents. Les pesticides et les produits pharmaceutiques seront plus particulièrement développés en abordant leurs présences, devenir, effets toxiques et détections dans les milieux aquatiques.

La seconde s'intéressera pour sa part à la présentation des généralités sur les capteurs électrochimiques ainsi que sur les différents matériaux d'électrodes, en particulier les matériaux carbonés. Puis, nous décrirons les principaux types d'électrodes carbonées existantes et plus en détail les électrodes à pâte de carbones (EPC). Enfin, nous allons rapporter des généralités sur la modification des électrodes carbonées par les nanomatériaux et nous nous intéresserons davantage aux nanotubes de carbone, noir de carbone et aux oxydes métalliques en mettant en avant leurs propriétés et leurs performances dans la détection des micropolluants.

## **2. La pollution des systèmes aquatiques**

### **2.1 Pesticides**

#### **2.1.1 Généralités**

Le terme «pesticide» désigne toute substance ou tout mélange de substances chimiques utilisés pour tuer, prévenir, détruire, repousser ou atténuer tout organisme capable de causer un problème en agriculture, en particulier les microorganismes (bactéries, champignons et virus), les insectes, les animaux, et les végétaux (mauvaises herbes). En outre, les pesticides peuvent également être utilisés comme régulateurs végétaux (pour stimuler ou retarder la croissance des plantes), défoliants (provoquant la tombée des feuilles), desséchants (pour accélérer artificiellement le séchage des tissus végétaux) et stabilisateurs d'azote (pour inhiber le processus de nitrification, dénitrification ou production d'urée par action sur les bactéries du sol) [1, 2]. En effet, la révolution verte a provoqué une croissance rapide dans l'application de pesticides qui a contribué de manière significative à l'augmentation de leurs productions et d'élargissement de la gamme de pesticides. Lors de la compilation de la classification des pesticides, il est très difficile de rencontrer un seul principe. Dans la plupart des cas, selon leurs affectations les pesticides peuvent être classés:

**a) Insecticides**

Les insecticides sont des produits chimiques toxiques utilisés pour tuer, repousser, attirer ou déranger les insectes et leurs fonctions. Ils sont utilisés principalement pour contrôler les ravageurs qui infectent les plantes cultivées ou pour éliminer les insectes porteurs de maladies [3]. Ces substances ont différents mécanismes d'action selon le type d'insecticide et peuvent être classés comme néonicotinoïdes, organophosphates, carbamates, pyréthroïdes et phénylpyrazoles [4].

**b) Fongicides**

Les fongicides sont des agents qui tuent, repoussent, préviennent, ou autrement atténuent les champignons et ils sont utilisés pour protéger les tubercules, les fruits et les légumes pendant le stockage et la croissance des plantes [5]. De plus, il existe des fongicides préventifs qui préviennent les infections, les antisporulants qui empêchent la production de spores et les fongicides curatifs qui inhibent le développement d'une maladie après une infection [2].

**c) Les herbicides**

Les herbicides sont des substances chimiques synthétiques qui favorisent le contrôle et la mort des fléaux indésirables, tels que les mauvaises herbes. Ces composés agissent de différentes manières pour atteindre l'objectif d'inhiber la photosynthèse et la synthèse des pigments dans les plaies, d'inhiber la formation d'acides aminés et la synthèse des lipides, de bloquer la division cellulaire et d'inhiber la croissance des plantes. Au cours des trois dernières décennies, les herbicides sont les pesticides qui ont eu la croissance industrielle la plus rapide. Une utilisation intensive et parfois inadéquate des herbicides provoque souvent une résistance au produit chimique; pour cette raison, le développement et l'application de nouveaux herbicides sont continuellement nécessaires [6].

**2.1.2 Consommation des pesticides dans le monde**

Les pesticides sont largement utilisés dans l'agriculture moderne ils constituent un moyen efficace et économique dans l'amélioration de la qualité et la quantité des cultures [7]. Cependant, au cours des dernières décennies, la forte croissance de l'économie mondiale, notamment dans les secteurs industriel et agricole, a conduit à une augmentation progressive de la production et l'utilisation de produits chimiques d'origine agricoles qui provoquent souvent des effets désastreux sur l'environnement. De plus, l'utilisation nocive de pesticides et d'autres polluants organiques persistants dans les sols agricoles a dévasté les répercussions

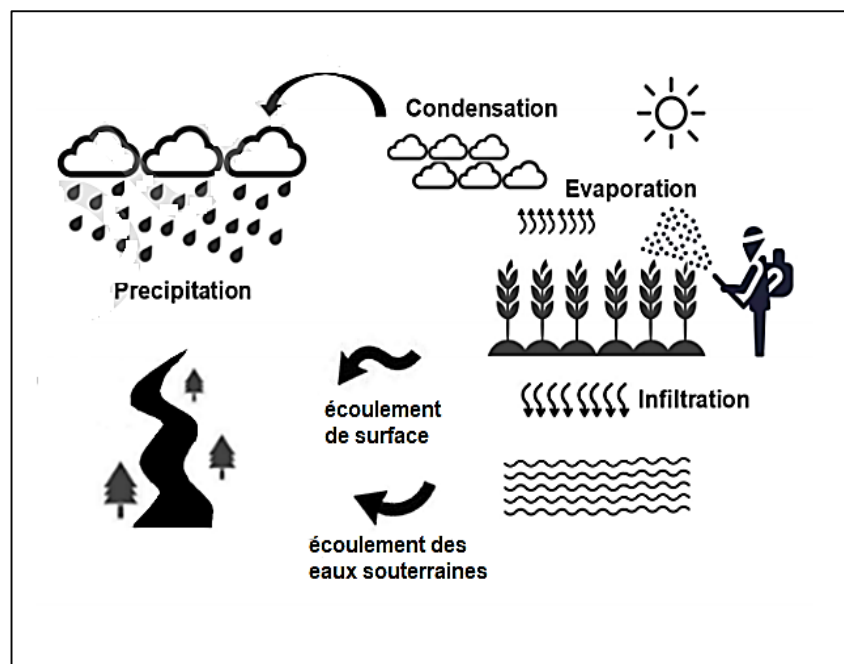


futures. En effet, il peut y avoir d'autres alternatives disponibles pour contrôler la perte de récolte due à une attaque de ravageurs qui peuvent inclure l'application de divers biopesticides. Le développement de certaines variétés de cultures résistantes aux ravageurs en utilisant des approches transgéniques est également une méthode pour éviter l'utilisation de pesticides. Malgré ces alternatives, l'application de pesticides chimiques reste toujours la méthode la plus employée. Actuellement, dans le monde, environ 2 millions de tonnes de pesticides sont utilisées, dont 47,5% sont des herbicides, 29,5% sont des insecticides, 17,5% sont des fongicides et 5,5% sont d'autre classe de pesticides [8]. Les dix principaux pays consommateurs de pesticides dans le monde sont la Chine, les États-Unis, l'Argentine, la Thaïlande, le Brésil, l'Italie, la France, le Canada, le Japon et l'Inde [9]. En Afrique près de 59% de la population vit de l'agriculture [10]. Malgré cela, le continent africain a une contribution de 2 à 4% de la part de marché mondial des pesticides, ce qui représente également le taux le plus bas de leur utilisation dans le monde [10]. En revanche, le manque de connaissances sur l'utilisation des pesticides en Afrique a également conduit à l'utilisation de composés classés comme dangereux selon le système de classification des risques de l'OMS. En effet, dans le monde entier l'utilisation illégale de pesticides ne cesse d'augmenter [11], ce qui a conduit à une dégradation de l'environnement et de la santé publique.

### **2.1.3 Présence des pesticides dans les milieux aquatiques**

Les pesticides peuvent être trouvés presque partout dans le monde. Un grand nombre de pesticides peuvent persister dans les plans d'eau, l'air, le brouillard, la pluie et les sols [2]. Le sort d'un contaminant dans l'environnement est affecté par une variété de paramètres physicochimiques et aussi par les processus biologiques qui peuvent affecter leurs traitements ainsi que leurs interactions avec les composants environnementaux. De plus, les résidus de pesticide peuvent avoir un impact sur la santé humaine, car l'exposition humaine aux pesticides peut se produire par plusieurs voies ; par l'eau en grande partie, par la nourriture ou par les sols contaminés. En effet, les pesticides sont les polluants environnementaux les plus dangereux en raison de leurs stabilité, mobilité, accumulation et effet à long terme sur les organismes vivants. De plus, leur existence dans des sources d'eau potable, indispensable à la vie, constitue un danger spécifique pour les organismes vivants. Effectivement, dans l'eau, ces composés peuvent se décomposer pour produire des substances encore plus toxiques. En effet, une fois que les pesticides pénètrent dans le milieu aquatique, ils abaissent considérablement la qualité de l'eau, de surface et souterraine, source d'eau potable pour une grande partie de la population mondiale. La Figure I.1 illustre les principales voies de transport et de circulation

des pesticides en milieu aquatique [12]. Il existe de nombreuses sources de rejet de pesticides dans le milieu aquatique. Ils peuvent pénétrer les plans d'eau par ruissellement de surface, lessivage et/ou érosion [13]. Pendant ce temps, la dérive, l'évaporation et l'érosion éolienne peut transporter des résidus de pesticides dans l'atmosphère et par précipitations ils sont souvent déplacés sur des sites éloignés de leur lieu d'origine [14], ce qui peut entraîner la contamination des eaux de surface, des sols, de la faune et la flore. L'élimination des pesticides peut être mise en œuvre de deux façons: soit par excrétion dans leurs versions sous forme originale ou après biotransformation et/ou conjugaison par l'organisme [15], donnant parfois lieu à des produits plus dangereux que les composés de base. De plus, les stations d'épurations conventionnelles sont conçues pour éliminer les nutriments et les particules en suspension présente dans l'eau, mais pas les pesticides [16]. En Europe, la quantité de pesticides autorisés dans l'eau potable est strictement réglementée [17]. Les limites sont fixées à  $0,1 \mu\text{g} / \text{L}$  pour certaines molécules et à  $0,5 \mu\text{g} / \text{L}$  pour la majorité des pesticides. Ainsi, le non-respect de ces normes peut avoir des impacts négatifs non seulement sur l'économie mondiale, mais aussi sur la santé humaine.



*Figure I.1. Dispersion de pesticides à travers le cycle hydrologique [12]*

#### 2.1.4 Risque potentiel dû à la présence des pesticides dans l'eau

Le problème de la toxicité des pesticides et leurs métabolites reste toujours une préoccupation majeure. Étant donné que les pesticides peuvent produire de nombreux changements physiologiques et biochimiques sur un organisme vivant. Ils circulent dans l'écosystème et

peuvent être accumulés par de nombreux organismes vivants et même migrer à travers les chaînes alimentaires. En effet, lorsqu'un pesticide pénètre dans un organisme vivant non ciblé, il peut être impliqué dans des processus métaboliques en causant ainsi des effets très toxiques. Des études ont ainsi montré que les pesticides peuvent provoquer des perturbations endocriniennes et des troubles neurologiques [13], affectant ainsi le système immunitaire, la reproduction et le développement de l'organisme non ciblé. De plus, leurs effets toxiques peuvent provoquer un stress oxydatif [18]. En outre, leur cytotoxicité entraîne généralement des effets y compris l'inactivation enzymatique, la peroxydation lipidique et les dommages à l'ADN qui, en fin de compte, peuvent entraîner la mort cellulaire [19]. Il ne fait aucun doute que les pesticides influencent directement ou indirectement le métabolisme énergétique, les systèmes nerveux, cardiovasculaire et endocrinien. Il est clair qu'ils provoquent de nombreuses maladies, dont le syndrome métabolique, la malnutrition, l'athérosclérose, l'inflammation, l'invasion d'agents pathogènes, les lésions nerveuses et la sensibilité aux maladies infectieuses. De plus, lorsqu'un pesticide possède un effet génotoxique, il peut induire une cascade d'événements tels que la formation d'altérations structurelles de l'ADN, résultant des dommages à l'ADN et expression ultérieure de produits génétiques mutants et maladies (comme le cancer) [20]. En raison de leurs effets toxiques sur la santé humaine et leurs impacts environnementaux, la disposition d'outils d'analyses performants est indispensable pour suivre leurs présences dans l'environnement à l'état de traces.

### **2.1.5 Détection des pesticides**

De nos jours, la contamination par les pesticides et de leurs métabolites à l'état de traces est un problème grave pour chaque écosystème. Ainsi, afin de contrôler l'utilisation des pesticides, de nouvelles méthodologies et techniques sont nécessaires pour évaluer leurs présences dans des sources d'eau ainsi que dans des matrices complexes (sol, productions agricoles...). Les techniques chromatographiques traditionnelles, telles que la chromatographie en phase gazeuse ou la chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectroscopie de masse [21] ont été largement utilisées pour la détection multirésidus et la quantification des pesticides. Alors même si les méthodes chromatographiques sont très précises, sélectives et permettant l'analyse simultanée, elles sont toutefois longues et très coûteuses. En parallèle, la détection électrochimique offre une alternative prometteuse et appropriée pour ce type de mesures notamment pour des analyses spécifiques [22]. Ces dernières décennies, plusieurs études se sont concentrées sur le développement de capteurs électrochimiques qui peuvent cibler et quantifier les pesticides directement sur le terrain. Différentes méthodes de

modification de surface du capteur ont été testées et appliquées pour atteindre cet objectif telles que l'immobilisation d'anticorps ou d'enzymes qui ont une certaine affinité envers les pesticides ciblés [23]. Le polymère à empreinte moléculaire (MIP) est l'une des techniques qui sont également largement explorées [24]. Une autre approche qui a récemment retenu l'attention consiste à immobiliser les micro-organismes sur les surfaces des électrodes et à surveiller l'interaction entre ces organismes lorsqu'ils entrent en contact avec l'analyte ciblé [25]. Une autre méthode consiste à modifier les surfaces des électrodes avec des nanomatériaux tels que des nanotubes de carbone ou des nanotubes de dioxyde de manganèse, ce qui entraînera une augmentation de la surface, une conductivité accrue et donc une meilleure réponse du capteur [26].

Parmi les pesticides déjà existants, notre choix s'est porté sur la quantification de l'Isoproturon. En effet, le choix de l'Isoproturon repose sur ses grandes utilisations, son effet toxique sur la santé humaine et animale. Par conséquent, pour la sécurité et la protection de l'environnement, il est primordial de quantifier sa présence dans l'environnement.

### 2.1.6 Isoproturon

L'Isoproturon [3- (4-isopropylphényl) -1, 1-diméthylurée] est un herbicide sélectif appartenant à la famille des herbicides à base de phénylurée. Il est constitué d'un cycle phényle ( $C_6H_4$ ) ramifié avec un méthyle-urée en C1  $[(NH_2) -CO-NH-(CH_3)_2]$  et un diméthyle en C4 (Figure I.2). Il s'agit généralement d'une poudre solide cristalline incolore à température ambiante. Il est très stable, avec une dégradation de demi-vie d'au moins plus de 200 à 1560 jours. Comparé à d'autres herbicides, l'adsorption d'isoproturon est relativement faible et sa valeur de  $K_d$  inférieure à  $10\text{ L kg}^{-1}$  indique qu'il est mal retenu dans les sols [27]. Le Tableau I.1 regroupe les différentes propriétés physicochimiques de l'isoproturon.

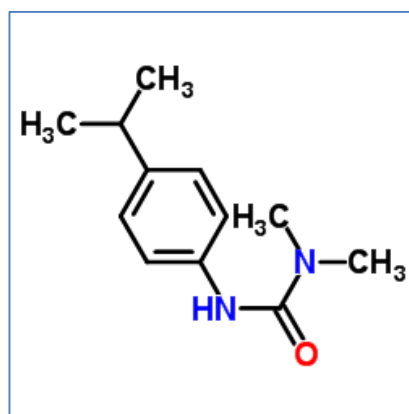


Figure I.2. Structure chimique de l'Isoproturon

**Tableau I.1.** Structure et propriétés physicochimiques de l'isoproturon [28]

<b>Famille</b>	Phénylurée substitué
<b>Formule chimique</b>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O
<b>Masse molaire (g mol<sup>-1</sup>)</b>	206,28
<b>Numéro de CAS</b>	34123-59-6
<b>Densité(mg m<sup>-3</sup>)</b>	1,162
<b>Solubilité dans l'eau à 20 °C (mg L<sup>-1</sup>)</b>	70
<b>Constante de Henry (Pa.m<sup>3</sup> .mol<sup>-1</sup>)</b>	1,46 10 <sup>-5</sup>
<b>État physique</b>	Cristallin, blanc
<b>Point de fusion (°C)</b>	157,3
<b>Kd (L kg<sup>-1</sup>)</b>	10
<b>Log<sub>ow</sub></b>	2,87

En effet, l'isoproturon (ISO) a été l'un des herbicides les plus utilisés en agriculture conventionnelle (cultures céréalières), il est exploité dans différentes régions du monde [29]. Il est couramment utilisé pour les graminées et les mauvaises herbes avec des larges feuilles [30]. L'isoproturon s'adsorbe aux racines puis il est transféré aux parties aériennes par le xylème et provoque ainsi un stress oxydatif. En conséquence, les lipides, les protéines et d'autres composants cellulaires sont endommagés [29]. En raison de sa grande solubilité dans l'eau et de son utilisation intensive, l'isoproturon a été détecté dans les eaux de surface et souterraines en Europe à des niveaux de concentration dépassant la limite fixée à 0,1 µg L<sup>-1</sup> par l'UE [31]. Auparavant, il a été inclus dans la liste des substances dangereuses compilée par la Commission européenne (Commission européenne 2001). Les données écotoxicologiques ont suggéré que l'isoproturon et quelques-uns de ses principaux métabolites sont de nature cancérigène et donc nocive pour l'homme, les animaux, les plantes, les invertébrés aquatiques, les algues d'eau douce et les activités microbiennes [32, 33] .

L'isoproturon s'est révélé avoir un effet mutagène, entraînant une aberration chromosomique et une anomalie de la forme des spermatozoïdes. De même, il provoque un potentiel hépatocarcinogénicité chez le rat et augmente également la probabilité de formation de tumeurs. On a rapporté que l'isoproturon est l'un des principaux perturbateurs endocriniens, il affecte l'activité antiandrogénique, l'activité antiestrogénique, l'ovulation et la production de testostérone.

De plus, certains de ces métabolites sont révélés être 600 fois plus toxiques que l'isoproturon lui-même [34] .

À ce stade, il est donc urgent de développer des méthodes sensibles et sélectives afin de suivre sa présence dans les ressources alimentaires pour répondre aux restrictions de pollution toujours croissantes. Les méthodes traditionnelles largement utilisées pour l'analyse des résidus agricoles, en particulier pour l'ISO, sont principalement basées sur des techniques de chromatographie telles que la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie liquide [35]. Celles-ci procurent une sensibilité élevée, une bonne reproductibilité et limites de détection basses, mais pour une l'analyse rapide et sur site, les capteurs électrochimiques développés ces dernières années, en particulier pour les capteurs non enzymatiques, apparaissent comme des alternatives prometteuses en raison de leurs hautes efficacités, excellente sensibilité, faible coût et de leurs portabilités faciles, qui satisfont les attentes en matière d'évaluation de la sécurité sanitaire des aliments. Pour les capteurs électrochimiques non enzymatiques, les propriétés des matériaux fonctionnels qui sont utilisés pour modifier l'électrode nue sont les facteurs clés pour atteindre la haute performance d'analyse. Par conséquent, il est essentiel d'exploiter un matériau d'électrode approprié pour améliorer la performance de détection pour ISO. En effet les nanomatériaux à base de carbone [36, 37] ont été largement utilisés pour la conception de capteurs électrochimiques pour la détection de l'ISO, en raison de leurs caractéristiques exceptionnelles.

## **2.2. Produits pharmaceutiques**

### **2.2.1 Généralités**

Parmi les micropolluants émergents, les produits pharmaceutiques (PP) ont attiré une grande attention depuis plusieurs années. Les produits pharmaceutiques sont des produits chimiques utilisés pour diagnostiquer, traiter, changer et prévenir les maladies. Définition étendue aux vétérinaires et peut également être appliqué aux drogues illicites [38, 39]. En effet, les produits pharmaceutiques sont des substances actives qui peuvent rester longtemps dans l'eau. De plus, de nombreuses recherches montrent que les produits pharmaceutiques peuvent être classés selon plusieurs critères : classes thérapeutiques, classes chimiques, mode d'action ou première molécule et ses dérivés. Le Tableau I. 2 regroupe les différentes classes de médicaments affectés selon la classe thérapeutique.

**Tableau I.2.** Les différentes classes de médicaments selon la classe thérapeutiques [40, 41]

Classes	Définition	Exemples
<b>Analgésiques et anti-inflammatoires non stéroïdiens</b>	très utilisés comme inhibiteurs de la cyclo-oxygénase, afin d'abaisser la température du corps ou réduire la douleur et l'inflammation	Paracétamol, l'aspirine et diclofénac
<b>Antidépresseurs</b>	Utilisés comme inhibiteurs de la recapture de la sérotonine neuronale, afin de corriger les excès d'humeur dépressive	Effexor, benzodiazépines et fluoxétine
<b>Hypolipidémiants</b>	Utilisés comme inhibiteurs de la synthèse d'acétyl-coenzyme, diminuer le taux de lipides (triglycérides et/ou cholestérol) circulant dans le sang, afin de diminuer le taux de triglycérides sanguin	Statines, Fibrates et colestyramine
<b>Antibiotiques</b>	D'origines biologiques utilisées comme inhibiteurs des micro-organismes. Selon leurs groupes chimiques on trouve les ; $\beta$ -lactames, tétracyclines, macrolides, quinolones, sulfamides, céphalosporines, etc.	tétracyclines, macrolides et $\beta$ -lactames
<b>Anticancéreux</b>	Utilisés comme inhibiteurs de la croissance tumorale en empêchant la synthèse de matériau utile à la cellule maligne pour se reproduire	Cyclophosphamide, ranitidine et famotidine
<b>Antiviraux et anti-VIH</b>	Utilisés comme tueurs des virus, soit d'empêcher la multiplication virale en cas d'infection	Zovirax, Mantadix et retrovir
<b><math>\beta</math>-bloquants</b>	sont des antagonistes compétitifs des effets $\beta$ -adrénergiques des catécholamines, ils entraînent à court terme une bradycardie lors d'un traitement chronique	propranolol, aténolol et métoprolol

De plus, à la différence des autres contaminants chimiques les PP possèdent les caractéristiques suivantes [42] :

- (i) ils peuvent être formés par d'innombrables molécules complexes qui varient en poids moléculaire, structure, fonctionnalité et forme;
- (ii) Ils ont la capacité de passer par les membranes cellulaires, ils sont donc relativement persistants, ils ne sont pas désactivés avant d'atteindre l'effet thérapeutique attendu;
- (iii) Ce sont des molécules polaires, ionisables et ils dépendent du pH du milieu;
- (iv) Ils sont lipophiles et modérément solubles dans l'eau;

- (v) Certains médicaments peuvent persister plusieurs années dans l'environnement et en raison de leurs accumulations ils peuvent devenir biologiquement actifs;
- (vi) Après administration, les molécules sont absorbées dans le corps humain, distribuées et soumises à des réactions métaboliques qui peuvent modifier leur structure chimique.

### **2.2.2 Consommation des produits pharmaceutiques dans le monde**

La consommation des médicaments dans le monde ne cesse de croître. En revanche, il est très difficile d'obtenir des informations sur la consommation mondiale des PP. En effet, en raison de modes de vie différents et la facilité d'accès, l'administration et le nombre de composés varient localement. Dans l'Union européenne, environ 3000 substances différentes sont utilisées comme médicaments à usage humain, parmi lesquelles des analgésiques, des anti-inflammatoires, des contraceptifs, des antibiotiques, des bêtabloquants, des régulateurs des lipides et composés neuroactifs. En Allemagne en 2001, les anti-inflammatoires les plus couramment utilisés étaient l'acide acétylsalicylique, avec 836 tonnes, le paracétamol, 622 tonnes et ibuprofène, avec 345 tonnes [43]. En 2012, la consommation par habitant de médicaments antihypertenseurs était plus élevée en Allemagne, en Hongrie et en République tchèque (respectivement, 575, 543 et 442 doses pour mille personnes par jour). En Algérie la consommation annuelle en médicaments est estimée à 420 millions de boîtes par an déclarée pas l'UNOP. Une enquête menée par Ziani en 2016 a indiqué l'Infectiologie vient en tête avec un taux de 19% suivi du diabète (18%), puis Cardiologie et Angéologie (14%) et de l'endocrinologie et hormones (9%) [44]. En effet, le nombre de produits pharmaceutiques consommés influence l'effluent charge et, par conséquent, les résidus rejetés dans les eaux de surface. Bien que les produits pharmaceutiques soient généralement conçus avec un seul mécanisme d'action et de cible, ils peuvent aussi avoir d'innombrables effets sur les récepteurs non cibles. De plus, les organismes non ciblés peuvent avoir des récepteurs et donc des effets inattendus peuvent résulter d'une exposition accidentelle.

### **2.2.3 Présence des produits pharmaceutiques dans les milieux aquatiques**

Au cours des vingt dernières années, les PP ont reçu une attention croissante en tant que produits chimiques bioactifs potentiels dans l'environnement [45]. En effet, les PP sont continuellement introduits dans l'environnement, on les trouve dans les eaux de surface, les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et même dans l'eau potable. Selon le rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie (2008), les principales sources de pollution des eaux par les PP peuvent être attribuées aux



produits d'hygiène personnelle, aux déchets de l'industrie pharmaceutique, aux déchets des hôpitaux et aux élevages de l'aquaculture. En général, les PP émergents sont transportés à travers l'environnement par plusieurs voies. Cependant, l'excrétion métabolique constitue la cause principale de pollution des eaux en PP.

Les concentrations en produits pharmaceutiques retrouvées dans l'environnement varient d'un composé à un autre, mais également d'un site à un autre. Les concentrations rapportées dans les effluents de stations d'épuration ou dans l'eau de surface vont de quelques  $\text{ng.L}^{-1}$  à quelques  $\text{mg.L}^{-1}$  [46]. En effet, même si les stations d'épuration se sont significativement améliorées sur le plan technique ces dernières années, mais elles n'arrivent toujours pas à éliminé la totalité des molécules pharmaceutiques. Par exemple, même si le paracétamol a pu être dégradé à plus de 90 %, on en retrouve toujours des traces dans les eaux usées remises en circulation, puis dans les eaux de surface [47]. Toutefois, comme les produits pharmaceutiques peuvent posséder des propriétés physicochimiques très différentes, d'autres voies d'élimination (volatilisation, photo-transformation...) peuvent être observées dans les stations d'épuration. Les concentrations des composés pharmaceutiques dans l'eau de sortie de stations d'épuration dépendent donc des concentrations en entrée et des technologies adaptées. En effet, leurs présences mêmes à de faibles concentrations [47] peuvent affecter la qualité de l'eau et cela va avoir un impact potentiel sur l'approvisionnement en eau potable, l'écosystème et la santé humaine [48]. Par conséquent, la surveillance des PP résiduels dans les eaux de surface et des stations d'épuration a été mise en évidence.

#### **2.2.4 Risque potentiel dû à la présence de composés pharmaceutiques dans les eaux**

Les risques potentiels liés à la présence de faibles concentrations de composés pharmaceutiques dans l'environnement sont très mal connus. En effet, il est très difficile d'évaluer les effets toxicologiques des PP dans les eaux de surface et souterraines en raison de leur complexité et l'apparition d'effets à long terme. Ce pendant, une étude récente faite par Rivera-Jaimes et al. [49], a permis d'évaluer l'impact toxicologique de quelques PP sur les poissons, algues et daphnies. Les auteurs ont conclu que l'aténolol, le diclofénac, le gemfibrozil, l'ibuprofène et l'acide salicylique étaient plus toxiques pour les poissons que pour la daphnie et les algues. En revanche, les algues étaient plus sensibles à l'indo-méthacine, aux sulfaméthoxazole et au triméthoprim, tandis que la daphnie était principalement affectée par l'acétaminophène, le gemfibrozil, la carbamazépine, et le naproxène. De plus, d'après eux dans les eaux de surface la présence de l'ibuprofène, la sulfaméthoxazole, le diclofénac et le naproxène présente les risques écotoxicologiques les plus élevés. Toutefois, plusieurs études

ont révélé des cas de féminisation de certains poissons dans les eaux douces et les milieux marins. Ces phénomènes de perturbation du système endocrinien pourraient provenir de l'exposition de certains poissons à des hormones de synthèse féminines ou d'autres composés d'origine industrielle ou agricole présents dans les milieux [50]. En outre, les produits qui sont pharmacologiquement actifs, résistants à la dégradation, très persistants en milieu aqueux sont potentiellement capables de produire des événements indésirables dans l'eau et avoir un impact négatif sur la santé humaine.

### **2.2.5 Détection des produits pharmaceutiques**

Bien que les produits pharmaceutiques soient présents dans l'eau depuis des décennies, leur quantification dans l'environnement n'a commencé que récemment et reconnus comme des substances potentiellement dangereuses pour l'écosystème [50, 51]. En effet, les techniques analytiques comme la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse [LC-MS], l'électrophorèse capillaire, ou l'électrochimie ont permis de détecter les PP à des niveaux de concentration extrêmement faibles ( $\text{ng L}^{-1}$ ) et dans des matrices très complexes [52]. Ces techniques ont été utilisées pour détecter et quantifier environ 3000 composés chimiques biologiquement actifs dans l'environnement [53]. D'après la littérature, les groupes thérapeutiques les plus couramment détectés dans l'eau sont: (i) les anti-inflammatoires et analgésiques (paracétamol, acétylsalicylique acide, ibuprofène et diclofénac); (ii) les antidépresseurs (benzodiazépines); (iii) les antiépileptiques (carbamazépine); (iv) les hypolipémiants (fibrates); (v) les médicaments antiulcéreux et antihistaminiques (ranitidine et famotidine) et (vi) les antibiotiques (tétracyclines, macrolides, quinolones, sulfonamides, fluoroquinolones, chloramphénicol et dérivés d'imidazole) [54].

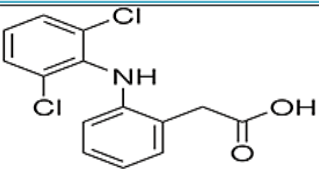
Cependant, parmi ces produits pharmaceutiques, le Diclofénac et le 17- $\alpha$ -éthynylestradiol font partie des produits pharmaceutiques les plus consommés et potentiellement les plus impactants à cause de leurs propriétés de bioaccumulation et de leur toxicité élevée pour tous les organismes vivants, y compris l'homme.

### **2.2.6 Diclofénac**

Le diclofénac (DCF) est un médicament appartenant au groupe des anti-inflammatoires non stéroïdiens. Il s'agit d'un dérivé phénylacétique, son nom usuel est l'acide 2 - [(2,6-dichlorophényl) amino] benzène acétique [55]. Les éléments structuraux comprennent un groupe acide phénylacétique, un amino secondaire et un cycle phénylé contenant des atomes de chlore (Tableau I.2) [56]. Le DFC a une activité anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique qui a un effet thérapeutique sur le corps humain [57]. Il est utilisé pour soulager

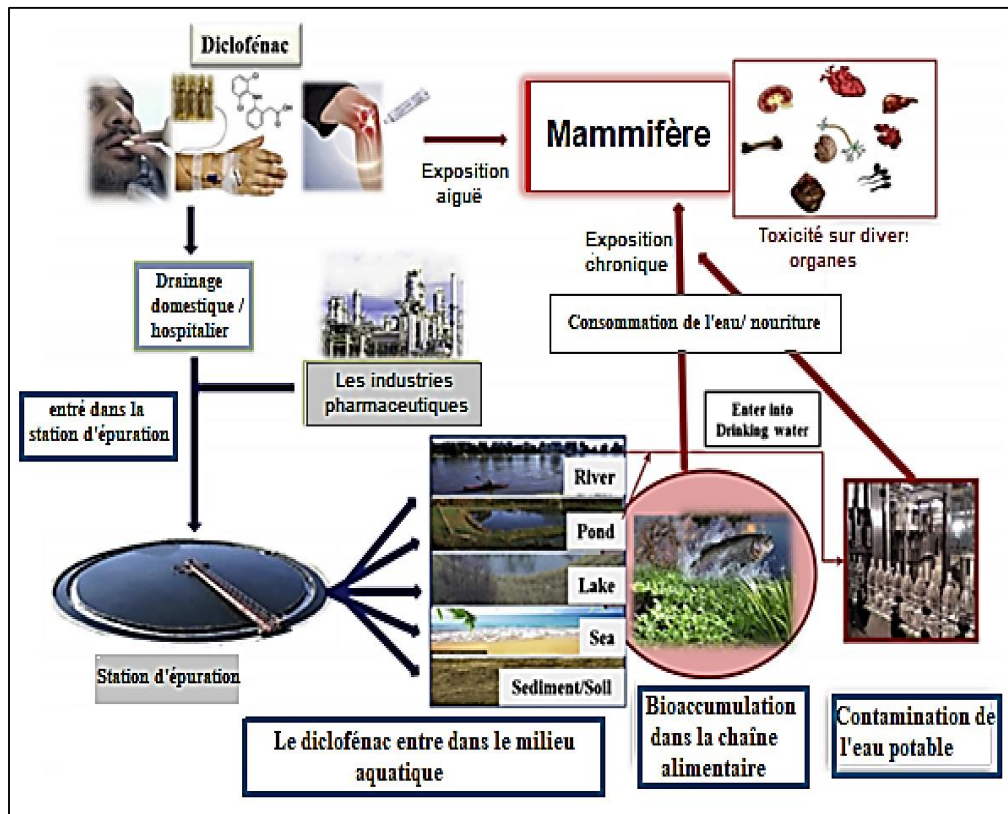
les muscles, les articulations et les douleurs de menstruations ainsi que la menace de la polyarthrite rhumatoïde [58]. Les propriétés physico-chimiques ainsi que la structure chimique de DCF sont regroupées dans le tableau I.3.

**Tableau I.3.** Propriétés physico-chimiques et pharmacologiques du diclofénac [59]

<b>Classe thérapeutique</b>	Anti-inflammatoires
<b>Famille</b>	d'acide benzène-acétique
<b>Structure chimique</b>	
<b>Formule chimique</b>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
<b>Masse molaire (g mol<sup>-1</sup>)</b>	296,149 ± 0,017
<b>Numéro de CAS</b>	15307-79-6
<b>Solubilité dans l'eau à 25 °C (mg L<sup>-1</sup>)</b>	2,37
<b>pKa</b>	4,15
<b>Point de fusion (°C)</b>	284,0
<b>Log K<sub>ow</sub></b>	4,51
<b>Log D</b>	1,90
<b>Longueur d'onde (nm)</b>	276

Le DCF fait partie des médicaments les plus consommés dans le monde, donc il est le plus répandu dans l'environnement. En effet, il est considéré comme un «contaminant préoccupant», il a été inclus par la décision de l'UE 2015/495 dans la liste de surveillance de l'eau [60]. Effectivement, des études mondiales de surveillance de l'environnement ont prouvé que le diclofénac et ses métabolites sont omniprésents dans presque tous les compartiments environnementaux liés à l'eau et au sol, ainsi que les animaux et les plantes. Parmi les compartiments pollués, d'après la revue récente (2019) de Sathushkumar et al. [63], les eaux usées et les eaux de surface) occupent les premières places dans les eaux polluées avec du diclofénac au niveau mondial avec des teneurs comprises respectivement entre 8,3 ng L<sup>-1</sup> - 836 µg L<sup>-1</sup> et entre 8,3 ng L<sup>-1</sup> à 57,16 µg L<sup>-1</sup>. En France, les concentrations trouvées dans l'eau potable sont généralement comprises entre 2,5 ng L<sup>-1</sup> et 56 ng L<sup>-1</sup>. Il est important de noter que la concentration de diclofénac dans les boues d'épuration peut atteindre des niveaux alarmants (4968 µg Kg<sup>-1</sup>) [61- 63]. Ainsi ceci confirme que le rejet direct des eaux usées

domestiques, hospitalières et industrielles pharmaceutiques dans l'environnement et/ou l'inefficacité des stations d'épuration conventionnelles a un impact profond sur la présence de diclofénac dans le cycle de l'eau qui s'étend à l'ensemble de l'écosystème [64]. Cela engendra des risques écologiques non seulement pour l'écosystème, mais nuira également de manière significative aux mammifères, y compris les êtres humains. Les rapports d'écotoxicologie existants confirment que le diclofénac peut avoir des effets néfastes sur les mammifères, les animaux aquatiques, les plantes, les arthropodes et les vers de terre. De plus, des études récentes ont montré que le diclofénac s'accumule dans les fruits et légumes comestibles [65, 66], qui peuvent affecter directement la santé humaine. En effet, la cardiotoxicité [67], l'hépatotoxicité [68], la néphrotoxicité [69], la neurotoxicité la génotoxicité [70] et l'hématotoxicité du diclofénac dans différents systèmes de mammifères ont été confirmés [71]. En outre, le DCF dans le milieu naturel ne se dégrade quasiment pas, de même que pour leurs métabolites ou sous-produits de dégradation qui sont parfois plus dangereux [66]. De plus, il est important de noter que le stress oxydatif induit par le DCF a été décrit dans différents animaux aquatiques, qui sont à l'origine de diverses maladies. Additionnellement, l'exposition accrue et à long terme au DCF augmente non seulement les problèmes de santé pour les vautours, les organismes aquatiques et les plantes supérieures, mais également une menace sérieuse pour les mammifères et des organismes non ciblés, y compris les êtres humains [72]. La Figure I.3 présente une explication détaillée de la distribution environnementale, de la bioaccumulation et des bioamplifications du DCF et de sa toxicité éventuelle vers les mammifères [73].



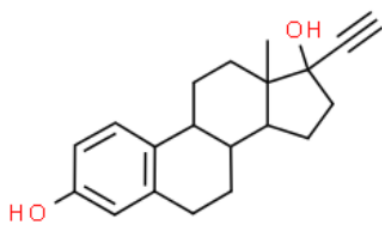
**Figure I.3.** Distribution environnementale, bioaccumulation, bioamplifications et risque écologique du diclofénac pour les mammifères [63]

Enfin, plusieurs études suggérant que la présence de DCF et de ses métabolites dans l'environnement même à de très faibles concentrations peut représenter un risque élevé en raison de leurs interactions synergiques avec les contaminants existants, conduisant au développement de souches résistantes aux médicaments et à la formation de nouveaux polluants émergents. Par conséquent, il est nécessaire de disposer de méthodes d'analyse performantes et sensibles qui pouvant atteindre ces faibles niveaux de concentration.

### 2.2.7 17- $\alpha$ -éthinyloestradiol

Le 17- $\alpha$ -éthinyloestradiol (EE<sub>2</sub>) est un médicament appartenant au groupe des hormones Stéroïdiens. Il s'agit d'une hormone sexuelle féminine ou d'un œstrogène synthétique dérivés du 17 $\beta$ -estradiol (hormone féminine naturelle). En raison de ses propriétés de solubilité et des faibles coûts de synthèse, il est largement utilisé en médecine et en agriculture [74]. En effet, l'EE<sub>2</sub> est présent dans presque toutes les formulations de pilules contraceptives orales [75]. Il est également utilisé pour le traitement du syndrome des ovaires polykystiques, l'endométriose et l'aménorrhée [76]. Dans le milieu aquatique, il est utilisé comme engrais pour favoriser la production d'espèces monosexuelles [77- 79]. Les propriétés physico-chimiques ainsi que la structure chimique de l'EE<sub>2</sub> sont regroupées dans le tableau I.4.

**Tableau I.4.** Propriétés physico-chimiques et pharmacologiques de 17- $\alpha$ -éthynylestradiol (EE<sub>2</sub>) [80 - 82]

<b>Classe thérapeutique</b>	estrogène
<b>Famille</b>	
<b>Structure chimique</b>	
<b>Formule chimique</b>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
<b>Masse molaire (g mol<sup>-1</sup>)</b>	296,40 ± 0,018
<b>Numéro de CAS</b>	57-63-6
<b>Solubilité dans l'eau à 27 °C (mg L<sup>-1</sup>)</b>	11,3
<b>pKa</b>	10,4
<b>Point de fusion (°C)</b>	183,0
<b>Log K<sub>ow</sub></b>	3,67

Des études ont montré que si 17% de la population féminine totale prennent régulièrement la pilule contraceptive, 4,5 et 6  $\mu\text{g}$  par jour de l'EE<sub>2</sub> sont excrétés respectivement par les urines et les matières fécales [83, 84]. Ces données ont été utilisées pour prédire un rejet total d'œstrogènes de 4,4 kg par an et par million d'habitants [85]. En fait, de nombreux travaux ont mentionné la présence de l'EE<sub>2</sub> dans les déchets et les eaux de surface de divers pays, à des niveaux de concentration allant de  $\text{ng L}^{-1}$  au  $\mu\text{g L}^{-1}$  [84, 86].

La présence de l'EE<sub>2</sub> même à de faibles niveaux de concentration ( $\text{ng / L}$ ) peut affecter le système endocrinien (équilibre hormonal) des organismes [87]. Il a été démontré que l'exposition à l'EE<sub>2</sub> est liée à de graves problèmes de santé tels que : la prise de poids incontrôlée, comportement non reproductif et diminution de la fertilité [88], l'augmentation de la tumeur incidence, altérations de la reproduction et féminisation chez les organismes aquatiques [89, 90]. De plus, certaines études rapportent que l'EE<sub>2</sub> pourrait avoir des conséquences sur la santé humaine [91]. En effet, il provoque une augmentation du volume des seins et des testicules, le cancer et une reproduction anormale [87, 92, 77]. Pour toutes ces raisons, l'Union européenne l'a récemment ajoutée dans la liste des polluants aquatiques émergents [93]. Par conséquent, sa surveillance dans les différents compartiments environnementaux est d'une grande importance. De nombreuses méthodes analytiques ont été

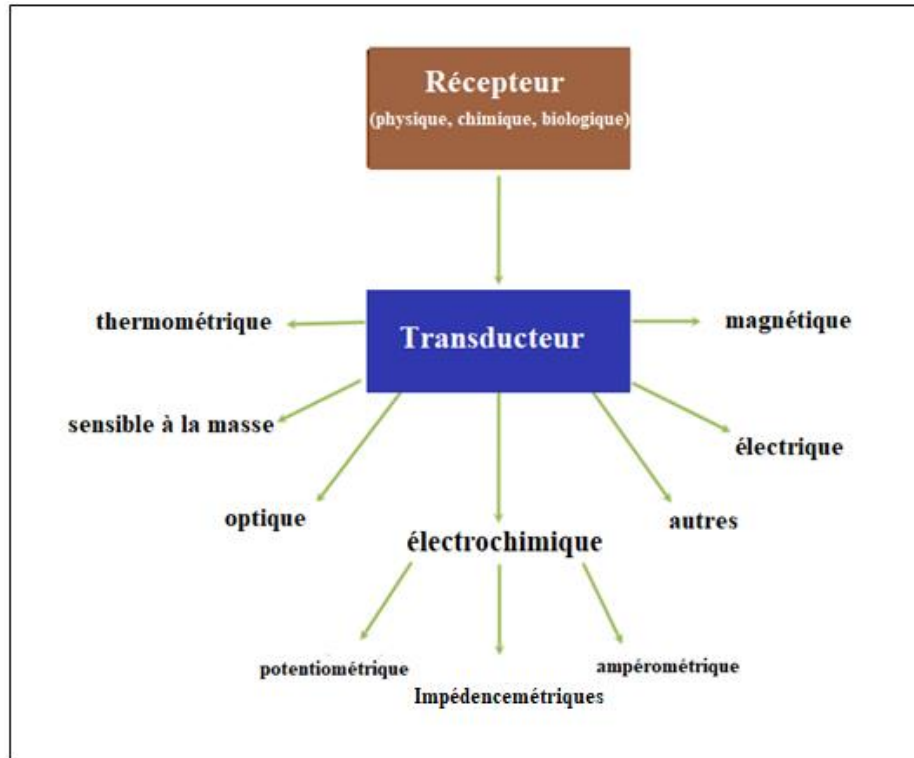
établies pour la détermination de l'EE<sub>2</sub> principalement dans des échantillons aqueux environnementaux, y compris les boues et les sédiments ainsi que dans les matrices biologiques telles que le plasma, urine et les tissus. Parmi les méthodes courantes on site la spectrophotométrie [94], la chromatographie gaz-liquide couplée à la spectrométrie de masse [95, 96], fluorométrie [97], ampérométrie [98], électrophorèse [99]. Concernant les méthodes électrochimiques, dans la littérature il n'y a que quelques travaux trouvés rapportant le comportement électrochimique de cet œstrogène [100 - 103].

### **3. Capteurs électrochimiques à base de matériaux carbonés et de nanomatériaux**

#### **3.1 Généralités**

La détection électrochimique est un domaine analytique très vaste. Un capteur électrochimique est un dispositif qui transforme les informations électrochimiques en un signal analytique utile lors de l'interaction de l'espèce électroactive avec une surface conductrice ou un groupe fonctionnel. Un capteur chimique typique est composé de deux unités fondamentales (i) un récepteur et (ii) un transducteur. Selon la nature de l'activité ayant lieu au niveau du récepteur, le capteur peut être de nature physique, chimique ou biochimique (Figure I.4) [104]. Un récepteur est constitué d'une couche sensible (matériau organique ou inorganique) capable d'interagir ou de réagir avec l'analyte. Les informations générées à la suite des réactions électrochimiques sont transformées en une forme d'énergie. Un transducteur permet ensuite de convertir cette interaction ou réaction en un signal mesurable, qui sera proportionnel à la quantité de l'analyte présent dans le milieu analysé. En effet, un transducteur en lui-même n'est pas sélectif, pour cela des modifications sont effectuées au niveau du récepteur afin d'améliorer la sélectivité du capteur chimique. Le transducteur selon la nature du signal mesuré peut-être électrochimique, piézo-électrique, optique, électrique, magnétique, acoustique ou thermique [104]. L'efficacité d'un capteur dépend des options choisies pour les différentes parties qui le constituent.





*Figure I.4. Différentes classes de capteurs chimiques*

Dans cette étude, nous nous concentrerons uniquement sur les capteurs électrochimiques et plus spécifiquement sur les capteurs ampérométriques dans lesquels les capteurs voltampérométriques sont inclus. En effet, les capteurs électrochimiques en fonction de leurs natures et principe de fonctionnement ils peuvent être divisés en trois types, à savoir potentiométrique, conductométrique et ampérométrique / capteurs voltampérométrique. Par rapport aux capteurs potentiostatiques et conductométriques, les capteurs ampérométrique possèdent des propriétés plus performantes comme ; la variété du matériau d'électrode de travail, la possibilité de modification de la surface d'électrode, l'analyse rapide et sur site, la facilité d'utilisation, la bonne sélectivité et la grande sensibilité pour une variété de polluants. En effet, le principe de base d'un capteur ampérométrique consiste à mesurer l'intensité de courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé, le potentiel peut être conservé constant (détection potentiostatique) ou balayé entre deux valeurs (détection potentiodynamique) [105].

De plus, le traitement électrochimique imposé et le traitement du signal induit peuvent faire l'objet d'un certain nombre de variantes que l'expérimentateur pourra choisir. Dans les conditions où le courant est mesuré à l'aide d'un potentiel variable contrôlé, la méthode correspondante est appelée voltampérométrie [106]. Dans cette méthode, la courbe intensité-potentiel obtenue se présente sous la forme d'un pic ou un plateau dont la valeur



caractéristique du courant est proportionnelle à la concentration en analyte en solution. Cette proportionnalité peut être liée à la diffusion de l'analyte se réduisant ou s'oxydant à la surface de l'électrode indicatrice ou à son accumulation à sa surface sensible.. Les techniques voltampérométriques permettent ainsi d'avoir une gamme dynamique linéaire très large et de grandes sensibilités pour atteindre des niveaux de concentration très faibles [107].

L'instrumentation de base pour la détection ampérométrique comprend un potentiostat et un montage d'une cellule généralement à trois électrodes composées d'une électrode de travail (ET), une électrode de référence (RE) et une contre-électrode (CE). Cependant, dans un dispositif électrochimique, l'électrode de travail est l'outil le plus important. En effet, la réaction d'intérêt se déroule au sein de sa surface. Les aspects théoriques et les procédures expérimentales concernant le dispositif électrochimique sont bien documentés dans le chapitre II (Matériels et méthodes).

En outre, en pratique afin qu'une validation du capteur développé soit établie, il faut qu'il réponde aux exigences analytiques, en ayant les caractéristiques requises pour tout capteur électrochimique par exemple; avoir une grande sensibilité, une bonne résolution, une bonne stabilité, un temps de réponse court, une bonne limite de détection et être sélective en présence de nombreux composants différents capables d'interférer la réponse du signal. De plus, des estimations quantitatives de la répétabilité et de la reproductibilité des réponses doivent être rapportées, et une attention particulière devrait être accordée à l'étalonnage. En effet, la plage de linéarité est souvent considérée comme l'un des points les plus importants dans le cadre de l'évaluation de la qualité du système développé. Cependant, cet étalonnage linéaire ne doit être prévu que pour les mesures basées sur une loi physique qui nécessite une dépendance du signal par rapport à la quantité estimée.

En règle générale, un capteur est toujours choisi pour: ses performances, son encombrement, sa fiabilité, son prix et la nature du matériau d'électrode (métal, carbone...).

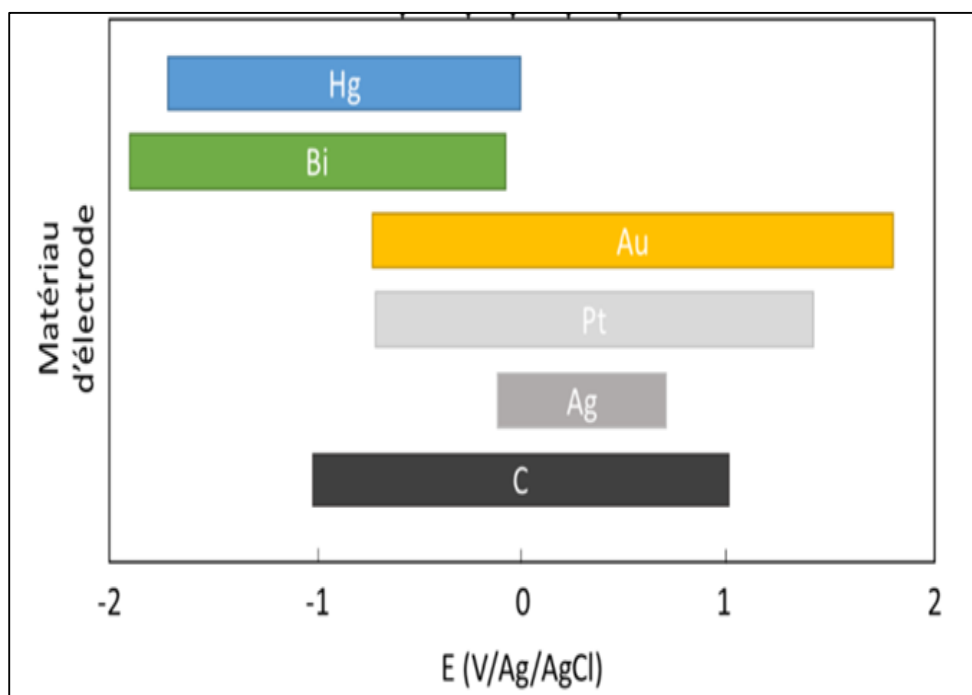
### **3.2. Capteurs à base de matériaux carbonés**

Selon l'application de l'espèce redox à doser, les électrodes utilisées doivent avoir des propriétés de résistance mécanique élevées, avoir une bonne conduction électronique et être inertes chimiquement. En effet, l'élaboration des électrodes de travail est faite à partir de matériaux sélectionnés en fonction de leur robustesse, des performances analytiques

recherchées, de leur domaine d'électro-activité, de la justesse des mesures et de la fiabilité souhaitées.

Parmi les critères de choix des matériaux d'électrodes, le domaine d'électro-activité est une caractéristique très importante. Effectivement, il nous indique la fenêtre de potentiel dans laquelle la réduction ou l'oxydation de l'espèce électro-active ciblée peut être observée. En effet, dans le milieu aqueux, l'oxydation de l'eau ou du matériau d'électrode limite la fenêtre de potentiels vers les potentiels positifs (domaine anodique) et la réduction des protons ou de l'eau fixe généralement la limite vers les potentiels négatifs (domaine cathodique). Dans la littérature nous trouvons différents matériaux d'électrodes comme : l'or (Au), le platine (Pt), l'argent (Ag), le carbone (C), etc. Comme on peut le voir sur la Figure I.5, la fenêtre de potentiel des matériaux carbonés permet de descendre à des potentiels plus négatifs que ceux possibles avec une électrode d'or ou de platine. Ceci offre la possibilité d'analyser et de détecter une plus grande gamme de molécules. De plus, du fait que le carbone est un matériau qui a la possibilité d'exister sous plusieurs structures, cela lui confère des caractéristiques électrochimiques très différentes. Parmi ces structures, on trouve le graphite (3D), le graphène (2D), les composites carbonés, ou encore le carbone vitreux. Toutes ces formes de carbone ont montré de bons comportements en électrochimie. En plus d'avoir une large fenêtre d'électro-activité, ces matériaux sont aussi inertes chimiquement, peu coûteux, structurables et permettent de travailler même dans des conditions extrêmes (haute température, pH extrêmes...). Ces avantages donnent une réelle motivation pour les intégrer dans les différentes configurations de systèmes électrochimiques. Dans la littérature, deux familles d'électrodes à base de carbone sont beaucoup utilisées pour réaliser des capteurs : les électrodes à pâte de carbone et les électrodes sérigraphiées.

Les électrodes carbonées ont joué un rôle clé dans les travaux exposés au sein de ce manuscrit. C'est pourquoi dans cette partie nous décrirons les principaux types d'électrodes carbonées existantes et plus en détail les électrodes à pâte de carbone (EPC) choisie comme outil de détection électrochimique dans tous les capteurs réalisés dans ce manuscrit de thèse.



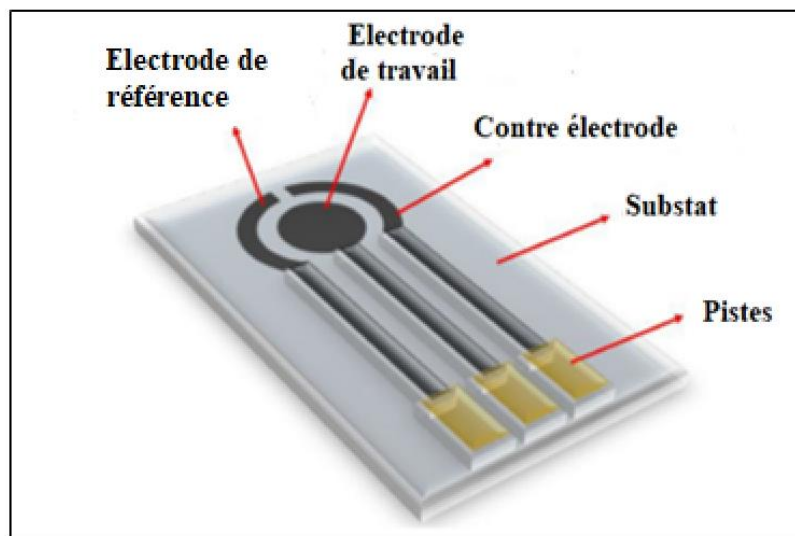
**Figure I.5.** Domaines d'électro-activité obtenus en milieu aqueux avec différents matériaux d'électrode [108]

### 3.2.1 Électrodes sérigraphiées

Dans le domaine de l'analyse électrochimique, les électrodes sérigraphiées (ESP) (Figure I.6) ont suscité une large attention. En effet, leurs dispositifs électrochimiques sont fabriqués avec le système commun à trois électrodes. Les trois électrodes sont intégrées sur un substrat isolé (comme le polyéthylène téréphtalate, polychlorure de vinyle et céramique) [109]. L'épaisseur d'ESP peut être contrôlée par les modèles et les quantités d'encre imprimée, généralement il est compris entre quelques microns et 100  $\mu\text{m}$ . En général, les ESP sont constituées d'encres conductrices commerciales, telles que: encre de carbone, encre d'argent et encre d'or. Cependant, il existe de nombreuses substances non conductrices dans les encres traditionnelles, ce qui a entraîné une mauvaise conductivité avec des sensibilités très limitées. Par conséquent ces dernières décennies, de nombreux efforts ont été faits pour surmonter ces limitations, donnant lieu à des ESP plus performantes [110].

De plus, la petite taille des ESP favorise les petits volumes d'échantillons, ce qui va améliorer le rapport signal / bruit. Ainsi, les ESP sont devenues plus utilisées en raison de leurs usages pratiques comme : i) la fabrication contrôlée par des machines, ii) la possibilité de la production en masse et à faible coût, iii) les petites dimensions, iv) la configuration planaire, (v) détection rapide, évitant les étapes de prétraitement compliquées comme le polissage des électrodes et (vi) l'application pratique; en particulier, l'analyse sur le terrain.

Depuis le développement des nanomatériaux à base de carbone, nanocomposites métalliques..., les propriétés électrochimiques des ESP s'améliorent continuellement en termes de spécificité et de sensibilité, élargissant ainsi leur domaine d'application. Par conséquent, dans la littérature on trouve une large gamme de travaux sur des ESP par exemple ; des applications pour la détection d'ions métalliques [111], la détermination de gaz toxiques [112], de polluants pharmaceutiques [113], de bactéries [114], de virus [115], détection des alkylphénoliques [116] détection des pesticides [117] et analyse des composés phénoliques [118] .



*Figure I.6. Représentation schématique d'une puce sérigraphiée*

### 3.2.2 Électrodes à pâte de carbone

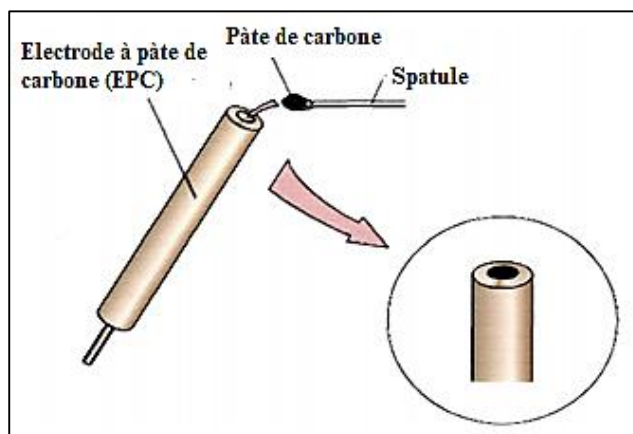
La pâte de carbone a été introduite pour la première fois en 1959 par Ralph Norman Adams de l'Université du Kansas à Lawrence, en publiant un court rapport d'une page [119], dans lequel il avait introduit un nouveau type d'électrode à pâte de carbone (EPC). Au départ, l'EPC a été conçu comme une alternative à la chute de l'électrode de mercure et donc son apparition est étroitement liée à la Polarographie où Adams l'a annoncé dans son premier rapport [119] et plus en détail, révélé dans sa monographie [120]. Depuis, la pâte de carbone c'est-à-dire le mélange de poudre de carbone (graphite) et de liant (liquide de collage) est devenue l'un des matériaux d'électrode les plus populaires. En effet, en raison de ces caractéristiques uniques elle a été très exploitée pour le développement de capteurs et de biocapteurs électrochimiques, assurant la stabilité mécanique et l'amélioration de la dispersion de la charge, conduisant à de meilleures sensibilités et sélectivités. Depuis le début des EPC et jusqu'à nos jours, le matériau de carbone le plus utilisé est le graphite spectroscopique avec

des particules de taille micrométrique (typiquement, 4 - 20  $\mu\text{m}$ ). D'après la littérature on peut estimer que 80 à 90% des pâtes de carbone signalées avaient été fabriqués à partir de graphite. De plus, d'autres matériaux carbonés ont été aussi exploités pour la conception de capteurs à pâte de carbone comme : le charbon [120], le noir d'acétylène [121], le carbone vitreux [122], le carbone microsphères [123], le fullerène [124], les nanofibres de carbone [125], les différents types de nanotubes de carbone et le noir de carbone [126].

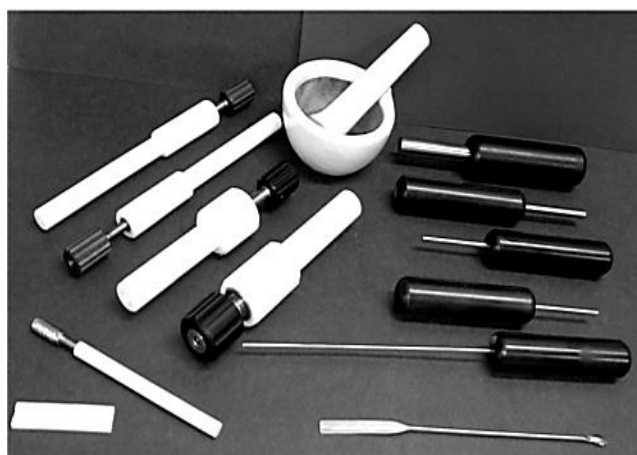
Les pâtes de carbone traditionnelles contiennent des liquides organiques (liants) qui relient mécaniquement les particules de graphite. Cependant, ces liants doivent avoir, i) une inertie chimique (électro-inactivité), ii) une viscosité élevée et une faible volatilité, iii) une solubilité minimale dans les solutions aqueuses, et iv) une immiscibilité avec des solvants organiques. Les liants les plus fréquemment utilisés pour la préparation des pâtes de carbone sont principalement des huiles minérales à savoir : la paraffine, le nujol et l'uvasol. En revanche, malgré la popularité de ces huiles, il existe d'autres liquides potentiellement applicables, par exemple, les hydrocarbures aliphatique et aromatique, les huiles et graisses de silicone ou les liquides ioniques. De plus, un autre type de matériaux qui peuvent servir de liants ou de substances solidifiantes sont aussi utilisés, par exemple, le phénanthrène ou la cire de paraffine [127]. En effet, ces substances lorsqu'elles sont fondues, elles se présentent sous forme liquide qui peut être correctement homogénéisé avec le graphite, mais une fois refroidi elles deviennent compact et agit comme un liant solide pour former les soi-disant solide –EPC ou pseudo-EPC [128].

Les premières pâtes de carbone selon le rapport initial d'Adams [119] ont été préparées à partir de 1 g de graphite mélangé avec 7 ml de bromoforme. En effet, le choix de bromoforme comme liant était plutôt atypique. D'après la littérature, la composition des pâtes de carbone la plus fréquente contient environ 1,0 g de poudre de graphite et 0,5 à 1,0 ml de liant liquide [128, 129]. Cependant, la construction de l'EPC nécessite la disposition d'un porte-électrode (corps), ces corps d'électrodes sont généralement conçus par les électrochimistes à partir des tubes en verre ou en plastique et des tiges percées [130]. En effet, la toute première construction était basée sur une tige de téflon courte (en forme de bouchon robuste) avec un puit percé et un fil en platine comme contact électrique [120] (Figure I.7). Leurs principaux avantages sont la simplicité et la variabilité de leurs tailles, alors que le renouvellement de la pâte de carbone ou son échange total est moins pratique. Afin de remédier à ce problème, des supports entraînés par des pistons ont été proposés par Monien et al. [131]. Il offre un renouvellement confortable de la pâte de carbone lorsque cela est nécessaire. Aussi ce type

d'électrode peut être conçu dans différentes variantes et taille (voir Figure I.8). De plus, il existe d'autres conceptions très sophistiquées ou même plutôt curieuses, on peut citer par exemple, un ensemble de tubes en verre avec des extrémités en forme de cloche permettant une plus grande capacité de remplissage de pâte de carbone, ou une électrode contenant un disque annulaire tournante pour des applications électrochimiques spécifiques [132].



**Figure I.7.** Électrode à pâte de carbone classique



**Figure I.8.** Porte-électrodes à pâte de carbone avec un piston dans plusieurs formes et tailles, ainsi que des outils utilisés pour la préparation, le remplissage et le nettoyage des électrodes de pâte de carbone [131]

Dans les études électrochimiques et d'électroanalyse appliquée, la configuration du disque sphérique de la surface active de l'EPC est la géométrie la plus préférée. De plus, la taille de la surface des EPC est un paramètre très important dans l'étude électrochimique. Dans la littérature, la plus grande surface signalée possède un diamètre de 20 mm [133] ; elle a servi à la détermination coulométrique du nombre d'électrons impliqués lors des études faites sur un dérivé pharmaceutique. À l'opposé, la plus petite surface d'EPC exploitée jusqu'à présent et de l'ordre des centaines de nm, peut-être attribuée aux ultra-microélectrodes à pâte de carbone [134].

Depuis l'innovation des EPC, toutes les contributions suivantes [119, 127, 130] ont ensuite couvert pratiquement toutes les connaissances contemporaines sur ces électrodes. Elles ont permis de donner une description détaillée des propriétés typiques des électrodes à base de pâte de carbone en électrochimie. D'après eux, les EPC possèdent des performances électrochimiques uniques et très intéressantes :

- Elles offrent des surfaces riches et biocompatibles avec une large gamme de (bio) analytes,
- Elles possèdent une conductivité élevée et un faible courant de fond,
- Elles ont une faible résistance ohmique,
- Le renouvellement facile et rapide de la surface d'EPC (par élimination mécanique de la couche superficielle),
- Stabilité du signal analytique avec des résultats répétable et reproductible,
- Une fenêtre de potentiel étendue, comprise entre -1,0 V et +1,0 V par rapport à l'ECS,
- L'opérabilité dans des solutions contenant des solvants organiques,
- Une stabilité à long terme qui peut aller jusqu'à quatre ans de stockage, prouvée par une découverte récente.
- Elles sont électrochimiquement inertes,
- Imprimabilité pour la miniaturisation et l'adéquation à une variété d'applications de (bio) détection,
- Préparation facile et bon marché,
- Le type d'électrode est non toxique et respectueux à l'environnement.

Grâce à ces propriétés fascinantes, l'EPC a obtenu une grande réputation à la fois théorique et pratique dans le domaine électroanalytique. Par la suite, plusieurs auteurs se sont orientés vers ce type d'électrode, donnant lieu ainsi à plusieurs applications et environ 38000 articles originaux publiés dans la période 1958-2020. Comprenant des documents concernant l'électroanalyse des composés (i) organiques par exemple : les pesticides, les produits pharmaceutiques, les acides aminés, le glucose et (ii) inorganique comme: la détermination de terres rares (Y, Sc, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu) [135], la détermination simultanée des métaux lourds Os, Ir et Pt [136] et la détection ampérométrique indirecte des cations non électro-actifs (ions alcalins et alcalino-terreux) [137].

Probablement les paramètres les plus fréquemment signalés par les auteurs pour caractériser les performances électroanalytiques des méthodes nouvellement développées sont les limites



détection (LOD) et les limites de quantification (LOQ). Parmi un certain nombre de méthodes développées, des réalisations extraordinaires ont été faites avec les EPC, des analytes ont été détectés à de très faibles niveaux de concentration de l'ordre de  $10^{-16}$  mol L<sup>-1</sup> [138]. Ces excellentes capacités n'auraient pas été possibles sans l'utilisation des EPC qui favorisent la préconcentration de l'analyte au niveau de leurs surfaces.

Depuis le début des années 80, les mélanges de pâtes de carbone sont généralement divisés en deux catégories de base [139]: i) pâtes de carbone non modifié (binaire, nue, vierge) et ii) pâtes de carbone chimiquement ou biologiquement modifiées. Adams et al. [140] avait représenté la première tentative de modification réussie, en modifiant certaines propriétés de la pâte de carbone d'origine. Ils ont utilisé un tensioactif solide comme stabilisateur contre la désintégration de l'EPC dans des solvants organiques. En effet, dans la littérature il existe plusieurs types de modificateurs on peut citer: (i) les modificateurs chimiques (par exemple, complexants [141], bleu de prusse ou bases de schiff [142]) (ii) les médiateurs (par exemple, macrocycles de phtalocyanine [143], ferrocène et dérivés de ferrocényle [139], quinones et benzoquinones [144], (iii) les modificateurs biologiques (algue [145], des plants de pois [146] ou de l'herbe [147] ou (iv) les modificateurs de nouvelle génération (nanotubes [148], nanofibres [149], fullerènes [150] et les nanoparticules et les nanocomposites [151]).

### 3.2.3 La microélectrode à cavité

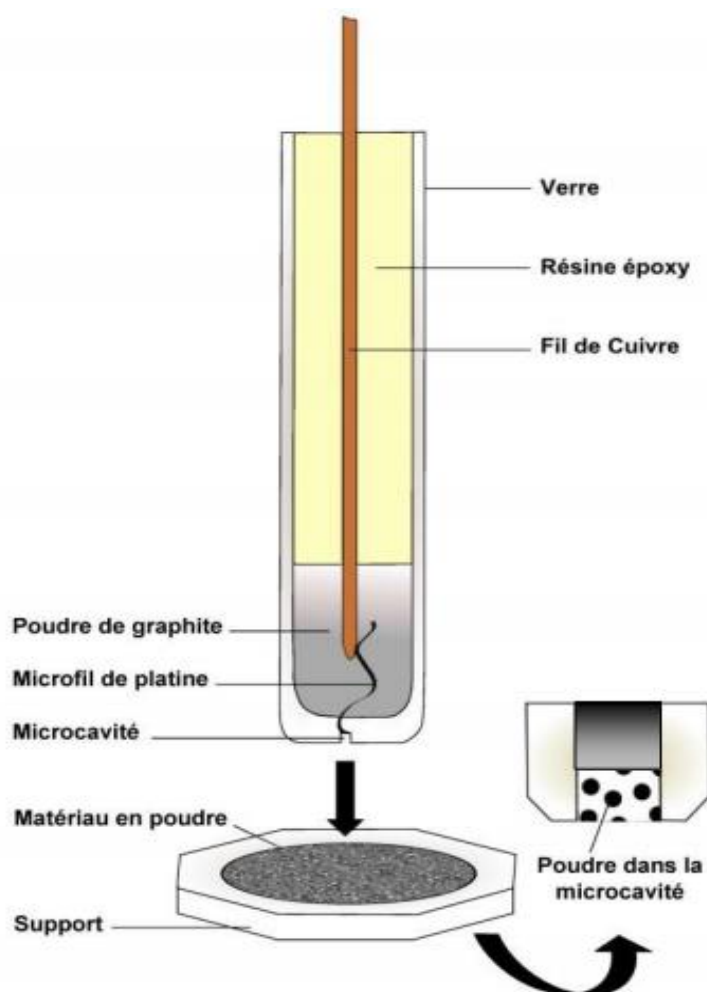
La microélectrode à cavité (MEC) a été initialement introduite dans les années 1990 par l'équipe de C.S Cha de l'université de Wahan en chine. Les premier travaux réalisés avec la MEC sont issues suite a une collaboration entre ces inventeurs et L.T. Yu du laboratoire d'électrochimie, Catalyse et Synthèse Organique du CNRS (France) [152].

La MEC est constituée principalement d'un fil de platine de 25 ou 50  $\mu$ m de diamètre autour duquel une masse de verre cylindrique de plusieurs millimètres de diamètre est fondue (Figure I.9). Les MEC sont généralement fabriquées en scellant un microfil métallique (Pt, Au) dans une tige de verre souple. Ensuite, la micocavité est formée soit par attaque chimique à l'eau régale (un mélange acide chlorhydrique / acide nitrique) sur du fil de platine, ou par ablation laser du matériau à laide d'un laser femtoseconde. Des études ont montré que le rapport entre la profondeur et le diamètre de la cavité doit être compris entre 0,4 et 1. Au-delà, la poudre incorporée atteint difficilement le fond de la cavité, tandis qu'en deçà, la poudre risque de sortir de la cavité d'électrode lors des expériences [152].



La MEC est un outil original pour l'étude de matériaux en poudre, elle est essentiellement caractérisée par sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre. En effet, la MEC offre la possibilité de réaliser des études en utilisant de très faibles quantités de matériaux (de l'ordre de quelques centaines de nanogrammes) [153] et de s'affranchir de l'ajout de liant. La très faible quantité de matériau permet de diminuer les limitations de la chute ohmique et des effets capacitifs et ainsi de travailler à des vitesses/fréquences d'acquisition plus grandes. De plus, sa manipulation est aussi simple que celle des électrodes courantes, elle ne nécessite aucun équipement électrochimique spécifique et est réutilisable une fois que le matériau est éliminé de la cavité par sonication [152].

Tous ces avantages expliquent probablement le succès de cette technique qui a abouti à plusieurs travaux dans divers domaines de recherche on site ; les matériaux de batterie, catalyseurs, piles à combustible, électrochimie des sels fondus, matériel biologique, corrosion [153]. Des applications de la MEC comme capteurs électrochimique ont été rapportées, certains auteurs ont étudié la possibilité d'utiliser la MEC comme un capteur électrochimique, soit sous forme potentiométrique [154] ou comme capteur ampérométrique destiné à la détection des polluants émergents [155 -157]. De plus, des études comparatives de la MEC avec les électrodes habituelles (électrode millimétrique) ont montré qu'avec la MEC, une meilleure discrimination du signal avec une augmentation de la sensibilité de détection ont été obtenues [158 - 160].



*Figure I.9. Schéma d'une microélectrode à cavité*

### 3.3 Modification des électrodes carbonées

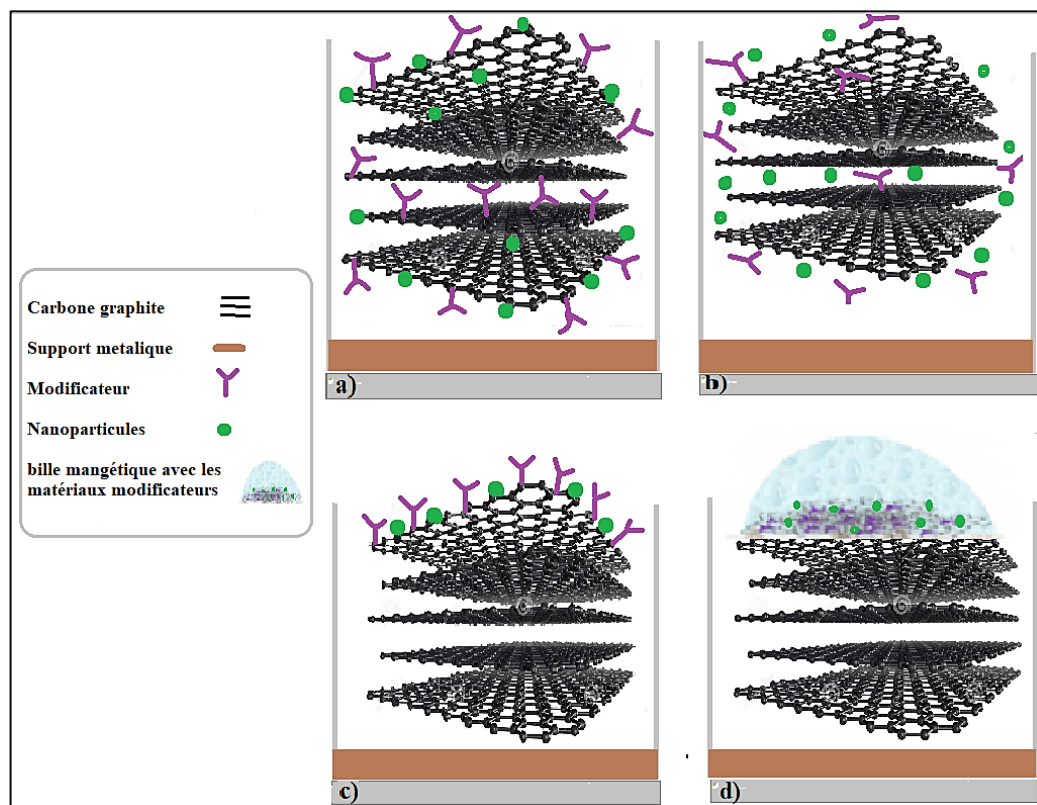
#### 3.3.1 Définition

Selon l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), on désigne par le terme général d'électrode chimiquement modifiée toute électrode formée d'un matériau conducteur ou semi-conducteur revêtu par un film modificateur chimique pouvant être mono moléculaire, multi moléculaire ou polymère, et qui présente des propriétés chimiques, électrochimiques et/ou optiques plus intéressantes. Différents types de matériaux (matériaux inorganiques, organiques, biologiques, etc.) ont été utilisés pour fonctionnaliser des électrodes pour une reconnaissance sélective des micropolluants en milieu aqueux [161, 162].

#### 3.3.2 Les électrodes à pâte de carbone modifiées

Les électrodes modifiées ont été largement explorées en particulier, les électrodes à pâte de carbone (EPC) ont reçu la plus haute attention pour leurs propriétés électrochimiques uniques.

De plus, en raison de leurs natures uniques, les composés carbonés permettent d'intégrer une variété de réactifs à leur matrice d'électrode [163]. D'après les techniques de fonctionnalisation des EPC utilisées jusqu'à présent on trouve une variété de méthodes de modification des EPC dont les plus exploitées sont résumées ci-dessous. La Figure I.10 représente un résumé graphique des différentes stratégies qu'on a citées.



**Figure I.10.** Les différentes stratégies exploitées pour modifier les EPC: a) sur la surface de remplissage; b) modification en masse; c) fixé chimiquement sur la surface du nanocomposite et d) par intégration de billes magnétique. Exemple schématique des électrodes contenant du carbone graphite comme matériau de remplissage conducteur

#### a) Accordabilité du remplissage (Tunabilité du remplissage)

Cette méthode est basée sur la formation d'interactions ou de liaisons spécifiques entre l'élément de reconnaissance et la charge de carbone (Figure I.10, Stratégie a). Cette technique a été proposée pour la première fois par Cheek et Nelson [164]. La fonctionnalisation de la charge de carbone se concentre principalement sur les prétraitements chimiques, qui peuvent être regroupés en trois approches principales: soit liaison covalente, adsorption ou par un revêtement physique du modificateur. Par contre, il est également important de souligner que le matériau de remplissage n'est pas seulement le seul composant de l'EPC qui peut être modifié. Au-delà de cela, les polymères peuvent aussi agir comme éléments de

reconnaissance pour l'analyte. Ce processus est appelé empreinte moléculaire, où la molécule cible est présente lors de la polymérisation et lessivée par la suite, laissant des cavités ayant la forme de la (bio) molécule d'intérêt et parfois associées à des sites de liaison [165] .

#### **(b) Modification en masse**

La procédure de modification en masse est la technique la plus fréquemment appliquée où l'élément de reconnaissance est mélangé mécaniquement avec les composants de la pâte de carbone [166]. Cette technique permet d'immobiliser une large gamme de modificateurs et de les piéger sur sa matrice carbonée (Figure I.10, stratégie b). En effet, la simplicité de cette méthode et la douceur des conditions de modification sont probablement la cause de la grande popularité des électrodes à pâte de carbone.

#### **(c) Immobilisation chimique en surface**

Cette méthode est basée sur la fonctionnalisation et la fixation in situ d'un agent de reconnaissance sur la surface de l'électrode de travail. Ces électrodes modifiées ont été fréquemment appelées électrodes chimiquement modifiées, un terme qui a été initié par Balwin, Durst et al. dans les années 1980 [167]. Ce processus est régi par diverses interactions entre le modificateur et la charge de carbone du EPC exposé en surface (voir stratégie c, suivant la Figure I.10). L'immobilisation chimique peut être exploitée soit par le procédé d'imprégnation qui est basé sur le trempage de la surface de l'électrode dans une solution contenant le modificateur dissous [168] ou par l'électrodéposition [169]. Il s'agit d'une stratégie simple et largement appliquée à la fonctionnalisation d'électrodes solides compactes et planes, sous forme de carbone vitreux, de graphite pyrolytique, de platine ou d'or. Cependant, contrairement à ces matériaux solides compacts, la surface hydrophobe des EPCs peut améliorer considérablement le piégeage de certains modificateurs lipophiles.

#### **(d) Intégration des billes magnétiques**

Les nanocomposites à base de polymère permettent également l'intégration d'un aimant dans la matrice grâce à la malléabilité de la matrice à pâte de carbone (Figure I.10, stratégie d). Son principe est basé sur la diffusion de particules magnétiques en suspensions (ou billes), qui ont été précédemment chargées avec le modificateur (bio) correspondant à la surface magnétique EPC. Les billes modifiées sont ensuite recueillies après interactions avec les analytes. L'intégration de billes magnétiques aux pâtes de carbone offre d'autres avantages en termes de

séparation des analytes à partir d'une matrice complexe, avec des applications prometteuses dans la surveillance de l'environnement et bio-ingénierie [170, 161] .

Dans la littérature, les modificateurs utilisés avec les électrodes à pâte de carbone sont très nombreux et correspondent aux multiples stratégies de modification et au grand choix de matériaux modificateurs. En effet, ceux-ci, selon leur nature, peuvent se comporter dans les EPC (i) comme sites d'interaction agissant sur l'analyte en le préconcentrant sur la surface de l'électrode et conduisant à une reconnaissance sensible et sélective [161]; (ii) comme médiateurs redox ou catalyseurs, accélérant ainsi l'oxydation ou la réduction de différents analytes [171] ou (iii) comme support de fonctions pour immobiliser une partie de la molécule impliquée dans les réactions électrochimiques [172].

De plus, une sensibilité supérieure est possible en utilisant des matériaux avec des surfaces spécifiques plus grandes. Ainsi la détection et la quantification des molécules électro-actives peuvent être effectuées à l'aide de divers capteurs modifiés à base de nanomatériaux. En effet, à partir du moment où le concept de la nanotechnologie a été introduit par Richard Feynman en 1959 [173], les nanomatériaux ont eu un impact dans toutes les sphères de la vie humaine. Les nanomatériaux ont reçu une attention particulière dans le domaine de développement de capteurs électrochimiques, ceci s'explique par les propriétés uniques qu'ils peuvent apporter. En particulier, les nanomatériaux carbonés possèdent des propriétés d'absorption uniques ce qui les a rendus très utiles pour la conception de capteurs plus sensibles. Les nanomatériaux carbonés peuvent être trouvés sous différentes formes et structures (par exemple des nanotubes, noir de carbone, fullerène, graphène, nanodiamant, etc.), chacune présentant des caractéristiques et donc des utilisations différentes. De plus, de nombreuses techniques permettent la fonctionnalisation de ce type de structure en les mélangeant avec d'autres matériaux donnant ainsi accès à une large variété d'applications.

Les nanoparticules de métal et d'oxyde de métal ont été aussi largement étudiées en tant que nanomatériaux modificateurs des EPC. De tels catalyseurs métalliques peuvent être facilement incorporables, fournissant un composite à base de carbone avec une surface de détection plus adaptée [174]. Dans la suite de ce paragraphe, l'intérêt de la nanostructuration ainsi que les principaux nanomatériaux utilisés pour la modification des EPC développés au cours de ce manuscrit sont présentés.

### 3.3.3 Intérêt de la nanostructuration

Ces derniers temps, la nanotechnologie est devenue très populaire dans les domaines des capteurs. En effet, l'incorporation de matériaux nanométriques à la matrice d'électrode peut porter des effets bénéfiques sur les performances de capteurs. Il a été démontré que les matériaux de taille nanométrique possèdent un certain nombre de propriétés physiques et chimiques nouvelles et très intéressantes.

En ce qui concerne le domaine de l'électroanalyse, la littérature propose quatre principaux avantages à l'utilisation d'électrodes modifiées par des nanoparticules par rapport à des électrodes non modifiées [175–177].

- (i) une augmentation de la surface active liée à la dimension des nanoparticules qui ont une surface spécifique élevée (caractéristique commune à la plupart des nanoparticules),
- (ii) des transferts de charges plus rapides, dans le cas des nanoparticules qui possèdent une bonne conductivité (nanoparticules métalliques, nanoparticules de carbone, etc.),
- (iii) un effet catalytique que présentent certaines nanoparticules vis-à-vis de réactions chimiques
- (iv) une facilité de fonctionnalisation qu'offrent certains nanomatériaux (comme la silice mésoporeuse).

Le choix du type de nanoparticules utilisé pour la nanostructuration d'un matériau se fera en fonction des propriétés recherchées. Lors de la fabrication d'électrodes pour des applications dans le domaine des capteurs, les considérations budgétaires sont importantes et dans ce cas, l'utilisation de nanomatériaux (nanotube de carbone, noir de carbone ou oxydes métalliques) est un bon compromis pour limiter le coût, tout en conservant les propriétés intéressantes du matériau immobilisé.

### 3.3.4 Les nanotubes de carbone

#### 3.3.4.1 Historique

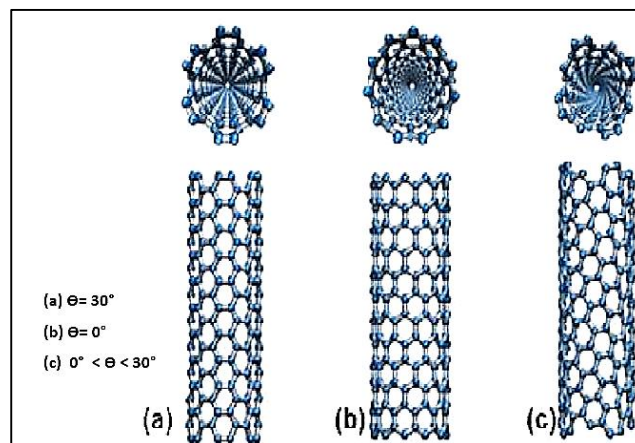
Les nanotubes de carbone (NTC) ont été premièrement synthétisés par Sumo Iijima en 1991 [178] suite à la découverte du fullerène en 1985 [179]. Ils sont constitués de feuillets de carbone dans un réseau hexagonal qui sont enroulés en formant un cylindre [179]. Étant donné que les NTC sont dérivés de fullerènes, ils sont appelés aussi fullerènes tubulaires.

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone ont gagné en popularité dans le domaine de la recherche en raison de leurs propriétés physiques et chimiques particulièrement intéressantes [180] ce qui les rend potentiellement utiles dans une grande variété d'applications dans les domaines de la science et de la technologie; en nanotechnologie, en électronique, en optique, en électrochimie, etc.

### 3.3.4.2 Structure et propriété des nanotubes de carbone

Un nanotube de carbone est un petit cylindre de 0,5 à une dizaine de nanomètres de diamètre et sa longueur ne dépasse pas quelques micromètres. Sa structure est unidimensionnelle et de symétrie axiale. Théoriquement, il est possible de construire un nanotube de carbone par enroulement d'un feuillet de graphène (Figure I.11). L'angle d'enroulement du feuillet de graphène, appelé hélicité, fixe la structure du nanotube. Cet angle varie de 0 à  $30^\circ$  compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal et permet de classer toutes les configurations possibles en trois catégories appelées « chaise », « zig-zag » et « chirale » (Figure I.11) [181, 182].

Comme pour le graphite, les atomes de carbone présents dans les nanotubes sont hybridés sous la forme  $sp^2$  majoritairement (le rapport  $C_{sp^2}/C_{sp^3}$  renseigne sur la pureté des nanotubes), ce type d'hybridation leur donne une stabilité élevée même sous traitement mécanique, chimique et thermique agressif [183]. Pour cette raison, les NTCs sont de bons candidats pour une utilisation dans des conditions extrêmes.

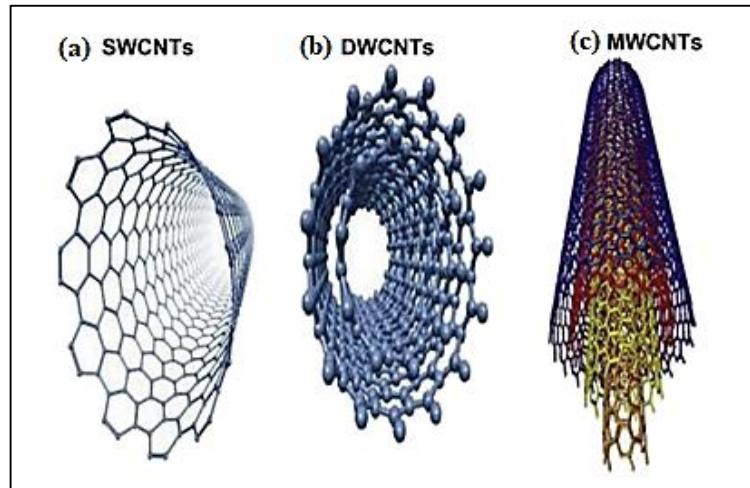


**Figure I.11.** Classification des nanotubes de différentes conformations (a) chaise, (b) zig-zag et (c) chirale [182]

Les NTCs peuvent être regroupés sous trois formes distinctes : les nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNT), les nanotubes de carbone double parois (DWCNT) et les nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) (Figure I.12). Les SWCNT, comme leur nom



l'indique, sont formés d'une seule feuille de graphène enroulée sur elle-même [184]. Par contre, les DWCNT et les MWCNT sont formés par l'emboîtement de deux ou plusieurs couches de cylindres graphitiques. Ils peuvent alors atteindre un diamètre variant de 2 à 50 nm selon le nombre de cylindres. L'espacement inter-feuillets a été déterminé comme étant de l'ordre de 0,34 nm (distance entre deux feuilles de graphène).



**Figure I.12.** Représentation schématique de nanotubes de carbone de (a) paroi simple (SWCNT), (b) doubles parois (DWCNT) et (c) parois multiples (MWCNT)

Si les NTCs ont connu un tel engouement, c'est que ce matériau présente des propriétés exceptionnelles dans plusieurs domaines. Étant donné la force de la liaison C=C, les nanotubes de carbone sont souvent considérés comme des matériaux au potentiel mécanique exceptionnel. De nombreux calculs théoriques ont montré que ces composés possèdent des propriétés mécaniques parmi les meilleures recensées à ce jour (Tableau I.5). Ils possèdent un module de Young très élevé (valeur théorique de 1 TPa), ce qui en fait de lui un matériau plus résistant que l'acier avec une très faible densité (six fois plus légères que l'acier). Les nanotubes de carbone sont d'excellents candidats pour le renfort mécanique des matériaux, notamment en les intégrant dans la conception de fibres ou encore pour donner des propriétés thermiques et électriques particulières à un matériau composite [185]. Ils sont de bons conducteurs thermiques (jusqu'à  $6000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  contre  $3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour du diamant) [186] et électriques avec une conductivité d'environ  $1.10 \text{ S.m}^{-1}$  [187]. Grâce à ces excellentes propriétés électriques, les NTCs sont de très bons candidats pour des applications en électronique. De plus, le carbone étant peu réactif chimiquement, les NTCs constituent un excellent matériau de base pour certaines applications électrochimiques. En outre, grâce à leurs tailles nanométriques les NTCs possèdent une surface spécifique très élevée, ce qui peut



se traduire par une activité catalytique élevée. Ces avantages montrent que les NTC pourraient être largement appliqués dans le domaine de conception des capteurs électrochimiques [188].

**Tableau .1.5.** Propriétés typiques des NTC [189, 191, 192]

Propriétés	SWNTC	DWNTC	MWNTC
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,3-1,5	1,5	1,8-2,0
Module de Young (TPa)	~ 1	-	0,3-1
Résistance mécanique (GPa)	50-500	23-63	10-60
Conductivité électrique (S/m)	~ 10 <sup>5</sup>	~ 10 <sup>6</sup>	~ 10 <sup>5</sup>

### 3.3.4.3 Applications des nanotubes de carbone pour le développement de capteurs

Depuis la découverte des nanotubes de carbone, ces derniers se sont avérés être un matériau particulièrement prometteur pour des applications électrochimiques. En effet, en raison de leurs propriétés uniques, les NTC sont aujourd'hui les meilleurs candidats utilisés pour le développement des capteurs chimiques en général et des capteurs électrochimiques en particulier [193].

La première application des nanotubes en électrochimie a été faite par Britto et coll avec une électrode à pâte de carbone fonctionnalisée par des MWNTC pour l'étude de l'oxydation de la dopamine. Ils ont constaté qu'en présence des MWNTC la réaction d'oxydation de la dopamine est beaucoup plus rapide à un potentiel plus bas comparant avec les électrodes graphitiques [194]. Depuis, de nombreux travaux ont prouvé que les électrodes modifiées par les nanotubes de carbone avaient d'excellentes propriétés et que celles-ci sont majoritairement supérieures à celles d'autres électrodes [195]. Par conséquent, le champ d'application des NTCs est élargi en les modifiant avec différentes substances y compris des molécules organiques et des substances inorganiques, donnant lieu à plusieurs applications importantes. Par exemple, les NTCs sont l'un des éléments constitutifs les plus couramment utilisés de la nanotechnologie et ils peuvent être utilisés comme nano-sondes en raison de leur petite taille. De plus, certaines modifications des NTCs en font des capteurs très sensibles et sélectifs. Les

exemples incluent même des substances biologiquement actives qui ont été attachées aux pointes de SWCNT ou MWCNT, permettant ainsi leur utilisation dans des applications de biocapteurs [196]. De plus, Fatemeh et al. [197] ont développé un capteur non enzymatique pour l'analyse des pesticides. Ce capteur est constitué d'une pâte de carbone modifiée par des NTCs, ils ont montré que l'incorporation de ses nanomatériaux a amélioré la réponse du capteur NTC/EPC. Cette électrode modifiée a été utilisée avec succès pour la détection rapide du diazinon dans des échantillons de fruits, avec une limite de détection favorable (LOD) avec une très bonne sélectivité. En outre, Xu et al. ont fabriqué une électrode en pâte de carbone (CPE) modifiée avec des nanocomposites PEDOT - CNT. Ils ont utilisé cette électrode pour l'analyse de l'hydroquinone [198], de la dopamine [199] et du nitrobenzène [200]. Le capteur développé a été modifié par un dépôt d'une suspension de 10  $\mu$ L du PEDOT - CNT déjà préparé puis séché. La modification a montré une bonne conductivité, une grande surface et excellente activité catalytique et une bonne limite de détection a été obtenue pour les trois analytes. Habituellement, il est difficile de modifier des électrodes directement par des NTCs de manière reproductible. En effet, la technique la plus courante pour déposer des NTCs à la surface d'une électrode se fait par dépôt puis séchage d'une goutte de solvant contenant des NTCs. Cependant, ce mode de dépôt implique un séchage non uniforme de la goutte de solvant, induisant donc un dépôt non homogène de NTC. De plus, il a été montré qu'avec cette technique il est difficile de contrôler l'épaisseur et l'état de surface du film [198]. C'est pourquoi plusieurs travaux se sont orientés sur l'incorporation directe des NTCs dans le matériau d'électrode. On trouve ainsi beaucoup d'exemples dans la littérature de NTCs incorporés dans des matériaux composites avec notamment l'ajout des huiles minérales comme liant [201]. Dans les travaux présentés dans ce manuscrit, l'incorporation directe des NTCs avec les composants de la matrice d'électrode a été choisie comme technique de modification. Des détails sur la technique seront présentés dans le chapitre II (Matériels et méthodes).

### **3.3.5 Le noir de carbone**

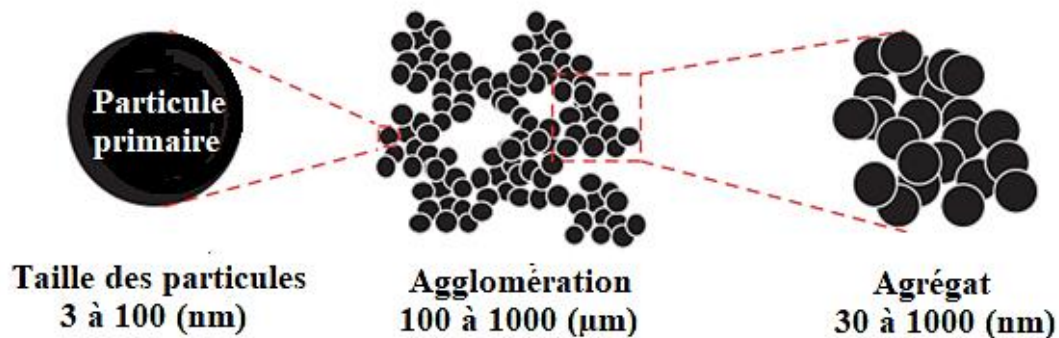
#### **3.3.5.1 Généralités**

Le noir de carbone (NC) est un matériau nanostructuré largement utilisé dans plusieurs procédés industriels. Ce nanomatériau comprend un ensemble de propriétés remarquables comprenant une grande surface spécifique, une conductivité thermique et électrique élevée et un coût faible [202]. Plusieurs études ont exploré l'applicabilité de NC dans plusieurs domaines de la vie moderne, y compris : l'utilisation dans l'encre d'imprimante, renforts pour

caoutchouc, agent actif en plastique, pigments dans les peintures, comme revêtements, encre de papier et comme produits de beauté [203]. De plus, grâce à ses propriétés électroanalytiques intéressantes et sa rentabilité, il a été redécouvert et largement exploité dans la conception et le développement des capteurs et des biocapteurs. Dans la littérature il existe plusieurs méthodes de synthèse de NC [204, 205], parmi ces méthodes, le processus à four est la technique la plus exploitée. En effet, selon le mode de synthèse, le NC peut présenter différentes caractéristiques par exemple, le processus acétylène produit de petites particules de NC avec une complexité et une teneur en graphite plus élevée que celles produites par le processus à four [203].

### 3.3.5.2 Structure et propriétés de NC

Le NC se caractérise par une structure primaire constituée de particules sphériques de diamètres compris entre 3 et 100 nm et d'une structure secondaire formée par des agrégats ayant des dimensions comprises entre 30 et 1000 nm (Figure I.13) [206]. La dispersion de NC après sonication dans des solvants appropriés apparaît sous forme d'agrégats de nanoparticules avec un diamètre < 35 nm [207].



**Figure I.13.** Représentation schématique de la morphologie à l'échelle nanométrique de NC [206]

De plus, le NC possède des caractéristiques uniques, il a la capacité d'intercaler les ions sur les couches de graphite [208], ce qui affecte les conductions entre les particules et la réaction de surface [209]. En particulier, les défauts structuraux formés au cours des processus de synthèse ou de fonctionnalisation, peuvent créer plusieurs groupes fonctionnels utiles pour l'immobilisation de diverses espèces, tels que les enzymes [210], le matériel génétique et anticorps [211] et les nanoparticules [212]. Ses caractéristiques structurales et électriques / électroniques (Tableau I.6.) font de NC un matériau intéressant pour le développement de dispositifs électrochimiques.

**Tableau I.6.** Propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux de noir de carbone [203]

Propriétés	Les données
<b>Forme</b>	Particules sphériques fortement liées pour former des agrégats
<b>Taille des particules (nm)</b>	3,0 à 100
<b>Conductivité électrique (<math>S\ m^{-1}</math>)</b>	1,0 à $2,0 \times 10^3$
<b>Conductivité thermique (<math>W\ m^{-1}\ K^{-1}</math>)</b>	0,2 à 0,3
<b>Résistance à la traction (MPa)</b>	20 à 50
<b>Surface (<math>m^2\ g^{-1}</math>)</b>	15 à 1000
<b>Module de Young (<math>MN\ m^{-2}</math>)</b>	1 à 50
<b>Diamètres hydrodynamiques (nm)</b>	794

### 3.3.5.3 Applications de NC pour le développement de capteurs

Ces dernières années, les propriétés fascinantes du noir de carbone ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs. Aujourd'hui, le NC représente un matériau alternatif à utiliser pour le développement de dispositifs électrochimiques. En effet, dans le domaine des capteurs, plusieurs ouvrages ont rapporté l'utilisation de NC pour la modification d'électrodes grâce à ses propriétés électrocatalytiques intéressantes envers plusieurs espèces d'intérêt analytique [213]. Habituellement, certains groupes de recherche ont utilisé le NC dans la fabrication d'électrodes à base de couches minces et composites. Nombreuses molécules comprenant des hormones, des composés phénoliques et du peroxyde d'hydrogène [214, 215] ont été analysés avec différentes configurations conçues avec des électrodes imprimées, en pâte de carbone ou en carbone vitreux, en utilisant le NC seuls ou avec d'autres nanomatériaux tels que des nanoparticules métalliques, des nanotubes de carbone, du graphène ou médiateurs électrochimiques (par exemple, bleu de Prusse, phtalocyanine de cuivre) [202].

Les avantages des électrodes modifiées par le NC par rapport aux électrodes nues dans le développement de capteurs ampérométrique efficaces a été largement mis en évidence par plusieurs équipes de recherche [216, 206]. Dans toutes ces configurations, le NC a démontré des propriétés électroanalytiques uniques en termes d'augmentation du rapport signal / bruit et de diminution du potentiel appliqué pour produire les réactions redox, tout en alliant une

bonne compatibilité avec des biocomposants. Des données récentes ont montré que les électrodes modifiées par le NC présentent des propriétés électroanalytiques, comparables à celle des NTC et du graphène.

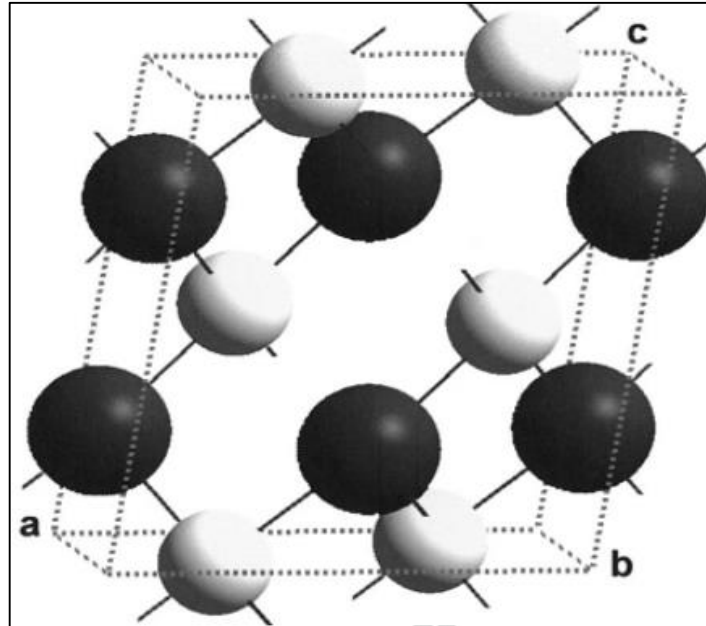
### **3.3.6 Les oxydes métalliques**

#### **3.3.6.1 Généralités**

Les oxydes métalliques (OM), en particulier les nanocristaux d'OM de transition, ont attiré beaucoup d'attention non pas uniquement pour la recherche scientifique fondamentale, mais aussi pour diverses applications pratiques en raison de leurs propriétés physicochimiques uniques. Effectivement, on les trouve dans plusieurs applications comme: la conversion d'énergie, la récolte et les dispositifs de stockage, les nanogénérateurs, la purification de l'eau et de l'air, etc. En effet, les propriétés physico-chimiques des OM de transition dépendent fortement de leurs tailles, formes, compositions et de la structure de ces nanocristaux. En effet, lorsque les OM de transition sont réduits à l'échelle nanométrique, des phénomènes intéressants se produisent tels qu'une augmentation remarquable rapport surface / volume, un changement significatif de l'énergie de surface et un confinement quantique entraînant une variété de nouvelles propriétés physicochimiques [217]. C'est pourquoi une synthèse des OM nanométriques bien contrôlée est une étape cruciale pour les nanosciences et nanotechnologies. Par conséquent, divers OM nanostructurés ont été synthétisés par diverses stratégies. Parmi les OM de transition, l'oxyde de cuivre (CuO) a été un sujet brûlant et a largement été étudié en raison de son application prometteuse dans divers domaines. Les nanostructures de CuO sont également considérées comme des matériaux d'électrode pour les batteries rechargeables au lithium-ion (LIB). De plus, en raison de leur forte absorbance solaire, de leur faible émittance, ce sont aussi des matériaux prometteurs pour la fabrication de cellules solaires. En outre, les nanostructures de CuO sont largement utilisées dans diverses autres applications, comprenant des capteurs de gaz, des biocapteurs, des capteurs, des photodétecteurs, des matériaux énergétiques (EM), émissions de champ, supercondensateurs, élimination des polluants inorganiques et photocatalyse. Par conséquent, au cours des dernières années, la synthèse approfondie et l'application de CuO ont fait l'objet de plusieurs études [218]. Cependant, la simplicité de préparation, l'évolutivité, la non-toxicité, l'abondance, et le faible coût des nanostructures de CuO devraient accroître leur application et les intégrer dans tous les domaines des nanosciences et nanotechnologies.

### 3.3.6.2 Structure et propriétés des CuO

CuO à une couleur sombre de fer avec une structure cristallographique de ténorite monoclinique plus complexe (groupe spatial,  $C2/c$ ), il affiche un ordre antiferromagnétique très prometteur [219]. La structure cristalline originale de CuO a été déterminée pour la première fois par Tunnel en 1933, puis elle a été caractérisée en 1970 par la méthode des rayons X [220]. La Figure I.14 représente la structure cristalline de CuO (ténorite).



**Figure I.14.** Structure cristalline de CuO, les atomes de cuivre sont représentés par de petites sphères lumineuses et les atomes d'oxygène sont représentés par de grandes sphères sombres [221]

CuO à l'échelle nanométrique peut se trouver avec différentes formes et dimensions, telles que nanoparticules de dimension zéro (0D), nanotubes unidimensionnels (1D), 1D nanofils / tiges, nanoplaques bidimensionnelles (2D), nanocouches 2D et plusieurs complexes tridimensionnels (3D). La taille nanométrique des CuO, leur confère des propriétés physiques et chimiques supérieures et remarquablement différentes de celles de leurs homologues à l'échelle micrométrique ou en vrac.

Les principales propriétés physiques de CuO en vrac sont répertoriées dans le tableau I.7. Cependant, la réduction de dimensions CuO à l'échelle nanométrique ou même à plus petite échelle entraîne une déviation insignifiante de ces propriétés physiques.

**Tableau I.7.** Propriétés physiques clés de CuO à température ambiante (300 K) [201]

Propriétés	Valeurs
Densité	6,31 g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	1200 °C
Une phase stable à 300 K	Monoclinique
Constante diélectrique	18,1
Indice de réfraction	1,4
Bang gap (E <sub>g</sub> )	1,21 eV – 1,55 eV
Masse effective d'un trou	0,24 m <sub>0</sub>
Mobilité des trous	0,1 cm <sup>2</sup> /V s – 10 cm <sup>2</sup> /V s

En effet, CuO est un matériau semi-conducteur de transition de type p avec une bande interdite étroite (1,2 eV en vrac) [222]. Les propriétés optiques de CuO dans la région d'absorption sont dominées par l'absorption seuil, qui est définie par la bande interdite des matériaux. CuO absorbe fortement tout au long du spectre visible. De plus, les CuO possèdent des propriétés exothermiques de CuO / combustibles, une super hydrophobie et une activité catalytique élevée [223]. Les propriétés électroniques et la structure de surface de CuO à l'échelle nanométrique ne sont pas encore bien connues. Cependant, plusieurs recherches théoriques sur les propriétés électroniques et la nanostructure de surface du CuO doivent être réalisées.

### 3.3.6.3 Applications des CuO<sub>n</sub> pour le développement de capteurs

Comme il l'a été mentionné précédemment, les nanomatériaux jouent un rôle de plus en plus important dans le développement des capteurs. En effet, en passant d'un matériau macroscopique à un matériau à l'échelle nanométrique, de nouvelles propriétés entrent en jeu et peuvent être mises à contribution pour la réalisation de capteurs. L'oxyde de cuivre en tant qu'oxyde de métal de transition avec de fortes propriétés magnétiques, catalytiques et électriques a été largement utilisé dans les domaines des capteurs chimiques et biologiques [224]. Par exemple, des études ont montré que les électrodes modifiées par la nanostructure CuO ont une bonne sélectivité pour l'analyse des pesticides par exemple, Chunmeng Gu et al. [225] ont modifié une électrode de carbone vitreux (CGE) par l'oxyde de cuivre et le carbone mésoporeux pour développer un capteur ultrasensible pour l'analyse de glyphosate. Le



capteur CuOx-mC jouit de caractéristiques analytiques particulières à savoir une limite de détection ultra-faible de  $7,69 \times 10^{-16}$  M, une bonne reproductibilité, une stabilité et une excellente sélectivité. Ce capteur est appliqué avec succès pour la détection du glyphosate dans des échantillons de fruits réels. De plus, des études récentes ont démontré que le CuO nanométrique peut être utilisée pour préparer divers nanocomposites organiques – inorganiques à haute conductivité thermique, résistance mécanique élevée, durabilité à haute température, etc. [226]. L'incorporation des CuO nanostructurées dans les matrices à pâte de carbone a conduit à une efficacité électrocatalytique améliorée pour de nombreux processus d'électrodes, donnant lieu à plusieurs applications importantes [227, 228]. Notamment, diverses CuO et leurs composites ont été largement explorés comme matrices d'électrode potentielles pour une application dans le développement de capteurs non enzymatique pour l'analyse du glucose par exemple, Yang et al. [229] ont développé un capteur non enzymatique à base de nanoparticules de CuO et des NTC en tant que capteur de glucose. En effet, ils ont obtenu un capteur très performant doté d'une sensibilité élevée de  $664,3 \mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$  et une bonne limite de détection de  $5,7 \mu\text{M}$ . Actuellement, divers nanocomposites oxydes métalliques / CNT sont utilisés pour construire des interfaces sensibles pour détecter les polluants environnementaux. De plus, le CuO a une bonne affinité avec les thiocomposés. Par exemple, Huo et al. <sup>1</sup> ont préparé des nanofils d'oxyde de cuivre (CuO NWs) par oxydation thermique de nanofils de Cu et les ont chargées sur des SWCNT pour obtenir des nanocomposites CuO NWs-SWCNTs qui ont été appliqués pour analyser le malathion. Ils ont obtenu une faible LOD de  $0,3 \text{ nM}$ . D'après eux, la valeur basse de LOD est due au fait que les NTCs et les nanoparticules de CuO et les groupes sulfurés de pesticides organophosphorés (OP) peuvent former une sorte de complexes, ce qui rend la détection plus sélective.

En résumé, les oxydes métalliques sont largement utilisés dans le domaine de la détection de micropolluants toxiques en raison des avantages d'un faible coût, d'une toxicité généralement faible, etc. De plus, par rapport aux nanoparticules de métaux nobles, l'inconvénient de la mauvaise conductivité de l'oxyde métallique est compensé par les NTCs. Par conséquent, les nanotubes de carbone chargés d'oxydes métalliques sont des candidats potentiels pour la détection électrochimique des polluants toxiques.



## 4. Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis d'avoir une description sur les différents aspects de la pollution aquatique générée par les pesticides et par les produits pharmaceutiques. En effet, ces produits sont avérés avoir des effets toxiques sur la santé humaine et animale, cela a engendré un impact énorme sur la sécurité environnementale. Ainsi la nécessité de disposer d'outils d'analyse performants qui peuvent suivre leurs présences dans l'environnement à l'état de traces est indispensable. Parmi les méthodes d'analyses utilisées, la détection électrochimique offre une alternative prometteuse et appropriée pour ce type de mesures du fait de sa bonne sensibilité et de la spécificité de détection associée à l'utilisation d'électrodes modifiées de façon adaptée. Elle peut par ailleurs permettre de faire des mesures continues et automatiques sur site afin de fournir une image plus approfondie de la situation réelle sur le terrain.

Concernant les capteurs électrochimiques à développer, notre choix s'est porté sur l'utilisation de l'électrode à pâtes de carbone aux vues de leurs propriétés très intéressantes et de leur compétitivité par rapport à leurs concurrentes, en platine et en or. L'utilité de fonctionnaliser ce type de surface a été exposée ainsi que les méthodes d'immobilisation en vue de la formation de capteurs nanoélectrochimiques. Les nanomatériaux carbonés (NTC, MWCNT et NC) et les oxydes métalliques nanométriques (CuO) ont été choisis comme matériaux modificateurs pour leurs apports en termes de limite de détection et de sélectivité.

Comme nous l'avons montré parmi les différents types de polluants, nous avons choisi de nous focaliser sur 3 types de polluants (pesticide, molécule pharmaceutique antiinflammatoire et perturbateur endocrinien hormonal) que l'on risque de retrouver en quantité non négligeable dans l'environnement du fait de leur forte consommation. Les travaux réalisés dans ce manuscrit de thèse, vont donc s'intéresser au développement de trois capteurs électrochimiques spécifique de la détection et la quantification de l'isoproturon (ISO), du diclofenac (DCF) et du  $17\alpha$  – éthinylestradiol ( $EE_2$ ). Nous mettrons à profit la nanostructuration des pâtes de carbone en utilisant différents nanotubes de carbone (NTC), du noir de carbone et des nanoparticules métalliques, ces derniers ayant été synthétisés par nos soins. Ainsi le chapitre 3 portera sur la quantification de l'Isoproturon dans l'eau avec un capteur constitué d'une pâte de carbone composée d'un mélange de poudre de graphite, de NTC, de CuO, et d'un liant. Le chapitre 4 concernera la nanostructuration de la pâte de carbone graphite avec des nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT). Ce capteur associé à des conditions d'étude particulière permettra la détection de traces de diclofénac

dans l'eau. Le dernier chapitre s'intéressera à l'utilisation d'un capteur basé sur l'utilisation d'une électrode à microcavité remplie d'une pâte nanostructurée par du noir de carbone afin d'assurer la détection d'ultratrace de EE<sub>2</sub> dans l'eau et les urines.

## Références

- [1] A. Sabarwal, K. Kumar, et R. P. Singh, « Hazardous effects of chemical pesticides on human health–Cancer and other associated disorders », *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 63, p. 103- 114, 2018.
- [2] A. Blair, B. Ritz, C. Wesseling, et L. B. Freeman, « Pesticides and human health », *Occup. Environ. Med.*, vol. 72, p. 81- 82, 2015.
- [3] R. Jayaraj, P. Megha, et P. Sreedev, « Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment », *Interdiscip. Toxicol.*, vol. 9, p. 90–100, 2016.
- [4] L. P. Belzunces, S. Tchamitchian, et J.-L. Brunet, « Neural effects of insecticides in the honey bee », *Apidologie*, vol. 43, p. 348- 370, 2012.
- [5] N. Atmaca, S. Arikan, D. Essiz, H. Kalender, O. Simsek, F. S. Bilmen et R. Kabakci, « Effects of mancozeb, metalaxyl and tebuconazole on steroid production by bovine luteal cells in vitro », *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 59, p. 114- 118, 2018.
- [6] S. Moss, L. Ulber, et I. den Hoed, « A herbicide resistance risk matrix », *Crop Prot.*, vol. 115, p. 13- 19, 2019.
- [7] P. C. Abhilash et N. Singh, « Pesticide use and application: An Indian scenario », *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, p. 1- 12, 2009.
- [8] A. Sharma , V. Kumar, B. Shahzad, M. Tanveer, G. P. Sidhu, N. Handa, S. K. Kohli, P. Yadav, A. S. Bali, R. D. Parihar, O. I. Dar, K. Singh, S. Jasrotia, P. Bakshi, M. Ramakrishnan, S. Kumar, R. Bhardwaj et A. K. Thukral, « Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem », *SN Appl. Sci.*, vol. 1, p. 1446, 2019.
- [9] A. Pariona, *Top Pesticide Using Countries*. Worldatlas, 2017.
- [10] T. Abate, A. van Huis, et J. K. O. Ampofo, « Pest Management Strategies in Traditional Agriculture: An African Perspective », *Annu. Rev. Entomol.*, vol. 45, p. 631- 659, 2000.
- [11] M. Hernández et A. Margalida, « Pesticide abuse in Europe: effects on the Cinereous vulture (*Aegypius monachus*) population in Spain », *Ecotoxicology*, vol. 17, p. 264- 272, 2008.
- [12] R. M. de Souza, D. Seibert, H. B. Quesada, F. de Jesus Bassetti, M. R. Fagundes-Klen, et R. Bergamasco, « Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 135, p. 22- 37, 2020.

- [13] Z. Khan et F. Law, « Adverse effects of pesticides and related chemicals on enzyme and hormone systems of fish, amphibians and reptiles: A review », *Proc. Pak. Acad. Sci.*, vol. 42, p. 315-323, 2005.
- [14] I. G. Dubus, J. M. Hollis, et C. D. Brown, « Pesticides in rainfall in Europe », *Environ. Pollut.*, vol. 110, p. 331- 344, 2000.
- [15] R. van der Oost, J. Beyer, et N. P. E. Vermeulen, « Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review », *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 13, p. 57- 149, 2003.
- [16] R. Guilloso, J. Roux, R. Mailler, E. Vulliet, C. Morlay, F. Nauleau, J. Gasperi et V. Rocher, « Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment », *Chemosphere*, vol. 218, p. 1050- 1060, 2019.
- [17] D. W. Directive, « Drinking Water Directive 98/83/EC », *Eur. Comm.*, 1998.
- [18] V. Lushchak, « Adaptive response to oxidative stress: Bacteria, fungi, plants and animals », *Comp. Biochem. Physiol. Toxicol. Pharmacol. CBP*, vol. 153, p. 175- 90, 2010.
- [19] G. W. Winston et R. T. Di Giulio, « Prooxidant and antioxidant mechanisms in aquatic organisms », *Aquat. Toxicol.*, vol. 19, p. 137- 161, 1991.
- [20] R. J. Huggett, *Biomarkers: Biochemical, Physiological, and Histological Markers of Anthropogenic Stress*. CRC Press, 2018.
- [21] X. Jiang, D. Li, X. Xu, Y. Ying, Y. Li, et Z. Ye J. Wang, « Immunosensors for detection of pesticide residues », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 23, p. 1577- 1587, 2008.
- [22] J. Wang, « Real-Time Electrochemical Monitoring: Toward Green Analytical Chemistry », *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, p. 811- 816, 2002.
- [23] J. Wang, W. Liu, D. Chen, Y. Xu, et L. Zhang, « A micro-machined thin film electro-acoustic biosensor for detection of pesticide residuals », *J. Zhejiang Univ. Sci. C*, vol. 15, p. 383- 389, 2014.
- [24] M. H. Do, « Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensor for the sensitive detection of glyphosate herbicide », *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 95, p. 1489- 1501, 2015.
- [25] M. L. López Rodríguez, C. Benimeli, R. E. Madrid, et C. E. Giacomelli, « A simple *Streptomyces* spore-based impedimetric biosensor to detect lindane pesticide », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 207, p. 447- 454, 2015.

- [26] M. U. A. Prathap, S. Sun, C. Wei, et Z. J. Xu, « A novel non-enzymatic lindane sensor based on CuO–MnO<sub>2</sub> hierarchical nano-microstructures for enhanced sensitivity », *Chem. Commun.*, vol. 51, p. 4376- 4379, 2015.
- [27] C. Tian, M. Wang, et Y. Si, « Influences of Charcoal Amendment on Adsorption-Desorption of Isoproturon in Soils », *Agric. Sci. China*, vol. 9, p. 257- 265, 2010.
- [28] C. Tissier, C. Morvan, et G. Bocquené, « LES SUBSTANCES PRIORITAIRES DE LA DIRECTIVE CADRE SUR L'EAU (DCE) », p. 92, 2005.
- [29] X. L. Yin, L. Jiang, N. H. Song, et H. Yang, « Toxic Reactivity of Wheat (*Triticum aestivum*) Plants to Herbicide Isoproturon », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, p. 4825- 4831, 2008.
- [30] S. Hussain, T. Shahzad, M. Imran, A. Khalid, et M. Arshad, « Bioremediation of Isoproturon herbicide in agricultural soils », in *Microbe-Induced Degradation of Pesticides*, Springer, vol. 978, p. 83–104. 2017.
- [31] R. S. Chhokar et R. K. Malik, « Isoproturon-Resistant Littleseed Canarygrass (*Phalaris minor*) and Its Response to Alternate Herbicides », *Weed Technol.*, vol. 16, p. 116- 123, 2002.
- [32] F. Orton, I. Lutz, W. Kloas et E. J. Routledge, « Endocrine Disrupting Effects of Herbicides and Pentachlorophenol: In Vitro and in Vivo Evidence | Orton, Frances; Lutz, Ilka; Kloas, Werner; Routledge, Edwin J | download », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, p. 2144–2150, 2009.
- [33] N. Vallotton, R. I. L. Eggen, et N. Chèvre, « Effect of Sequential Isoproturon Pulse Exposure on *Scenedesmus vacuolatus* », *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 56, p. 442- 449, 2009.
- [34] C. Tixier et al., « Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthrobacter* sp. N2: structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi », *Chemosphere*, vol. 46, p. 519- 526, 2002.
- [35] Y. Li, J. E. George, C. L. McCarty, et S. C. Wendelken, « Compliance analysis of phenylurea and related compounds in drinking water by liquid chromatography/electrospray ionization/mass spectrometry coupled with solid-phase extraction », *J. Chromatogr. A*, vol. 1134, p. 170- 176, 2006.
- [36] P. Noyrod, O. Chailapakul, W. Wonsawat, et S. Chuanuwatanakul, « The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 719, p. 54- 59, 2014.

- [37] P. Noyrod, O. Chailapakul, W. Wonsawat, et S. Chuanuwatanakul, « The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 719, p. 54- 59, 2014.
- [38] Daughton Christian G, « Cradle-to-cradle stewardship of drugs for minimizing their environmental disposition while promoting human health. I. Rationale for and avenues toward a green pharmacy. », *Environ. Health Perspect.*, vol. 111, p. 757- 774, 2003.
- [39] C. G. Daughton, « Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change, American Chemical Society, Vol. 791, p. 2-38, 2001.
- [40] A. Dirany, « Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée : mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement », thesis, Paris Est, 2010.
- [41] M. BOCALY, « CONTRIBUTION A L'ETUDE des rejet pharmaceutique sur le milieu aquatique », l'Onema/Agences de l'eau et l'OIEau, 2010.
- [42] H. B. Quesada, A. T. A. Baptista, L. F. Cusioli, D. Seibert, C. de Oliveira Bezerra, et R. Bergamasco, « Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review », *Chemosphere*, vol. 222, p. 766- 780, 2019.
- [43] K. Fent, A. A. Weston, et D. Caminada, « Ecotoxicology of human pharmaceuticals », *Aquat. Toxicol.*, vol. 76, p. 122- 159, 2006.
- [44] F. Ziani, « La consommation de médicaments en Algérie entre croissance, financement et maîtrise », p. 19, 2016.
- [45] K. Kümmerer, « The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges », *J. Environ. Manage.*, vol. 90, p. 2354- 2366, 2009.
- [46] D. M. Bila et M. Dezotti, « Fármacos no meio ambiente », *Quím. Nova*, vol. 26, p. 523- 530, 2003.
- [47] D. W. Kolpin, « Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, p. 1202- 1211, 2002.
- [48] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, J. Qu, et M. Yang, « Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> », *Water Res.*, vol. 43, p. 1766- 1774, 2009.

- [49] J. A. Rivera-Jaimes, C. Postigo, R. M. Melgoza-Alemán, J. Aceña, D. Barceló, et M. López de Alda, « Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment », *Sci. Total Environ.*, vol. 613- 614, p. 1263- 1274, 2018.
- [50] A. Jean-Claude et A.-T. Claude, *Les biomarqueurs dans l'évaluation de l'état écologique des milieux aquatiques*. Lavoisier, 2008.
- [51] P. K. Jjemba, « Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 63, p. 113- 130, 2006.
- [52] M. Boisvert, « Développement d'une nouvelle méthode d'analyse multi-résidus par LDTD/APCI-MS/MS pour la quantification de pesticides et de produits pharmaceutiques dans les eaux usées », Université de Montréal 2012.
- [53] S. D. Richardson, « Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues », *Anal. Chem.*, vol. 78, p. 4021- 4046, 2006.
- [54] K. Bush, « Antimicrobial agents », *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 1, p. 169- 175, 1997.
- [55] M. Kaur et M. Datta, « Diclofenac Sodium Adsorption onto Montmorillonite: Adsorption Equilibrium Studies and Drug Release Kinetics », *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 32, p. 365- 387, 2014.
- [56] A. R. Sallmann, « The history of diclofenac », *Am. J. Med.*, vol. 80, p. 29- 33, 1986.
- [57] P. A. Todd et E. M. Sorkin, « Diclofenac Sodium », *Drugs*, vol. 35, p. 244- 285, 1988.
- [58] B.-M. Jun, S. Kim, J. Heo, N. Her, M. Jang, C. M. Park et Y. Yoon , « Enhanced sonocatalytic degradation of carbamazepine and salicylic acid using a metal-organic framework », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 56, p. 174- 182, 2019.
- [59] L. Lonappan, S. K. Brar, R. K. Das, M. Verma, et R. Y. Surampalli, « Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review », *Environ. Int.*, vol. 96, p. 127- 138, 2016.
- [60] Y. Li, L. Zhang, X. Liu, et J. Ding, « Ranking and prioritizing pharmaceuticals in the aquatic environment of China », *Sci. Total Environ.*, vol. 658, p. 333- 342, 2019.
- [61] S. C. Cunha, A. Pena, et J. O. Fernandes, « Mussels as bioindicators of diclofenac contamination in coastal environments », *Environ. Pollut.*, vol. 225, p. 354- 360, 2017.
- [62] T. G. Bean, B. A. Rattner, R. S. Lazarus, D. D. Day, S. R. Burket, B. W. Brooks, S. P. Haddad et W. W. Bowerman , « Pharmaceuticals in water, fish and osprey nestlings in Delaware River and Bay », *Environ. Pollut.*, vol. 232, p. 533- 545, 2018.
- [63] J. Kapelewska, U. Kotowska, J. Karpińska, D. Kowalczyk, A. Arciszewska, et A. Świrnydo, « Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of

- emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters », *Microchem. J.*, vol. 137, p. 292- 301, 2018.
- [64] M. Williams, R. S. Kookana, A. Mehta, S. K. Yadav, B. L. Tailor, et B. Maheshwari, « Emerging contaminants in a river receiving untreated wastewater from an Indian urban centre », *Sci. Total Environ.*, vol. 647, p. 1256- 1265, 2019.
- [65] M. González García, C. Fernández-López, F. Pedrero-Salcedo, et J. J. Alarcón, « Absorption of carbamazepine and diclofenac in hydroponically cultivated lettuces and human health risk assessment », *Agric. Water Manag.*, vol. 206, p. 42- 47, 2018.
- [66] M. Bartrons et J. Peñuelas, « Pharmaceuticals and Personal-Care Products in Plants », *Trends Plant Sci.*, vol. 22, p. 194- 203, 2017.
- [67] M. M. Abdel-Daim, R. Eltaysh, A. Hassan, et S. A. Mousa, « Lycopene Attenuates Tulathromycin and Diclofenac Sodium-Induced Cardiotoxicity in Mice », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 19, p.344, 2018.
- [68] B. Sattigeri, « Hepatoprotective Effect of DL-Methionine on Diclofenac-Induced Hepatotoxicity in Albino Rats: An Experimental Study », *Social Science Research Network, Symbiosis International Deemed University*, 2019.
- [69] J. P. S et S. Evan Prince, « Diclofenac-induced renal toxicity in female Wistar albino rats is protected by the pre-treatment of aqueous leaves extract of *Madhuca longifolia* through suppression of inflammation, oxidative stress and cytokine formation », *Biomed. Pharmacother.*, vol. 98, p. 45- 51, 2018.
- [70] T. Rina, T. Pankaj, et P. SS, « Genotoxicity Studies of Diclofenac Sodium in the Bone Marrow and Germ cells of Laboratory Mice » *Austin J Pharmacol Ther.*, vol. 2, p. 1054, 2014.
- [71] A. Elazem et S. Youssef, « Adverse effects of Diclofenac Potassium and Dexamethason on some hematobiochemical and immunological parameters in Egyptian goat bucks », vol. 11, 2015.
- [72] C. Lindim, D. de Zwart, I. T. Cousins, S. Kutsarova, R. Kühne, et G. Schüürmann, « Exposure and ecotoxicological risk assessment of mixtures of top prescribed pharmaceuticals in Swedish freshwaters », *Chemosphere*, vol. 220, p. 344- 352, 2019.
- [73] F. Proffitt et P. Bagla, « Circling In on a Vulture Killer », *Science*, vol. 306, p. 223- 223, 2004.
- [74] E. C. Dodds, L. Goldberg, W. Lawson, et R. Robinson, « Oestrogenic activity of certain synthetic compounds », *Nature*, vol. 141, p. 247–248, 1938.



- [75] M. L. Scala-Benuzzi, J. Raba, G. J. A. A. Soler-Illia, R. J. Schneider, et G. A. Messina, « Novel Electrochemical Paper-Based Immunocapture Assay for the Quantitative Determination of Ethinylestradiol in Water Samples », *Anal. Chem.*, vol. 90, p. 4104- 4111, 2018.
- [76] D. R. Mishell Jr, « Noncontraceptive health benefits of oral steroidal contraceptives », *Am. J. Obstet. Gynecol.*, vol. 142, p. 809–816, 1982.
- [77] N. A. Martínez, S. V. Pereira, F. A. Bertolino, R. J. Schneider, G. A. Messina, et J. Raba, « Electrochemical detection of a powerful estrogenic endocrine disruptor: Ethinylestradiol in water samples through bioseparation procedure », *Anal. Chim. Acta*, vol. 723, p. 27- 32, 2012.
- [78] C. N. Nunes, L. E. Pauluk, M. L. Felsner, V. Egéa dos Anjos, et S. P. Quináia, « Rapid screening method for detecting ethinyl estradiol in natural water employing voltammetry », *J. Anal. Methods Chem.*, vol. 2016, 2016.
- [79] G. Czerwonka et W. Kaca, « Comparing methods of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE<sub>2</sub>) determination in surface water », *Pol. J. Environ. Stud.*, vol. 21, p. 1089–1093, 2012.
- [80] S. Miyagawa, T. Sato, et T. Iguchi, « Subchapter 101E - 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol », in *Handbook of Hormones*, Y. Takei, H. Ando, et K. Tsutsui, Éd. San Diego: Academic Press, p. 581. 2016.
- [81] L. Meite, R. Szabo, P. Mazellier, et J. De Laat, « Cinétique de phototransformation de polluants organiques émergents en solution aqueuse diluée », *Rev. Sci. Eau J. Water Sci*, Vol. 23, p. 1-103, 2010.
- [82] M. Audrey, « Effets transgénérationnels d'une exposition au 17 $\alpha$ -éthynylestradiol pendant les stades précoces du développement du rivulus des mangroves, » p. 68, 2018.
- [83] A. C. Johnson et R. J. Williams, « A model to estimate influent and effluent concentrations of estradiol, estrone, and ethinylestradiol at sewage treatment works », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, p. 3649- 3658, 2004.
- [84] N. Xu, Y.-F. Xu, S. Xu, J. Li, et H.-C. Tao, « Removal of estrogens in municipal wastewater treatment plants: A Chinese perspective », *Environ. Pollut.*, vol. 165, p. 215- 224, 2012.
- [85] S. Combalbert et G. Hernandez-Raquet, « Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure », *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 86, p. 1671- 1692, 2010.

- [86] P. B. Fayad, M. Prévost, et S. Sauvé, « On-line solid-phase extraction coupled to liquid chromatography tandem mass spectrometry optimized for the analysis of steroid hormones in urban wastewaters », *Talanta*, vol. 115, p. 349- 360, 2013.
- [87] C. P. Silva, M. Otero, et V. Esteves, « Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review », *Environ. Pollut.*, vol. 165, p. 38- 58, 2012.
- [88] S. U. Akki, C. J. Werth, et S. K. Silverman, « Selective Aptamers for Detection of Estradiol and Ethynylestradiol in Natural Waters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, p. 9905- 9913, 2015.
- [89] M. la Farré, S. Pérez, L. Kantiani, et D. Barceló, « Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 27, p. 991- 1007, 2008.
- [90] J. P. Sumpter et A. C. Johnson, « Lessons from Endocrine Disruption and Their Application to Other Issues Concerning Trace Organics in the Aquatic Environment », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, p. 4321- 4332, 2005.
- [91] B. W. Schwab et al., « Human pharmaceuticals in US surface waters: A human health risk assessment », *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 42, p. 296- 312, 2005.
- [92] R. O. Pereira, C. Postigo, M. L. de Alda, L. A. Daniel, et D. Barceló, « Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products », *Chemosphere*, vol. 82, p. 789- 799, 2011.
- [93] Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council amending Directives « 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy Text with EEA relevance » , *OJ L.*, vol. 226, p. 1–17, 2013.
- [94] M. G. Maniero, D. M. Bila, et M. Dezotti, « Degradation and estrogenic activity removal of 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol by ozonation and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> », *Sci. Total Environ.*, vol. 407, p. 105–115, 2008.
- [95] Y. Harahap, D. Devina, et H. Harmita, « Determination of Ethinyl Estradiol and Levonorgestrel in Human Plasma with Prednisone as Internal Standard Using Ultra-performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry », *J. Pharm. Bioallied Sci.*, vol. 11, p. 254- 261, 2019.
- [96] W. Li, Y.-H. Li, A. C. Li, S. Zhou, et W. Naidong, « Simultaneous determination of norethindrone and ethinyl estradiol in human plasma by high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry—experiences on developing a highly selective method using derivatization reagent for enhancing sensitivity », *J. Chromatogr. B*, vol. 825, p. 223–232, 2005.

- [97] T. James, « Fluorometric determination of ethinyl estradiol in tablets », *J. Pharm. Sci.*, vol. 61, p. 1306–1308, 1972.
- [98] L. Wang et S. Jseng, « Amperometric Detection of Estradiol and its Metabolites in Menstrual Women and the Urine of Pregnant Rabbits », *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, vol. 28, p. 1367- 1381, 2005.
- [99] B. Du, S. Song, X. Shi, et Z. Zhang, « Analysis of steroids by nonaqueous capillary electrophoresis », *J. Anal. Chem.*, vol. 64, p. 59- 64, 2009.
- [100] C. Perez, F. R. Simões, et L. Codognoto, « Voltammetric determination of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol hormone in supply dam using BDD electrode », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 20, p. 2471- 2478, 2016.
- [101] C. Li, « Voltammetric determination of ethinylestradiol at a carbon paste electrode in the presence of cetyl pyridine bromine », *Bioelectrochemistry*, vol. 70, p. 263- 268, 2007.
- [102] E. M. Ghoneim, H. S. El-Desoky, et M. M. Ghoneim, « Adsorptive cathodic stripping voltammetric assay of the estrogen drug ethinylestradiol in pharmaceutical formulation and human plasma at a mercury electrode », *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 40, p. 255- 261, 2006.
- [103] M. Nodehi, M. Baghayeri, R. Ansari, et H. Veisi, « Electrochemical quantification of 17 $\alpha$  – Ethinylestradiol in biological samples using a Au/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TA/MWNT/GCE sensor », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 244, p. 122-687, 2020.
- [104] Jörg Polte·T. T. Ahner, F. Delissen, S. Sokolov, F. Emmerling, A. F. Thünemann et R. Kraehnert, « Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS Evaluation», *J. Am. Chem. Soc* , vol. 132, p. 1296–1301, 2010.
- [105] J. R. Stetter et J. Li, « Amperometric Gas SensorsA Review », *Chem. Rev.*, vol. 108, p. 352- 366, 2008.
- [106] A. A. Ensafi, S. Karbalaee, E. Heydari-Bafrooei, et B. Rezaei, « Biosensing of naringin in marketed fruits and juices based on its interaction with DNA », *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 13, p. 19- 27, 2016.
- [107] C. M. A. Brett, « Electrochemical sensors for environmental monitoring. Strategy and examples », *Pure Appl. Chem.*, vol. 73, p. 1969- 1977, 2001.
- [108] S. B. Saban et R. B. Darling, « Multi-element heavy metal ion sensors for aqueous solutions », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 61, p. 128- 137, 1999.

- [109] J. Barton , « Screen-printed electrodes for environmental monitoring of heavy metal ions: a review », *Microchim. Acta*, vol. 183, p. 503- 517, 2016.
- [110] J. Wu, L. N. Yang, N. Song, et J. R. Chen, « Nanometer materials modified electrodes for detection of heavy metal ions by stripping voltammetry », in *Applied Mechanics and Materials* , vol. 488, p. 129–132, 2014.
- [111] J. Barton , « Screen-printed electrodes for environmental monitoring of heavy metal ions: a review », *Microchim. Acta*, vol. 183, p. 503- 517, 2016.
- [112] K. Murugappan et D. S. Silvester, « Sensors for Highly Toxic Gases: Methylamine and Hydrogen Chloride Detection at Low Concentrations in an Ionic Liquid on Pt Screen Printed Electrodes », *Sensors*, vol. 15, p. 10, 2015.
- [113] E. M. Materon, A. Wong, S. I. Klein, J. Liu, et M. D. P. T. Sotomayor, « Multi-walled carbon nanotubes modified screen-printed electrodes for cisplatin detection », *Electrochimica Acta*, vol. 158, p. 271- 276, 2015.
- [114] A.-M. Spehar-Délèze, S. Julich, R. Gransee, H. Tomaso, S. B. Dulay, et C. K. O’Sullivan, « Electrochemiluminescence (ECL) immunosensor for detection of *Francisella tularensis* on screen-printed gold electrode array », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 408, p. 7147- 7153, 2016.
- [115] S. F. Chin, L. S. Lim, S. C. Pang, M. S. H. Sum, et D. Perera, « Carbon nanoparticle modified screen printed carbon electrode as a disposable electrochemical immunosensor strip for the detection of Japanese encephalitis virus », *Microchim. Acta*, vol. 184, p. 491- 497, 2017.
- [116] A. Chmayssem et D. Hauchard, « New Detection Method for Alkylphenol Traces in Water Based on an Integrated Electrochemical Cell Sensor », *Rev. Sci. L’eau J. Water Sci.*, vol. 28, p. 35- 40, 2015.
- [117] S. Andreescu, T. Noguer, V. Magearu, et J.-L. Marty, « Screen-printed electrode based on AChE for the detection of pesticides in presence of organic solvents », *Talanta*, vol. 57, p. 169- 176, 2002.
- [118] M. I. González-Sánchez, B. Gómez-Monedero, J. Agrisuelas, J. Iniesta, et E. Valero, « Electrochemical performance of activated screen printed carbon electrodes for hydrogen peroxide and phenol derivatives sensing », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 839, p. 75- 82, 2019.
- [119] R. N. Adams, « Carbon Paste Electrodes », *Anal. Chem.*, vol. 30, p. 1576- 1576, 1958.
- [120] K. E. Heusler, « R. N. Adams: Electrochemistry at Solid Electrodes. Erschienen in der Buchreihe „Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry” □

- Marcel Dekker Inc., New York 1969. 402 Seiten. Preis: \$ 18.75 », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 73, p. 1098- 1098, 1969.
- [121] G. Li, C. Wan, Z. Ji, et K. Wu, « An electrochemical sensor for Cd<sup>2+</sup> based on the inducing adsorption ability of I<sup>-</sup> », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 124, p. 1- 5, 2007.
- [122] J. Wang, Ü. Anik Kirgöz, J.-W. Mo, J. Lu, A. Nasser Kawde, et A. Muck, « Glassy carbon paste electrodes », *Electrochem. Commun.*, vol. 3, p. 203- 208, 2001.
- [123] A. J. G. Zarbin, « Química de (nano)materiais », *Quím. Nova*, vol. 30, p. 1469- 1479, 2007.
- [124] M. Miranda-Hernández, M. E. Rincón, et I. González, « Characterization of carbon–fullerene–silicone oil composite paste electrodes », *Carbon*, vol. 43, p. 1961- 1967, 2005.
- [125] J.-B. He, X.-Q. Lin, et J. Pan, « Multi-Wall Carbon Nanotube Paste Electrode for Adsorptive Stripping Determination of Quercetin: A Comparison with Graphite Paste Electrode via Voltammetry and Chronopotentiometry », *Electroanalysis*, vol. 17, p. 1681- 1686, 2005.
- [126] G. A. Rivas , « Carbon Nanotubes Paste Electrodes. A New Alternative for the Development of Electrochemical Sensors », *Electroanalysis*, vol. 19, p. 823- 831, 2007.
- [127] A. Walcarius, P. Mariaulle, L. Lamberts, « Zeolite-modified solid carbon paste electrodes », *J Solid State Electrochem.*, vol. 7, p. 671–677, 2003.
- [128] C. A. Grimes, E. C. Dickey et M. V. Pishko, « Encyclopedia of Sensors », University Park, US, vol. 10, 2005.
- [129] K. Kalcher , « Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis: A review with particular emphasis on the period 1990–1993 », *Electroanalysis*, vol. 7, p. 5- 22, 1995.
- [130] L. Hernández, P. Hernández, M. H. Blanco, et M. Sanchez, « Determination of copper(II) with a carbon paste electrode modified with an ion-exchange resin », *Analyst*, vol. 113, p. 41- 43, 1988.
- [131] K. Kalcher, « Voltammetric determination of trace amounts of gold with a chemically modified carbon paste electrode », *Anal. Chim. Acta*, vol. 177, p. 175- 182, 1985.
- [132] E. S. Jacobs, « Anodic Stripping Voltammetry of Gold and Silver with Carbon Paste Electrodes. », *Anal. Chem.*, vol. 35, p. 2112- 2115, 1963.

- [133] K. Sagar, J. M. F. Alvarez, C. Hua, M. R. Smyth, et R. Munden, « Differential pulse voltammetric determination of sumatriptan succinate (1:1) in a tablet dosage form », *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 10, p. 17- 21, 1992.
- [134] I. Francis. Cheng et C. R. Martin, « Ultramicrodisk electrode ensembles prepared by incorporating carbon paste into a microporous host membrane », *Anal. Chem.*, vol. 60, p. 2163- 2165, 1988.
- [135] J. Li, S. Liu, X. Mao, P. Gao, et Z. Yan, « Trace determination of rare earths by adsorption voltammetry at a carbon paste electrode », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 561, p. 137- 142, 2004.
- [136] I. Švancara, M. Galík, et K. Vytřas, « Stripping voltammetric determination of platinum metals at a carbon paste electrode modified with cationic surfactants », *Talanta*, vol. 72, p. 512- 518, 2007.
- [137] A. Walcarius, « Factors affecting the analytical applications of zeolite modified electrodes: indirect detection of nonelectroactive cations », *Anal. Chim. Acta*, vol. 388, p. 79- 91, 1999.
- [138] Joseph. Wang, Xiaohua. Cai, Jianyan. Wang, Colleen. Jonsson, et Emil. Palecek, « Trace Measurements of RNA by Potentiometric Stripping Analysis at Carbon Paste Electrodes », *Anal. Chem.*, vol. 67, p. 4065- 4070, 1995.
- [139] K. Kalcher, « Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis », *Electroanalysis*, vol. 2, p. 419- 433, 1990.
- [140] L. S. Marcoux, K. B. Prater, B. G. Prater, et R. N. Adams, « A Nonaqueous Carbon Paste Electrode. », *Anal. Chem.*, vol. 37, p. 1446- 1447, 1965.
- [141] J. Li, F. Yi, D. Shen, et J. Fei, « Adsorptive Stripping Voltammetric Study of Scandium–Alizarin Complexan Complex at a Carbon Paste Electrode », *Anal. Lett.*, vol. 35, p. 1361- 1372, 2002.
- [142] M.-S. Won, D.-W. Moon, et Y.-B. Shim, « Determination of mercury and silver at a modified carbon paste electrode containing glyoxal bis(2-hydroxyanil) », *Electroanalysis*, vol. 7, p. 1171- 1176, 1995.
- [143] M. K. Halbert et R. P. Baldwin, « Determination of cysteine and glutathione in plasma and blood by liquid chromatography with electrochemical detection using a chemically modified electrode containing cobalt phthalocyanine », *J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. App.*, vol. 345, p. 43- 49, 1985.
- [144] J. Kulys, « The carbon paste electrode encrusted with a microreactor as glucose biosensor », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 14, p. 473- 479, 1999.

- [145] J. Gardea-Torresdey, D. Daenall, et J. Wang, « Bioaccumulation and voltammetric behavior of gold at alga-containing carbon paste electrodes », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 252, p. 197- 208, 1988.
- [146] D. Wijesuriya et G. A. Rechnitz, « Mixed carbon paste-pea seedling electrochemical sensor for measuring plant growth-regulating activity of amines », *Anal. Chim. Acta*, vol. 243, p. 1- 8, 1991.
- [147] W. Ouangpipat, T. Lelasattarakul, C. Dongduen, et S. Liawruangrath, « Bioaccumulation and determination of lead using treated-Pennisetum-modified carbon paste electrode », *Talanta*, vol. 61, p. 455- 464, 2003.
- [148] V. Erady , « Carbon paste modified with Bi decorated multi-walled carbon nanotubes and CTAB as a sensitive voltammetric sensor for the detection of Caffeic acid », *Microchem. J.*, vol. 146, p. 73- 82, 2019.
- [149] M. Afzali, A. Mostafavi, R. Nekooie, et Z. Jahromi, « A novel voltammetric sensor based on palladium nanoparticles/carbon nanofibers/ionic liquid modified carbon paste electrode for sensitive determination of anti-cancer drug pemetrexed », *J. Mol. Liq.*, vol. 282, p. 456- 465, 2019.
- [150] S. Motoc, F. Manea, C. Orha, et A. Pop, « Enhanced Electrochemical Response of Diclofenac at a Fullerene–Carbon Nanofiber Paste Electrode », *Sensors*, vol. 19, p. 6, 2019.
- [151] T. Anusha, K. S. Bhavani, J. V. S. Kumar, et P. K. Brahman, « Designing and fabrication of electrochemical nanosensor employing fullerene-C60 and bimetallic nanoparticles composite film for the detection of vitamin D3 in blood samples », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 104, p. 107-761, 2020.
- [152] V. Vivier et S. Mottin, *Microélectrode à cavité: Principe, développement et applications pour l'étude de la réactivité de matériaux insolubles*. MRCT-CNRS, 2009.
- [153] C. Cachet-Vivier, M. Keddam, V. Vivier, et L. T. Yu, « Development of cavity microelectrode devices and their uses in various research fields », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 688, p. 12–19, 2013.
- [154] C. Cachet-Vivier, B. Tribollet, et V. Vivier, « Cavity microelectrode for studying manganese dioxide powder as pH sensor », *Talanta*, vol. 82, p. 555–559, 2010.
- [155] J. Chen et C. Cha, « Detection of dopamine in the presence of a large excess of ascorbic acid by using the powder microelectrode technique », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 463, p. 93–99, 1999.



- [156] K. C. E. Tjon et J. Yuan, « Impedance characterization of silver/silver chloride micro-electrodes for bio-sensing applications », *Electrochimica Acta*, vol. 320, p. 134-638, 2019.
- [157] A. Chmaysssem et D. Hauchard, « Microélectrode à cavité à pâte de carbone pour la détection de traces d'alkylphénols dans l'eau », 2015.
- [158] A. Terbouche, C. A. Ramdane-Terbouche, D. Hauchard, et S. Djebbar, « Evaluation of adsorption capacities of humic acids extracted from Algerian soil on polyaniline for application to remove pollutants such as Cd(II), Zn(II) and Ni(II) and characterization with cavity microelectrode », *J. Environ. Sci.*, vol. 23, p. 1095- 1103, 2011.
- [159] C. Ait-Ramdane-Terbouche, A. Terbouche,, M. Khalfaoui, C. L. Douib,H. Lakhdari,D. Lerari, K. Bachari,D. Mezaoui, J. PaulGuegan et D. Haucharde, « Synthesis, characterization and molecular modeling of binuclear Pd(II) and Ir(IV) complexes with bis [4-hydroxy-6-methyl-3-{(1E)-N-[2-(ethylamino)ethyl]ethanimidoyl}-2H-pyran-2-one]: Application to detection of glucose », *J. Mol. Struct.*, vol. 1170, p. 119- 130, 2018.
- [160] A. Chmaysssem et D. Hauchard, « Direct ultra-trace detection of alkylphenols in water using a cavity carbon-paste microelectrode sensor. », *Desalination Water Treat.*, vol. 83, p. 321- 326, 2017.
- [161] Madhusudhana, G. Manasa, A. K. Bhakta, Z. Mekhalif, et R. J. Mascarenhas, « Bismuth-nanoparticles decorated multi-wall-carbon-nanotubes cast-coated on carbon paste electrode; an electrochemical sensor for sensitive determination of Gallic Acid at neutral pH », *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 3, p. 174- 182, 2020.
- [162] J. Anojčić, V. Guzsvány, Z. Kónya, et M. Mikov, « Rapid, trace-level direct cathodic voltammetric determination of dopamine by oxidized multiwalled carbon nanotube–modified carbon paste electrode in selected samples of pharmaceutical importance », *Ionics*, vol. 25, p. 6093- 6106, 2019.
- [163] L. Gorton, « Carbon paste electrodes modified with enzymes, tissues, and cells », *Electroanalysis*, vol. 7, p. 23- 45, 1995.
- [164] G. T. Cheek et R. F. Nelson, « Applications of Chemically Modified Electrodes to Analysis of Metal Ions », *Anal. Lett.*, vol. 11, p. 393- 402, 1978.
- [165] H. Khoshsafar, H. Bagheri, M. Rezaei, A. Shirzadmehr, A. Hajian, et Z. Sepehri, « Magnetic Carbon Paste Electrode Modified with a High Performance Composite



- Based on Molecularly Imprinted Carbon Nanotubes for Sensitive Determination of Levofloxacin », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, p. 422, 2016.
- [166] M. Ghapanvari, T. Madrakian, A. Afkhami, et A. Ghoorchian, « A modified carbon paste electrode based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@multi-walled carbon nanotubes@polyacrylonitrile nanofibers for determination of imatinib anticancer drug », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 50, p. 281- 294, 2020.
- [167] L. M. Santos et R. P. Baldwin, « Electrochemistry and chromatographic detection of monosaccharides, disaccharides, and related compounds at an electrocatalytic chemically modified electrode », *Anal. Chim. Acta*, vol. 206, p. 85- 96, 1988.
- [168] W. Cheng et al., « High sensitivity chlorogenic acid detection based on multiple layer-by-layer self-assembly films of chitosan and multi-walled carbon nanotubes on a glassy carbon electrode », *RSC Adv.*, vol. 7, p. 6950- 6956, 2017.
- [169] H. Heidari et E. Habibi, « Amperometric enzyme-free glucose sensor based on the use of a reduced graphene oxide paste electrode modified with electrodeposited cobalt oxide nanoparticles », *Microchim. Acta*, vol. 183, p. 2259- 2266, 2016.
- [170] S. Carinelli, M. Martí, S. Alegret, et M. I. Pividori, « Biomarker detection of global infectious diseases based on magnetic particles », *New Biotechnol.*, vol. 32, p. 521- 532, 2015.
- [171] D. M. da Silva et M. C. da C. Areias, « Rutin as an Electrochemical Mediator in the Determination of Captopril using a Graphite Paste Electrode », *Electroanalysis*, vol. 32, p. 301- 307, 2020.
- [172] P. T. Yin, S. Shah, M. Chhowalla, et K.-B. Lee, « Design, Synthesis, and Characterization of Graphene–Nanoparticle Hybrid Materials for Bioapplications », *Chem. Rev.*, vol. 115, p. 2483- 2531, 2015.
- [173] C. Toumey, « Plenty of room, plenty of history », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, p. 12, 2009.
- [174] I. M. Isa, S. N. M. Sharif, N. Hashim, et S. A. Ghani, « Amperometric determination of nanomolar mercury(II) by layered double nanocomposite of zinc/aluminium hydroxide-3(4-methoxyphenyl)propionate modified single-walled carbon nanotube paste electrode », *Ionics*, vol. 21, p. 2949- 2958, 2015.
- [175] N. P. Shetti, S. D. Bukkitgar, K. R. Reddy, Ch. V. Reddy, et T. M. Aminabhavi, « Nanostructured titanium oxide hybrids-based electrochemical biosensors for healthcare applications », *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 178, p. 385- 394, 2019.

- [176] P. Li, Y. Li, Z. Zhang, J. Chen, Y. Li, et Y. Ma, « Capillarity-driven assembly of single-walled carbon nanotubes onto nickel wires for flexible wire-shaped supercapacitors », *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 1, p. 91- 96, 2018.
- [177] D. L. Schmidt, « Nanotechnology and Education », in *Women in Nanotechnology: Contributions from the Atomic Level and Up*, P. M. Norris et L. E. Friedersdorf, Éd. Cham: Springer International Publishing, , vo. 1, p. 29- 41, 2020.
- [178] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, p. 6348, 1991.
- [179] K. H. W, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl et R. E. C. Smalley , «buckminsterfullerene », *Nature*, vol. 318, p. 162-3, 1985.
- [180] J. C. Anike et J. L. Abot, « Chapter 9 - Sensors based on CNT yarns », in *Carbon Nanotube Fibers and Yarns*, M. Miao, Éd. Woodhead Publishing, , p. 213- 241, 2020.
- [181] H. Qi, J. Liu, J. Pionteck, P. Pötschke, et E. Mäder, « Carbon nanotube–cellulose composite aerogels for vapour sensing », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 213, p. 20- 26, 2015.
- [182] D. G. D. M. S, et S. Riichiro, *Physical Properties Of Carbon Nanotubes*. World Scientific, 1998.
- [183] T. Belin et F. Epron, « Characterization methods of carbon nanotubes: a review », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 119, p. 105- 118, 2005.
- [184] C. Uzunpinar, « Effect of Dispersion of SWCNTs on the Viscoelastic and Final Properties of Epoxy Based Nanocomposites », thesis, 2010.
- [185] R. Andrews et M. C. Weisenberger, « Carbon nanotube polymer composites », *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, p. 31- 37, 2004.
- [186] J. Che, T. Çagin, et W. A. Goddard, « Thermal conductivity of carbon nanotubes », *Nanotechnology*, vol. 11, p. 65–69, 2000.
- [187] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, et J. M. Gibson, « Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes », *Nature*, vol. 381, p. 6584, 1996.
- [188] K. A. Dubey, R. K. Mondal, J. Kumar, J. S. Melo, et Y. K. Bhardwaj, « Enhanced electromechanics of morphology-immobilized co-continuous polymer blend/carbon nanotube high-range piezoresistive sensor », *Chem. Eng. J.*, vol. 389, p. 124-112, 2020.
- [189] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, et R. S. Ruoff, « Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load », *Science*, vol. 287, p. 637- 640, 2000.
- [190] Y. Li et al., « Tensile properties of long aligned double-walled carbon nanotube strands », *Carbon*, vol. 43, p. 31- 35, 2005.

- [191] J. P. Lu, « Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, p. 1297- 1300, 1997.
- [192] M. J. O'Connell, *Carbon Nanotubes : Properties and Applications*. CRC Press, 2018.
- [193] M. Amare, S. Abicho, et S. Admassie, « Determination of Fenitrothion in Water Using a Voltammetric Sensor Based on a Polymer-Modified Glassy Carbon Electrode », *J. AOAC Int.*, vol. 97, p. 580- 585, 2014.
- [194] P. J. Britto, K. S. V. Santhanam, et P. M. Ajayan, « Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine », *Bioelectrochem. Bioenerg.*, vol. 41, p. 121- 125, 1996.
- [195] S. S. Shankar, R. M. Shereema, V. Ramachandran, T. V. Sruthi, V. B. S. Kumar, et R. B. Rakhi, « Carbon Quantum Dot-Modified Carbon Paste Electrode-Based Sensor for Selective and Sensitive Determination of Adrenaline », *ACS Omega*, vol. 4, p. 7903- 7910, 2019.
- [196] J. Ghodsi, A. A. Rafati, et Y. Shoja, « A novel biosensor based on horseradish peroxidase trapped in silica Sol-Gel/MWCNTs matrix for methyl dopa determination in medical and pharmaceutical samples », *Adv. Nanochemistry*, vol. 1, p. 6- 11, 2019.
- [197] F. Zahirifar, M. Rahimnejad, R. A. Abdulkareem, et G. Najafpour, « Determination of Diazinon in fruit samples using electrochemical sensor based on carbon nanotubes modified carbon paste electrode », *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, vol. 20, p. 101-245, 2019.
- [198] G. Xu, B. Li, et X. Luo, « Carbon nanotube doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for the electrocatalytic oxidation and detection of hydroquinone », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 176, p. 69- 74, 2013.
- [199] G. Xu, B. Li, X. T. Cui, L. Ling, et X. Luo, « Electrodeposited conducting polymer PEDOT doped with pure carbon nanotubes for the detection of dopamine in the presence of ascorbic acid », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 188, p. 405- 410, 2013.
- [200] G. Xu, B. Li, X. Wang, et X. Luo, « Electrochemical sensor for nitrobenzene based on carbon paste electrode modified with a poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and carbon nanotube nanocomposite », *Microchim. Acta*, vol. 181, p. 463- 469, 2014.
- [201] M. Kumar, B. E. Kumara Swamy, S. Reddy, W. Zhao, S. Chetana, et V. Gowrav Kumar, « ZnO/functionalized MWCNT and Ag/functionalized MWCNT modified carbon paste electrodes for the determination of dopamine, paracetamol and folic acid », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 835, p. 96- 105, 2019.

- [202] F. Arduini, S. Cinti, V. Mazzaracchio, V. Scognamiglio, A. Amine, et D. Moscone, « Carbon black as an outstanding and affordable nanomaterial for electrochemical (bio) sensor design », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 156, p. 112-033, 2020.
- [203] T. A. Silva, F. C. Moraes, B. C. Janegitz, et O. Fatibello-Filho, « Electrochemical biosensors based on nanostructured carbon black: a review », *J. Nanomater.*, vol. 2017, 2017.
- [204] F. Fabry, G. Flamant, et L. Fulcheri, « Carbon black processing by thermal plasma. Analysis of the particle formation mechanism », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, p. 2123–2132, 2001.
- [205] C. M. Long, M. A. Nascarella, et P. A. Valberg, « Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions », *Environ. Pollut.*, vol. 181, p. 271- 286, 2013.
- [206] S. Kohjiya, A. Katoh, T. Suda, J. Shimanuki, et Y. Ikeda, « Visualisation of carbon black networks in rubbery matrix by skeletonisation of 3D-TEM image », *Polymer*, vol. 47, p. 3298–3301, 2006.
- [207] F. Della Pelle , « Press-transferred carbon black nanoparticles for class-selective antioxidant electrochemical detection », *Appl. Mater. Today*, vol. 9, p. 29- 36, 2017.
- [208] J.-P. Reboul et G. Moussalli, « About Some D-C Conduction Processes in Carbon Black Filled Polymers », *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 5, p. 133- 146, 1976.
- [209] I. Balberg, N. Wagner, Y. Goldstein, et S. Z. Weisz, « Tunneling and Percolation Behavior in Granular Metals », *MRS Proc.*, vol. 195, 2011.
- [210] F. Arduini, M. Forchielli, A. Amine, D. Neagu, I. Cacciotti, F. Nanni, D. Moscone et G. Palleschi, « Screen-printed biosensor modified with carbon black nanoparticles for the determination of paraoxon based on the inhibition of butyrylcholinesterase », *Microchim. Acta*, vol. 182, p. 643–651, 2015.
- [211] G. A. Posthuma-Trumpie, J. H. Wichers, M. Koets, L. B. J. M. Berendsen, et A. van Amerongen, « Amorphous carbon nanoparticles: a versatile label for rapid diagnostic (immuno)assays », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 402, p. 593- 600, 2012.
- [212] P. Batista Deroco, F. Campanhã Vicentini, et O. Fatibello-Filho, « An electrochemical sensor for the simultaneous determination of paracetamol and codeine using a glassy carbon electrode modified with nickel oxide nanoparticles and carbon black », *Electroanalysis*, vol. 27, p. 2214–2220, 2015.

- [213] F. Arduini, F. Di Nardo, A. Amine, L. Micheli, G. Palleschi, et D. Moscone, « Carbon Black-Modified Screen-Printed Electrodes as Electroanalytical Tools », *Electroanalysis*, vol. 24, p. 743- 751, 2012.
- [214] M. M. Lounasvuori, D. Kelly, et J. S. Foord, « Carbon black as low-cost alternative for electrochemical sensing of phenolic compounds », *Carbon*, vol. 129, p. 252–257, 2018.
- [215] T. dos Santos Pereira, G. C. M. de Oliveira, F. A. Santos, P. A. Raymundo-Pereira, O. N. Oliveira Jr, et B. C. Janegitz, « Use of zein microspheres to anchor carbon black and hemoglobin in electrochemical biosensors to detect hydrogen peroxide in cosmetic products, food and biological fluids », *Talanta*, vol. 194, p. 737–744, 2019.
- [216] J. H. Atkins, « Porosity and surface area of carbon black », *Carbon*, vol. 3, p. 299–303, 1965.
- [217] X. Chen et C. Burda, « Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.*, vol. 107, p. 2891–2959, 2007
- [218] G. Filipič et U. Cvelbar, « Copper oxide nanowires: a review of growth », *Nanotechnology*, vol. 23, p. 194001, 2012.
- [219] T. Ito, H. Yamaguchi, K. Okabe, et T. Masumi, « Single-crystal growth and characterization of Cu<sub>2</sub>O and CuO », *J. Mater. Sci.*, vol. 33, p. 3555- 3566, 1998.
- [220] S. Åsbrink et L.-J. Norrby, « A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s », *Acta Crystallogr. B*, vol. 26, p. 8, 1970.
- [221] P. Poizot, C.-J. Hung, M. P. Nikiforov, E. W. Bohannon, et J. A. Switzer, « An Electrochemical Method for CuO Thin Film Deposition from Aqueous Solution », p. 6, 2002.
- [222] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky et M. T. Czyzyk , « Electronic structure of Cu<sub>2</sub>O and CuO », *Phys. Rev. B*, vol. 38, p. 11322- 11330, 1988.
- [223] M. Vaseem, A. Umar, S. H. Kim, et Y.-B. Hahn, « Low-Temperature Synthesis of Flower-Shaped CuO Nanostructures by Solution Process: Formation Mechanism and Structural Properties », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, p. 5729- 5735, 2008.
- [224] M. Chen, C. Hou, D. Huo, M. Yang, et H. Fa, « An ultrasensitive electrochemical DNA biosensor based on a copper oxide nanowires/single-walled carbon nanotubes nanocomposite », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 364, p. 703- 709, 2016.

- [225] C. Gu, Q. Wang, L. Zhang, P. Yang, Y. Xie, et J. Fei, « Ultrasensitive non-enzymatic pesticide electrochemical sensor based on HKUST-1-derived copper oxide @ mesoporous carbon composite », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 305, p. 127-478, 2020.
- [226] Y. Liu, Y. Chu, Y. Zhuo, M. Li, L. Li, et L. Dong, « Anion-Controlled Construction of CuO Honeycombs and Flowerlike Assemblies on Copper Foils », *Cryst. Growth Des.*, vol. 7, p. 467- 470, 2007.
- [227] M. Rajaei, M. M. Foroughi, S. Jahani, M. Shahidi Zandi, et H. Hassani Nadiki, « Sensitive detection of morphine in the presence of dopamine with La<sup>3+</sup> doped fern-like CuO nanoleaves/MWCNTs modified carbon paste electrode », *J. Mol. Liq.*, vol. 284, p. 462- 472, 2019.
- [228] M. R. Aflatoonian, S. Tajik, B. Aflatoonian, I. Sheikh Shoaie, M. Sheikhshoaie, et H. Beitollahi, « Copper oxide, ionic liquid and Mn(III) Salen modified carbon paste electrode as selective electrochemical sensor for determination of doxipoda in the presence of carbidopa », *Eurasian Chem. Commun.*, vol. 2, p. 387- 397, 2020.
- [229] Z. Yang, J. Feng, J. Qiao, Y. Yan, Q. Yu, et K. Sun, « Copper oxide nanoleaves decorated multi-walled carbon nanotube as platform for glucose sensing », *Anal. Methods*, vol. 4, p. 1924- 1926, 2012.

# **CHAPITRE II :**

## **Matériels et méthodes**

## 1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les méthodes et appareillages utilisés au cours de ce travail de thèse. En premier lieu, on cite l'ensemble des dispositifs expérimentaux permettant l'étude et la caractérisation physico-chimique des différents capteurs et matériaux développés au cours de cette thèse. Nous exposons le principe et l'intérêt de chacune des techniques telles que la Voltampérométrie à balayage linéaire, la Voltampérométrie cyclique, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), l'Analyse par Dispersion d'Énergie de Rayons X (EDX) et la Diffraction de Rayons X (DRX). En deuxième lieu, nous présenterons une description détaillée du montage d'une cellule électrochimique et sa caractérisation par l'étude voltampérométrique. Enfin, nous présentons les protocoles et les techniques expérimentales pour la fabrication de l'élément sensible (récepteur) ainsi que leur mise en œuvre pour le développement de capteurs.

## 2. Caractérisation physico-chimique

### 2.1 Voltampérométrie à balayage linéaire

La voltampérométrie est une technique d'électroanalyse, basée sur la mesure du flux de courant résultant, sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes, de la réduction ou de l'oxydation à une électrode indicatrice des analytes présents en solution. Elle permet de quantifier un grand nombre de composés. Différentes techniques de voltampérométrie peuvent être mises en œuvre pour étudier la réponse d'un système électrochimique soumis à une polarisation : voltampérométrie linéaire (LSV), cyclique (CV), impulsionnelle différentielle (DPV) ou à vague carrée (SWV), etc. Chaque technique présente une modulation particulière du potentiel en fonction du temps [1].

Lors d'une voltampérométrie à balayage linéaire, le courant est mesuré pendant que le potentiel appliqué varie à vitesse constante. La vitesse à laquelle le potentiel change est appelée vitesse de balayage des potentiels ( $v$ ), généralement comprise entre  $1 \text{ mV s}^{-1}$  et  $1 \text{ V s}^{-1}$ .

La courbe de la variation du courant en fonction du potentiel porte le nom de voltampérogramme (voltammogramme) ou courbe de polarisation. Les voltampérogrammes sont tracés avec des valeurs positives de potentiel sur la droite de l'axe des abscisses. Les courants sont représentés graphiquement sur l'axe des ordonnées en valeurs positives pour les



courants dus à l'oxydation et en valeurs négatives pour les courants dus à la réduction. Notons que le courant de pic enregistré est dépendant de la concentration de l'analyte au sein de la solution pour une surface d'électrode donnée ce qui permet de l'utiliser pour des analyses quantitatives de l'analyte en solution. Notons également que, les quantités d'analyte transformées à l'électrode sont négligeables par rapport à sa quantité en solution. Ainsi le tracé d'un voltampérogramme, à partir d'électrodes qui plongent dans une solution, ne conduit pas à une modification notable de la composition de cette solution et permet d'y effectuer des mesures répétitives.

## 2.2 La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est l'une des techniques de mesure électroanalytique les plus fréquemment utilisées par les électrochimistes pour l'étude des mécanismes des réactions d'oxydoréduction sur les électrodes. Sa force réside dans la simplicité de mise en œuvre et la richesse des informations collectées pour l'étude de processus redox [2]. Cette technique repose sur le même principe que la voltampérométrie à balayage linéaire, mais avec plusieurs cycles de mesure. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires aller-retour, de façon à revenir au potentiel de départ ( $E_i$ ) tel que:

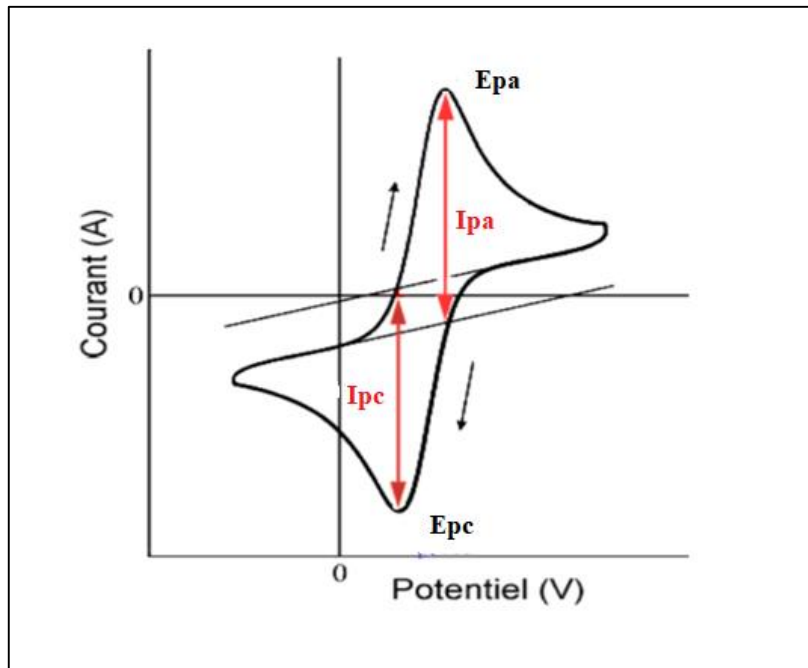
$$E = E_i \pm vt \quad \text{Eq. 2.1}$$

Où  $E$  est le potentiel imposé et  $v$ : la vitesse de balayage, le signe (+) correspond à un balayage vers les potentiels positifs, le signe (-) à un balayage vers les potentiels négatifs.

Le tracé des courbes courant-potentiel a pour objectif l'étude de la relation liant l'intensité du courant qui traverse l'électrode et son potentiel. La Figure II.1 représente l'allure générale d'un voltampérogramme  $I=f(E)$  avec ces grandeurs caractéristiques :

- $E_{pa}$  (potentiel du pic anodique) et  $i_{pa}$  (courant de pic anodique) pour les balayages de potentiels croissants lors de l'oxydation de l'analyte.
- $E_{pc}$  (potentiel du pic cathodique) et  $i_{pc}$  (courant de pic cathodique) pour les balayages de potentiels décroissants lors de la réduction de l'analyte.

La valeur du courant de pic dépend de plusieurs facteurs, y compris la concentration de l'analyte, la cinétique de transfert d'électrons et le transport de masse de l'analyte.



**Figure II.1.** Allure générale d'un voltampérogramme cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique qui nous permet aussi d'obtenir des informations sur les procédés électrochimiques de la réaction d'oxydoréduction tel que le mode de transport des espèces du système [3]. Pour que les espèces puissent réagir à l'électrode, il faut qu'elles diffusent du sein de la solution vers la surface de celle-ci ou qu'elles y soient adsorbées. Dans un système contrôlé par l'adsorption, l'analyte ne se déplace pas à l'électrode. Ainsi, lorsque le potentiel requis pour la réaction est atteint, le courant augmente et diminue beaucoup plus rapidement que lorsque l'analyte diffuse à la surface de l'électrode. Le résultat pour le voltampérogramme d'un système adsorbé est un pic étroit avec un courant élevé (tout l'analyte peut réagir en même temps). La CV nous permet de déterminer le type de transport en faisant varier la vitesse de balayage  $v$ . En représentant le courant de pic en fonction de la vitesse de balayage, si la réaction est contrôlée par l'adsorption [4],  $i_p$  est alors linéairement proportionnel à  $v$  selon l'équation :

$$i_p = (n^2 F^2 / 4 RT) A G \times v \quad \text{Eq. 2.2}$$

où :

$i_p$  est le courant de pic (A)

$G^*$  est le nombre de moles d'analyte adsorbées sur l'électrode ( $\text{mol cm}^{-2}$ ) de surface  $A$  ( $\text{cm}^2$ )

$F$  est la constante de Faraday ( $9.65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ )

R est la constante des gaz parfaits ( $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

T est la température (K)

Au contraire, si la pente de la droite est proportionnelle à  $v^{1/2}$  alors la réaction est contrôlée par la diffusion [4], le courant de pic  $i_p$  est proportionnel à  $v^{1/2}$  selon l'équation de Randles-Sevcik à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ) s'écrit:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \times n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C^\bullet \quad \text{Eq. 2. 3}$$

où :

n est le nombre d'électrons transférés lors de la réaction (sans unité)

A est la surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )

$C^\bullet$  est la concentration de l'analyte dans la solution ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

v est la vitesse de balayage ( $\text{V s}^{-1}$ )

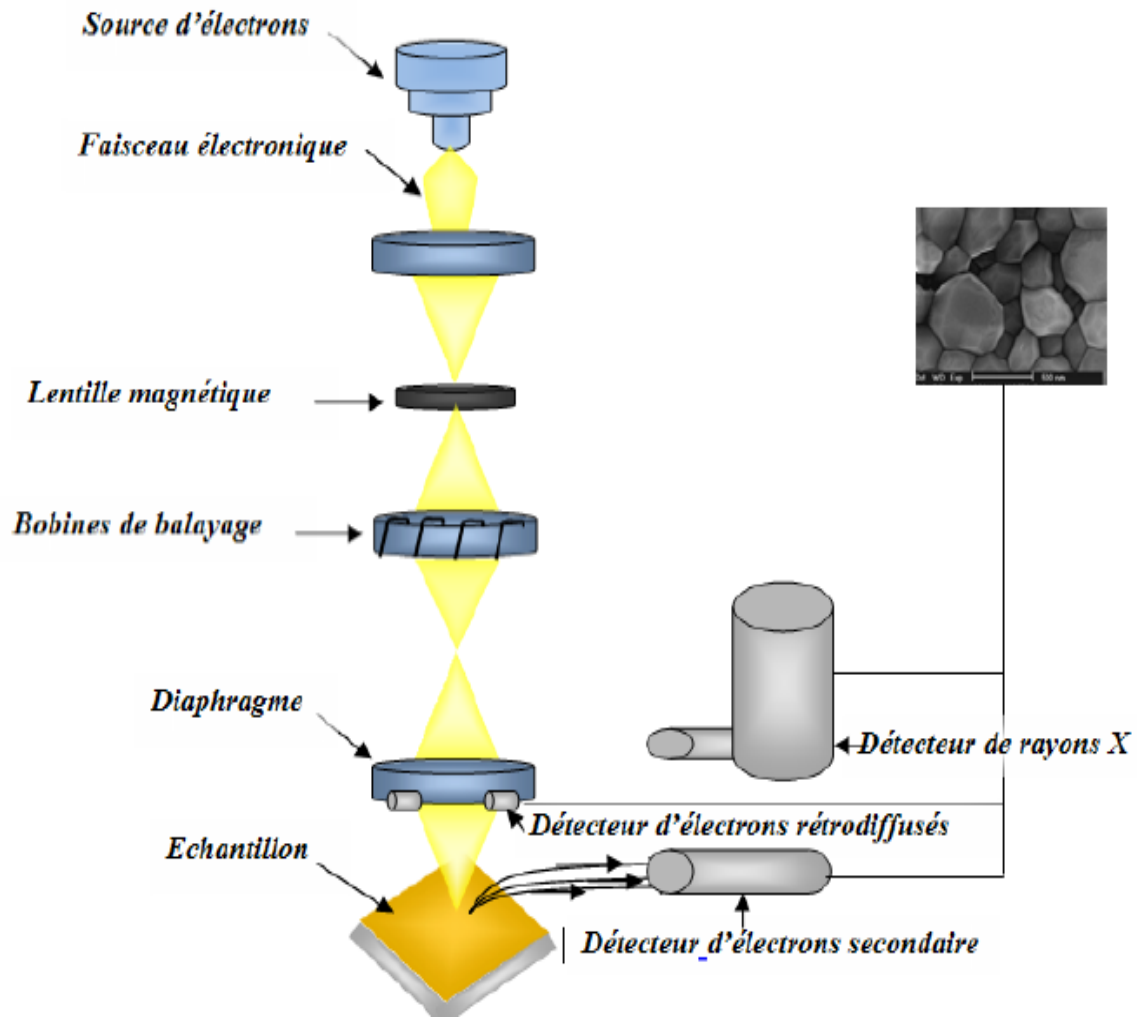
D est le coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )

### 2.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM « Scanning Electron Microscopy ») est une technique qui donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition et l'orientation cristalline [5].

Avec le MEB, le faisceau électronique est focalisé sur la surface de l'échantillon qu'il balaye dans une zone prédéfinie, de façon à mesurer en chaque point de la zone d'intérêt les signaux pertinents. Trois détecteurs permettent de capter ces signaux suivant l'information souhaitée : un détecteur pour les électrons secondaires (SE) pour l'image de la surface et la topographie, un autre pour les électrons rétrodiffusés (BSE) pour la composition chimique et un écran phosphore pour enregistrer, via la camera associée, les diagrammes de Kikuchi. Lors de l'analyse, un faisceau d'électrons vient bombarder l'échantillon et les électrons sont éjectés. Les lacunes électroniques résultantes sont remplies par des électrons d'un état supérieur, et un rayonnement électromagnétique est émis pour équilibrer la différence d'énergie entre les états des deux électrons. Les électrons secondaires de basse énergie sont accélérés vers un détecteur d'électrons qui mesure un signal électrique. Plusieurs facteurs influencent l'intensité

de ce signal dont la topographie de l'échantillon au point d'impact ainsi que la nature de l'échantillon qui détermine le rendement en électrons secondaires. Une cartographie de la zone étudiée peut alors être obtenue en balayant le faisceau sur la surface de l'échantillon, permettant ainsi de visualiser des éléments de très petite taille, tels que des nanoparticules (NP). Le schéma de la Figure II.2 montre les éléments qui constituent un MEB.



*Figure II.2. Schéma descriptif de la microscopie électronique à balayage*

Dans le cadre de cette étude, les images de microscopie MEB ont été obtenues avec un JEOL JSM-7100F du Service Commun de microscopie de l'Université Rennes 1, centre CMEBA de l'ISCR-CNRS6226.

#### 2.4 Analyse dispersive en énergie (EDS)

La spectroscopie à rayons X dispersive d'énergie (EDS ou EDX) est une technique physicochimique de microanalyse qui peut être couplée avec plusieurs méthodes, dont la

microscopie électronique par balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission (TEM) et la microscopie électronique en transmission par balayage (STEM). Le principe de base de cette technique est le même que celui décrit pour le MEB. Le détecteur de rayons X EDS mesure l'abondance relative des rayons X émis par rapport à leur énergie. Ces rayons X caractéristiques contiennent des informations sur les éléments chimiques présents dans le matériau. Les plus intenses sont les rayons X émis en raison du comblement de la lacune électronique de couches K par les électrons des couches supérieures (rayonnements  $K\alpha$  et  $K\beta$ ) [6]. L'énergie des RX caractéristiques est exclusivement déterminée par les transitions de bande d'énergie et permet ainsi de caractériser spécifiquement chaque matériau.

Dans notre étude, l'EDS est couplé au MEB (modèle JEOL JSM-7100F) l'analyse peut servir à déterminer qualitativement et quantitativement les éléments chimiques présents dans les échantillons et aussi de déterminer la composition élémentaire ponctuelle ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image.

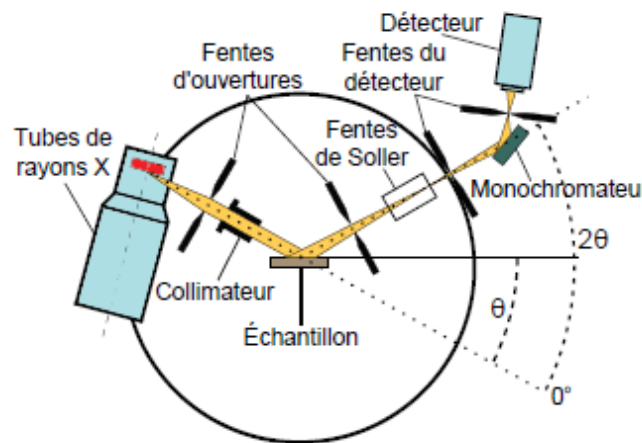
## **2.5 Diffraction des rayons X (XRD)**

La diffraction des rayons X (XRD, « *X-ray diffraction* ») est une technique non destructive, plus couramment utilisée pour déterminer la structure du nanocomposite. Elle permet d'identifier les structures cristallines présentes dans un échantillon et d'identifier les phases présentes, elle donne aussi des informations sur d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain. Les rayons X sont les rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0,01 et 10 Å. Cependant, le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est plus restreint. Il ne peut y avoir de phénomène de diffraction, que lorsque la longueur d'onde du faisceau incident est du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires (distances entre les plans réticulaires de la même famille, définie par les indices de Miller ( $hkl$ ) dans un réseau cristallin) [7]. L'intensité des rayons X détectés (Figure II.3) est tracée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau ce qui permet d'obtenir un diffractogramme. De plus, deux rayons lumineux particuliers interfèrent de manière constructive lorsque la différence de chemin optique est égale à un nombre entier  $n$  de longueur d'onde. Grâce à la loi de Bragg et à une banque de données standard (ICDD) des schémas de diffraction des rayons X, il est possible d'identifier les raies obtenues et de les

relier à la phase cristalline de l'échantillon analysé (orientation et distance inter-planaire). La loi de Bragg relie l'angle de déviation du faisceau à la distance inter planaire et s'écrit [8]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq. 2.3}$$

Où :  $n$  est l'ordre du réseau diffracté,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau diffracté,  $d$  est la distance entre les plans atomiques et  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau des Rayons X.



**Figure II.3.** Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

Afin d'identifier les propriétés structurales de la poudre d'oxyde de cuivre (CuO) synthétisé, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre *Empyrean PANalytical*, avec une radiation monochromatique Cu  $K\alpha$  ( $K\alpha_1$  1.5406,  $K\alpha_2$  - 1.5444) sélectionné à l'aide du dispositif Bragg-Brentano HD (miroir à rayons X multicouches plats) de *PANalytical*, de l'ENSCR.

### 3. Conditions expérimentales

#### 3.1 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont résumés dans le Tableau II.1

Tableau II.1. Liste des produits chimiques

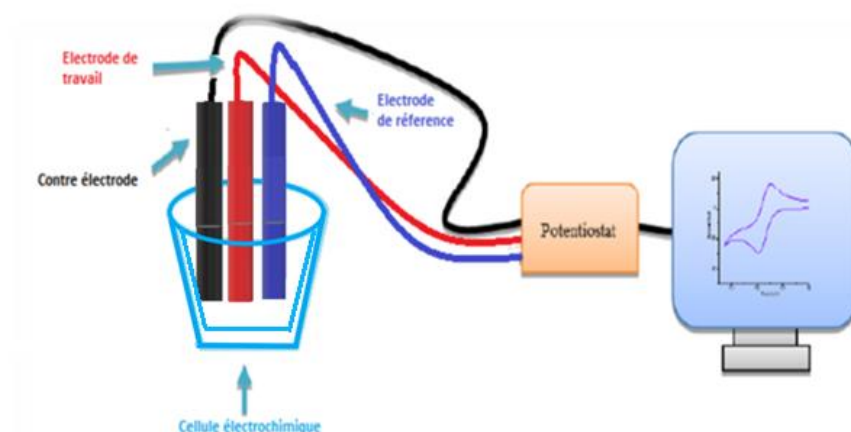
électrolytes et solvants				
Nom	Formule	MW (g mol <sup>-1</sup> )	Pureté	Fournisseurs
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	98 %	Sigma-Aldrich
Chlorure de potassium	KCl	74,55	> 99 %	Supelco
Tampon phosphate	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	268,07 137,99	> 98 %	Fisher Scientific
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,99	98 %	Prolabo
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	99 %	Sigma-Aldrich
Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	58,08	> 95 %	Sigma-Aldrich
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	63,01	> 99 %	Sigma-Aldrich
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,01	30 %	Sigma-Aldrich
Acide phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98,00	85 %	Sigma-Aldrich
Pesticides				
Isoproturon	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	206,3	99,9 %	Sigma-Aldrich
Linuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	249,09	> 99 %	Sigma-Aldrich
Propazine	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	229,71	> 99 %	Sigma-Aldrich
Tetrazine	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	234,26	> 99 %	Sigma-Aldrich
Metazachlore	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O	277,75	> 99 %	Sigma-Aldrich
Chlordecone	C <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> O	490,64	> 99 %	Sigma-Aldrich
Atrazine	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	215,68	98 %	Supelco
glyphosate	(HO) <sub>2</sub> P(O)CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	269,07	98 %	Supelco
Produits pharmaceutiques				
Diclofenac	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NNaO <sub>2</sub>	318,13	99,9 %	Sigma-Aldrich
17- $\alpha$ -éthinyloestradiol	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	296,40	99,9 %	Sigma-Aldrich
Sulfamethazine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	278,33	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Amoxicilline	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	365,40	98 %	Sigma-Aldrich
Métronidazole	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	171,15	≥ 98 %	Supelco

<b>Danofloxacin</b>	$C_{19}H_{20}FN_3O_3$	357,38	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich
<b>Ampiciline</b>	$C_{16}H_{19}N_3O_4S$	371,39	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich
<b>Ketoprofène</b>	$C_{16}H_{14}O_3$	254,28	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich
<b>Autres produits chimiques</b>				
<b>Glucose</b>	$C_6H_{12}O_6$	180,16	$> 99 \%$	Sigma-Aldrich
<b>Fructose</b>	$C_6H_{12}O_6$	180,16	$> 99 \%$	Sigma-Aldrich
<b>Urée</b>	$NH_2CONH_2$	60,06	$> 99 \%$	Sigma-Aldrich
<b>Carbonate d'ammonium</b>	$(NH_4)_2CO_3$	96,09	99 %	Prolabo
<b>Sulfate de cuivre pentahydrate</b>	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249,69	$> 99 \%$	Prolabo
<b>Acide ascorbique</b>	$C_6H_8O_6$	176,12	99 %	Sigma-Aldrich
<b>Valine</b>	$(CH_3)_2CHCH(NH_2)CO_2H$	117,15	98 %	Sigma-Aldrich
<b>Acide oxalique</b>	$HO_2CCO_2H$	90,03	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich
<b>Caffeine</b>	$C_8H_{10}N_4O_2$	194,19	99 %	Sigma-Aldrich
<b>Sulfate de sodium</b>	$Na_2SO_4$	142,04	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich
<b>Acide urique</b>	$C_5H_4N_4O_3$	168,11	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich
<b>Citrate de sodium dihydraté</b>	$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	294,10	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich
<b>Créatinine</b>	$C_4H_7N_3O$	113,12	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich
<b>Chlorure de sodium</b>	$NaCl$	58,44	$\geq 99,5 \%$	Sigma-Aldrich
<b>Chlorure de calcium</b>	$CaCl_2$	110,98	$\geq 96 \%$	Sigma-Aldrich
<b>Chlorure d'ammonium</b>	$NH_4Cl$	53,49	$\geq 99,5 \%$	Sigma-Aldrich
<b>di-potassium oxalate monohydrate</b>	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	166,22	98 %	Supelco
<b>sulfate de magnésium heptahydrate</b>	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	166,22	98 %	Supelco
<b>dihydrogénophosphate de sodium</b>	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	119,98	$\geq 99,9 \%$	Supelco
<b>Hydrogénophosphate disodique dihydraté</b>	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	177,99	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich



### 3.2 Électrodes et appareils électrochimiques

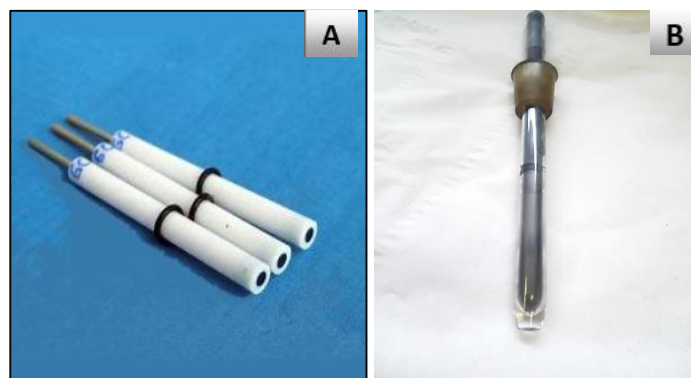
Les mesures électrochimiques réalisées au cours de ces travaux font appel à un montage potentiostatique à trois électrodes : une électrode de travail (CPE), une électrode de référence (RE) et une contre électrode (ou électrode auxiliaire). Le schéma du montage électrochimique est présenté sur la Figure II.4.



*Figure II.4 Schéma du montage électrochimique*

#### 3.2.1 Électrode de travail (CPE)

Dans une configuration électrochimique, la réaction d'intérêt a lieu à l'électrode de travail où le transfert d'électron dû à la réaction se déroulera à sa surface à un potentiel contrôlé. Les électrodes de travail utilisées dans ces travaux étaient du type à pâte de carbone modifiée par des nanomatériaux. Deux types d'électrodes ont été utilisés, une électrode classique dont le diamètre de la cavité est  $\leq$  à 2mm (Figure II.5-A) et une microélectrode à cavité dans le diamètre de la cavité égale à 50  $\mu$ m avec une profondeur de 32 $\mu$ m (Figure II.5-B). Les détails de préparation des électrodes seront exposés dans la partie protocole. (4.3 Préparations des électrodes (CPE)).

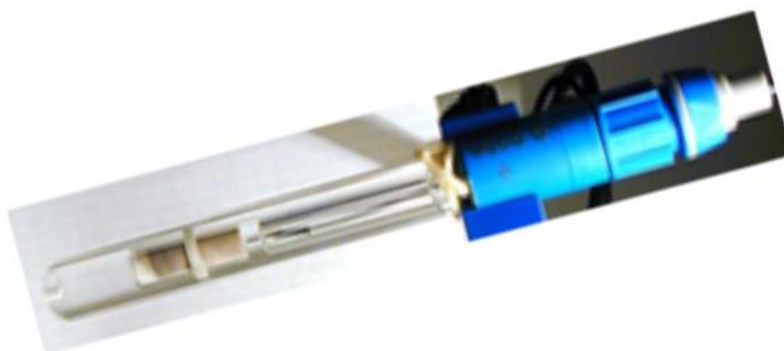


**Figure II.5.** Électrodes de travail avec un diamètre de cavité  $\leq$  à 2mm (A) et égale à 50  $\mu$ m (B)

### 3.2.2 Électrode de référence (RE)

L'électrode de référence (RE) est une électrode ayant un potentiel connu et fixe. En effet, cette électrode de référence est isolée dans un environnement ionique saturé afin qu'elle conserve toujours le même potentiel. De plus, le potentiel de l'électrode de travail est déduit par rapport à cette référence, et un rétrocontrôle est assuré par le potentiostat qui permet de régler les variations de potentiel pendant l'analyse [9]. L'électrode de référence est utilisée pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail en mesurant la tension entre ces deux électrodes.

Dans cette étude, tous les potentiels électrochimiques ont été mesurés par rapport à une électrode Ag/AgCl (3 M KCl) (Figure II.6) de chez Radiometer Analytical ( $E_{\text{réf}} = 0,21$  V/ENH à 25°C). Son potentiel est fixé par l'équilibre redox entre l'argent métallique (Ag) et le précipité de chlorure d'argent (AgCl) en présence d'ions chlorure concentrés.



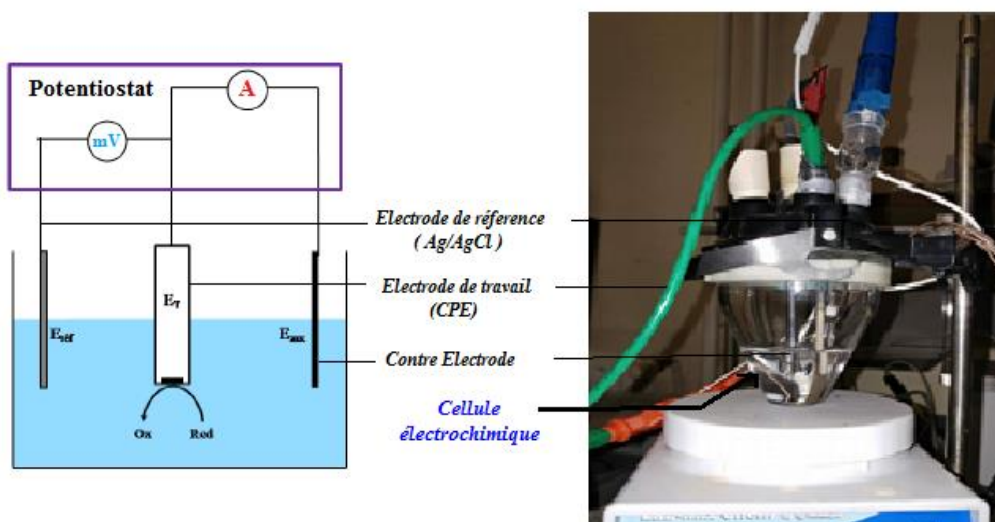
**Figure II. 6.** Électrode de référence Ag/AgCl

### 3.2.3 Contre-Electrode

La contre-électrode est également connue sous le nom d'électrode auxiliaire. Elle permet de conserver le potentiel de la référence fixe et de fermer le circuit électrique, cette électrode est constituée dans notre cas d'un simple fil de platine.

### 3.2.4 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est une cellule en verre (50 mL) étanche à double paroi, qui permet de maintenir la température de la solution électrolytique à la valeur désirée. Lorsque cela est nécessaire, sa géométrie permet de faire des montages à 3 électrodes. La solution électrolytique est parcourue par un flux d'azote afin d'éliminer l'oxygène dissous et de maintenir une atmosphère anaérobie. Un schéma ainsi qu'une photographie du montage et de la cellule électrochimique utilisés pour effectuer les mesures électrochimiques sont présentés sur la Figure II.7. Afin d'éviter les perturbations électromagnétiques sur les courants enregistrés, la cellule électrochimique est placée dans une cage de faraday reliée à la terre.



**Figure II.7.** Schéma (à gauche) et photographie (à droite) du montage électrochimique avec la cellule à trois compartiments et les trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence (Ag/AgCl) et contre-électrode.

### 3.2.5 Potentiostat

Tous les tests électrochimiques ont été effectués à une température ambiante à l'aide d'un potentiostat/galvanostat PGSTAT 204Metrohm (Figure II.8) et pilotés par un ordinateur utilisant le logiciel NOVA 2.1.



*Figure II.8. Image PGSTAT 204Metrohm*

## 4. Techniques expérimentales

### 4.1 Synthèse hydrothermale des nanoparticules CuO

La méthode de synthèse hydrothermale est une méthode qui permet de générer différents nanomatériaux, elle est largement utilisée pour ses avantages suivants [10- 12].

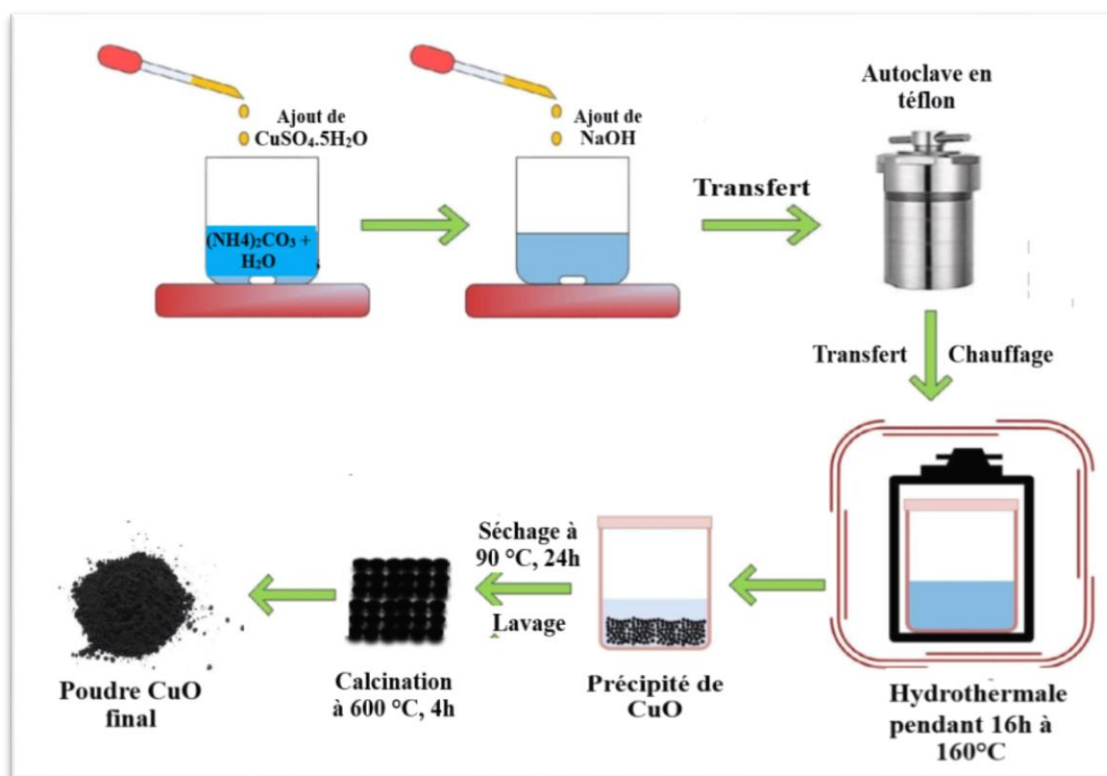
- (i) La méthode est simple.
- (ii) De nombreux sels inorganiques peuvent être solubles dans l'eau.
- (iii) La forte polarité de l'eau peut être favorable à la croissance orientée des nanocristaux.
- (iv) L'eau est peu coûteuse, non toxique, et écologique. Contrairement aux autres solvants organiques.

La synthèse hydrothermale de nanoparticules de CuO est généralement basée sur deux étapes. Premièrement, les particules d'hydroxyde cuivrique  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$  sont formées par la réaction d'un précurseur de sel cuivrique avec une solution basique, comme l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'hydroxyde d'ammonium. Les particules de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  sont ensuite déshydratées thermiquement sous pression dans un autoclave à température fixe pour obtenir les nanoparticules de CuO finales. Les paramètres expérimentaux tels que la concentration cuivrique, le pH, le temps et la température de croissance déterminent la dimension, la taille et la qualité des nanoparticules de CuO obtenues. Neupane et al. [13], ont montrés qu'au cours du processus hydrothermal, la température et la pression à l'intérieur de l'autoclave jouent un rôle essentiel sur la morphologie et la phase de nanoparticules de CuO.

Les nanoparticules de CuO utilisées dans cette étude ont été synthétisées par la méthode hydrothermale [14]. Le temps de préparation dure environ quatre jours. Une solution de

$\text{CuSO}_4$  (10 ml de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de concentration 1M) fraîchement préparée a été rajoutée goutte à goutte à une solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (5ml de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  de concentration 1M) avec 35 ml d'eau dé-ionisée sous agitation constante. Ensuite, une solution aqueuse de NaOH 1M a été ajoutée goutte à goutte au mélange précédent pour former un précipité blanc à pH=11. Après 30 minutes d'agitation magnétique, le mélange a été transféré dans un autoclave en acier inoxydable revêtu de téflon de capacité de 45ml pendant 16h à  $160^\circ\text{C}$ . Les nanoparticules obtenues ont été lavées puis séchées à  $90^\circ\text{C}$  pendant 24h, ensuite la poudre obtenue a été calcinée à  $600^\circ\text{C}$  pendant 4h.

La Figure II.9 illustre le schématique de la synthèse hydrothermale des nanostructures de CuO.



*Figure II.9. Schématique de la synthèse hydrothermale des nanostructures de CuO*

#### 4.2 Préparation des solutions

Les solutions  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M et KCl 1M ont été préparées dans l'eau ultra-pure. Des solutions mères de pesticides et de produits pharmaceutiques de concentration 0,1M ont été préparées dans des fioles jaugées dans l'éthanol (car ces composés sont modérément solubles dans l'eau), et agitées par un agitateur magnétique pendant 30 minutes pour assurer la dissolution.

Ces dernières sont diluées afin de préparer des solutions filles de concentrations  $10^{-4}$  M et  $10^{-6}$  M, puis conservées dans des flacons bien bouchés à l'obscurité et à 4 °C.

### 4.3 Synthèse de l'urine

L'urine synthétique utilisée dans cette étude a été synthétisée par la méthode rapportée par N. Sarigul et al [15]. Le temps de préparation dure environ deux jours. Le mode opératoire consiste à bien mélanger plusieurs composés dans 100 ml d'eau bidistillée, la liste complète des composés utilisés ainsi que leurs quantités introduites sont mentionnés dans le Tableau II.2. Lorsque les composants sont ajoutés dans l'ordre indiqué (Tableau II.2), la solution est maintenue sous agitation (250–500 tr / min) pendant 24h à une température constante de 37,5 °C. Ensuite le pH de la solution est ajusté autour de  $6,00 \pm 0,08$ . Pour des études sensibles au pH, il est recommandé de préparer l'urine synthétique au moins un jour avant l'étude de recherche souhaitée.

**Tableau II.2.** Composition de l'urine synthétique

	Molarité (mM)	Quantité (g / 100 ml)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11,97	0,1700
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	1,487	0,0250
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O	2,450	0,0720
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	7,791	0,0881
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	249,8	1,5000
KCl	30,95	0,2308
NaCl	30,05	0,1756
CaCl <sub>2</sub>	1,663	0,0185
NH <sub>4</sub> Cl	23,67	0,1266
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	0,1900	0,0035
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	4,389	0,1082
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	18,67	0,2912
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	4,667	0,0831

#### 4.4 Préparation des électrodes

La fabrication de ces capteurs a commencé par la préparation des pâtes qui constituent la matrice d'électrode. Dans cette étude nous avons utilisé deux électrodes de travail ;

- Une électrode classique à cavité (EPC ;  $\varnothing = 2 \text{ mm}$  ; profondeur= 4 mm) pour les deux capteurs développés dans les chapitres III et IV conçus respectivement pour la détection de l'ISO et le DCF.
- Une microélectrode à cavité ( $\mu\text{EPC}$  ;  $\varnothing = 50 \text{ }\mu\text{m}$  ; profondeur= 32  $\mu\text{m}$ ) pour le capteur développé dans le chapitre V conçu pour la détection de l'EE<sub>2</sub>.

Les étapes de la fabrication des trois capteurs à pâte de carbone développés sont résumées ci-dessous:

##### 4.4.1 Préparation des pâtes

Toutes les pâtes sont préparées manuellement comme décrite dans la littérature [16 -18], il consiste à bien mélanger les ingrédients dans un mortier en agate (Figure II.10) avec un pilon jusqu' à l'obtention d'une pâte homogène (pendant 30 min). La durée de préparation joue un rôle primordial puisqu'elle nous permet de reproduire les mêmes mélanges. En effet, il est nécessaire de disposer de pâtes reproductibles vis-à-vis des multiples étapes de préparation.

Les différents composés utilisés pour les différentes pâtes préparées dans ce manuscrit sont :

- Carbone graphite (CG) de taille  $\leq$  à 20  $\mu\text{m}$  (Aldrich), utilisé pour les deux capteurs développés dans le chapitre III et IV.
- Carbone graphite (CG) de taille  $\leq$  à 4  $\mu\text{m}$  (Prographite Shop), utilisé pour le capteur développé dans le chapitre V.
- Nanotubes de carbone (NTC) dans la taille des particules est de  $D \times L$ : 110-170 nm x 5-9  $\mu\text{m}$  (Sigma-Aldrich), utilisé pour le capteur développé dans le chapitre III.
- Oxyde de cuivre (CuO) dans les tailles varient de 100 nm à 1  $\mu\text{m}$  (synthétisé), utilisé pour le capteur développé dans le chapitre III.
- Nanotubes de carbone à parois multiples MWCNT dans la taille des particules est de  $D \times L$ : 110-170 nm x 5-9  $\mu\text{m}$  (Sigma-Aldrich), utilisé pour le capteur développé dans le chapitre IV.
- Noir de carbone (NC) de taille  $\leq$  à 500 nm (Sigma-Aldrich ; 99,95%), utilisé pour le capteur développé dans le chapitre V.

- L'huile de paraffine (Fluka Chemika), utilisée comme liant pour les deux capteurs développés dans le chapitre III et IV.



*Figure II.10. Image d'un mortier en agate*

#### **4.4.2 Remplissage des électrodes**

Avant chaque remplissage, il faut bien nettoyer la cavité avec l'eau, puis avec l'acétone, ensuite bien séchée à l'aide d'un sèche-cheveux. Le schéma sur la Figure II.11 illustre les différentes étapes effectuées pour le remplissage de l'électrode de travail classique.

De plus, pour la microélectrode à cavité il est préférable que la granulométrie du matériau en poudre inséré soit la plus faible possible (un broyage préalable est parfois nécessaire). Afin de vérifier si la cavité est bien remplie, soit on trace un voltampérogramme cyclique ( $E = 0$  à  $1,5$  V) dans un milieu acide  $H_2SO_4$  (0,5 M), ou à l'aide d'un microscope optique.



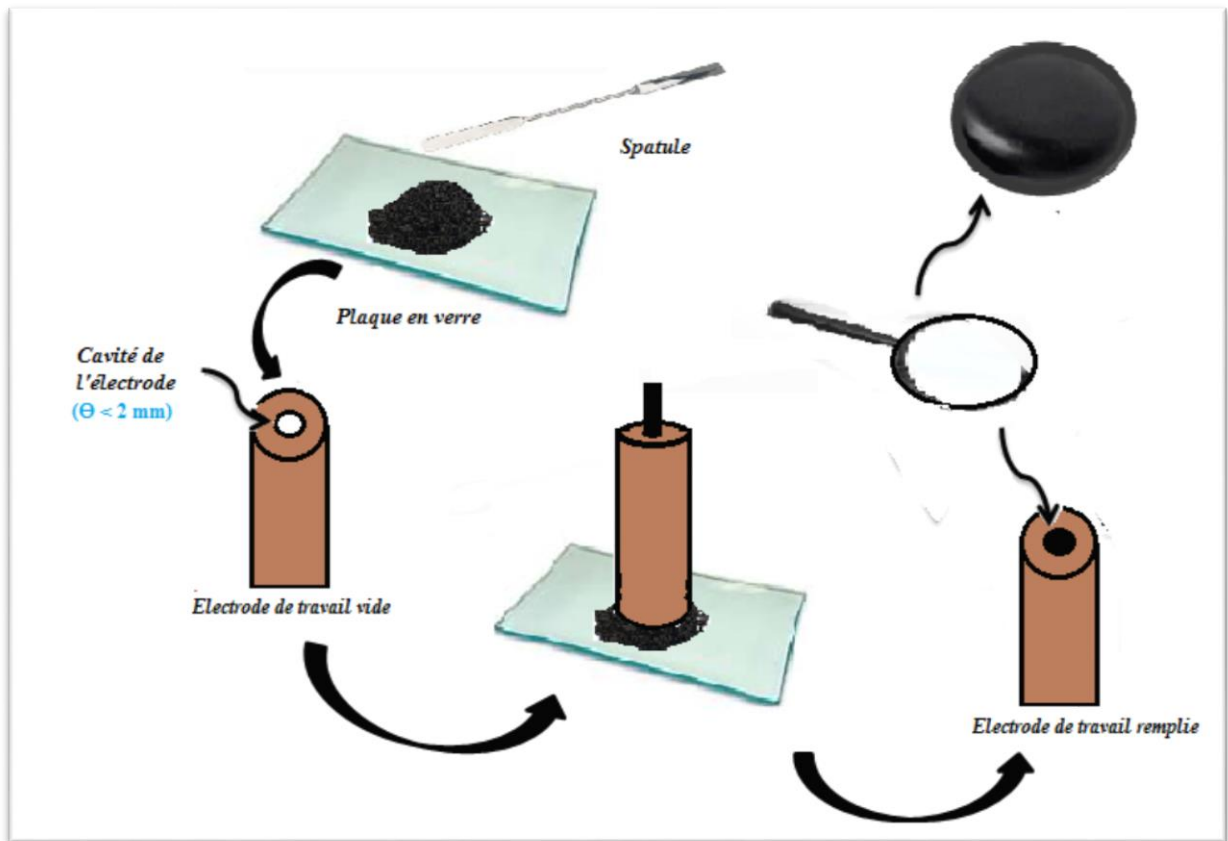


Figure II.11. Schéma représente les différentes étapes effectuées pour le remplissage de l'électrode classique

#### 4.4.3 Nettoyage de la microcavité

Le nettoyage de la microélectrode à cavité peut se faire dans un bain ultrasons en immergeant la MEC pendant 5 minutes successivement dans les solutions suivantes :

- Une solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  ; 2M) ;
- puis, dans une solution de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$  ; 10%) ;
- et finalement, dans l'eau ultra-pure.

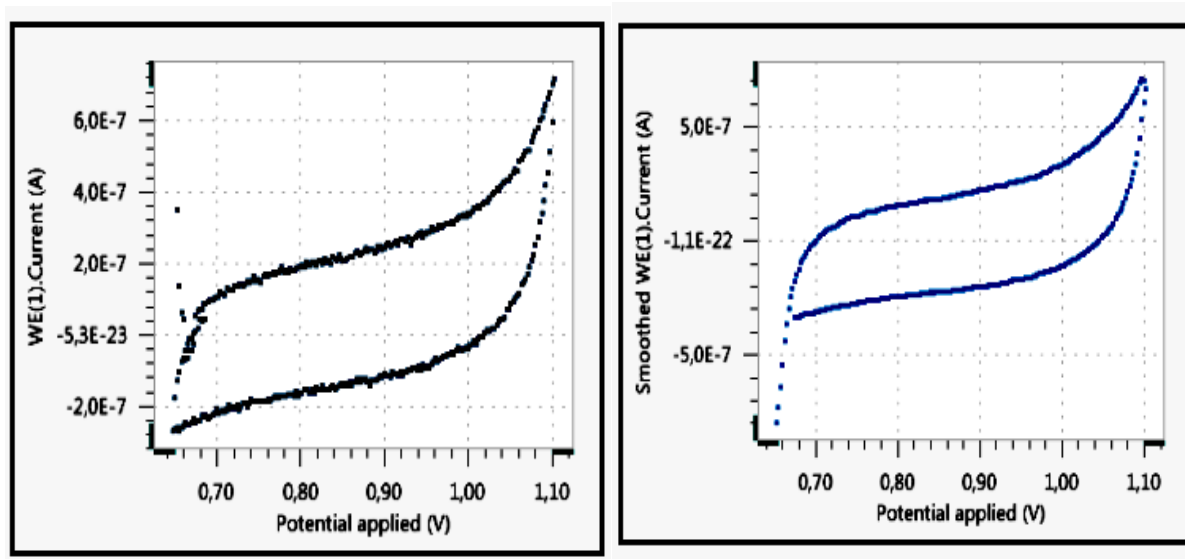
Ensuite un contrôle est effectué afin de vérifier si la cavité est bien débarrassée des grains du matériau. Pour cela, on trace un voltampérogramme de l'électrode vide dans un milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 M) et on le compare avec le voltampérogramme typique d'une électrode de platine dans ce milieu. En cas de non-compatibilité des deux voltampérogrammes, un nettoyage supplémentaire sera requis.

#### 4.4 Électrolytes support

Afin de minimiser le courant capacitif, les solutions utilisées lors de la réaction électrochimique doivent être ironiquement conductrices de sorte qu'un excès de charge ne s'accumule pas au niveau des électrodes. L'eau pure n'est pas suffisamment conductrice et les analytes sont souvent à des concentrations trop faibles. La solution est donc habituellement conductrice grâce à l'addition d'ions en solution qui n'affectent pas la mesure (appelés électrolytes). La concentration de l'électrolyte est généralement supérieure à celle de l'analyte, une concentration élevée de l'électrolyte permet également de maintenir une force ionique élevée et constante malgré de petites variations de concentration en analyte lors de la réaction électrochimique. Par ailleurs un électrolyte concentré permet de s'affranchir du phénomène de migration de l'analyte due à la polarisation des électrodes (assuré par l'électrolyte). Il est important de choisir un électrolyte qui n'interfère pas avec la mesure. Dans notre cas, nous avons fait les mesures avec trois électrolytes: le premier est composé d'une solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M de (pH = 1) désigné pour le premier capteur (GC-CNT-CuO)-CPE conçu pour l'analyse de l'ISO, le deuxième est constitué d'un mélange d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M et de KCl 0.25 M (pH = 1) utilisé pour le capteur (CG-MWCNT)-CPE développé pour l'analyse de DCF et le troisième est constitué d'un tampon phosphate 0,01 M (pH=7,4) utilisé pour le capteur (CG-NC)- $\mu$ CPE développé pour l'analyse de l'EE<sub>2</sub>.

#### 4.5 Conditionnement électrochimique

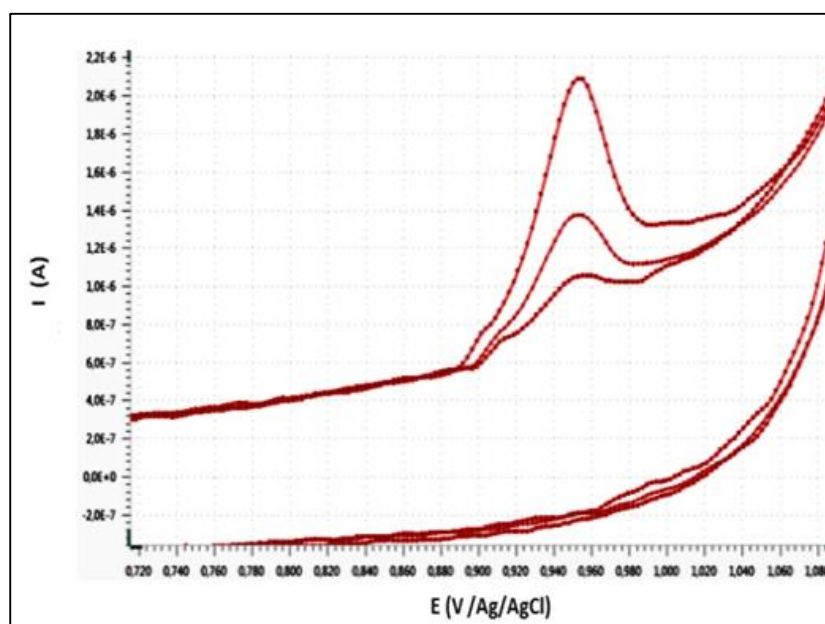
Le conditionnement électrochimique est réalisé par voltampérométrie cyclique (5 cycles de balayage de potentiels entre 0,0 V/ECS et 1.7 V/ECS) dans 20 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,5 M. Cette procédure a pour but de stabiliser le courant, d'éliminer le courant résiduel et de réduire le courant capacitif des CPEs. La figure II.12 montre les voltampérogrammes des traces des résiduels obtenus avant (A) et après (B) activation de la surface d'électrode à pâte de carbone. On voit bien que le courant est plus stable avec l'électrode activée.



*Figure II.12. Voltampérogrammes des résiduels obtenus avant (A) et après (B) activation de la surface d'électrode à pâte de carbone modifié*

#### 4.6 Préconcentration sous agitation lors de la détection des polluants étudiés

Dans le cas de notre étude, avant de passer à la détection électrochimique de l'analyte, on commence d'abord par une étape primordiale, qui consiste à faire une préconcentration de l'analyte étudié à la surface de la matrice d'électrode en l'adsorbant sur celle-ci. En effet, lors de l'analyse des polluants (ISO, DCF, EE<sub>2</sub>) avec les électrodes à pâtes de carbone modifiées, une décroissance de l'intensité du pic mesuré en voltampérométrie cyclique a été observée au cours de balayage multi-cycliques (Figure II.13). En effet, nous avons montré que l'oxydation électrochimique de ces composés sur la surface de l'électrode est limitée par l'adsorption. Afin de régénérer la surface de l'électrode, il suffit d'agiter la solution. Effectivement après un certain temps d'agitation, il a été possible d'obtenir le même courant de pic qu'initialement. Cette réaction sous agitation permet de désorber les produits formés de la réaction d'oxydation de ces composés, mais également d'accumuler les analytes sur la surface de CPEs, cela conduit à une amélioration de la sensibilité électrochimique de capteur puisqu'elle augmente la quantité de l'analyte à la surface de l'électrode. Le temps d'accumulation sous agitation doit permettre d'être au plus proche de l'équilibre d'adsorption à la surface de l'électrode pour garantir une réponse optimale et constante. Cette étape d'agitation est assurée par un agitateur magnétique (Figure II.14) de marque Lab-MIX Chem By Heidolph, Fischer Scientifique.



**Figure II.13.** Voltampérogramme obtenu pour 3 cycles avec l'électrode de pâte de carbone modifié dans  $H_2SO_4$  (0, 5 M) en présence de  $8 \cdot 10^{-7}$  M de l'ISO,  $v=10 \text{ mV s}^{-1}$



**Figure II.14.** Image de l'agitateur magnétique

#### 4.7 Préparation des échantillons réels

La validation d'une méthode d'analyse est une étape cruciale pour tout nouveau système de mesure en développement. Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'étude des différents capteurs développés dans des échantillons d'eaux : eau du robinet (Eaux du bassin rennais ), une eau du lac locale (étang Dezedeul à Cesson-Sevigne, Bretagne France) et des échantillons d'eaux usées prélevées le 16/04/2020 en sortie d'une station d'épuration de traitement biologique (STEP) suivi soit d'un procédé membranaire (ESTEP-M) ou soit d'un procédé de décantation (ESTEP-D)). De plus le dernier capteur développé (Chapitre V) a fait

l'objet d'une validation dans un échantillon urinaire synthétique. Les différents échantillons ont été filtrés à l'aide d'un filtre à seringue (0,45 µm, 0,33 µm) et enrichis de centaines de nanomoles de concentration de polluant étudié, puis stockés dans l'obscurité en chambre froide à 4 °C. Les mesures de concentration de polluant ont été obtenues par la méthode des ajouts dosés après acidification dans des conditions d'analyses optimales.

#### 4.8 Méthode des ajouts dosés

La méthode des ajouts dosés, aussi appelée méthode des additions connues, consiste en une méthode de dosage d'une espèce chimique en solution. Elle constitue une alternative à la méthode de la droite d'étalonnage (ou de la gamme d'étalonnage) notamment lorsque sa composition exacte n'est pas connue avec précision. En pratique pour cette méthode, on mesure dans un premier temps le signal analytique sur le milieu de mesure (c'est-à-dire l'échantillon). Puis on ajoute au même milieu une quantité connue de l'analyte qui, après correction de volume, devient une concentration connue. Après cet ajout, on mesure de nouveau le signal analytique en s'assurant bien qu'il est supérieur au signal déjà mesuré dans son domaine de linéarité [19].

La droite de réponse du capteur (dans notre cas on mesure le courant de pic) en fonction de la concentration est représentée sur la figure II.15. Son équation est la suivante :

$$Réponse_{totale} = a \times C_{ajout} + Réponse_x \quad \text{Eq. 2.6}$$

Avec :

$a$  : pente de la droite d'étalonnage

$C_{ajout}$  : Concentration de l'ajout réalisé

$Réponse_{totale}$  : Réponse du capteur

$Réponse_x$  : Réponse du capteur pour la solution inconnue sans ajout

Soit  $C$  tel que :

$$C = C_x + C_{ajout}$$

Sur cette droite, pour le point particulier A, où la réponse du capteur est nulle, la concentration est également nulle :

$$Réponse_{totale} = 0 \quad C = 0$$

Soit :

$$a \times C_{\text{ajout}} + \text{Réponse}_x = 0 \quad \text{et} \quad C_x + C_{\text{ajout}} = 0$$

Soit donc :

$$C_{\text{ajout}} = -\text{Réponse}_x / a \quad \text{et} \quad C_x = -C_{\text{ajout}}$$

Il vient donc :

$$C_x = \text{Réponse}_x / a \quad \text{Eq. 2.7}$$

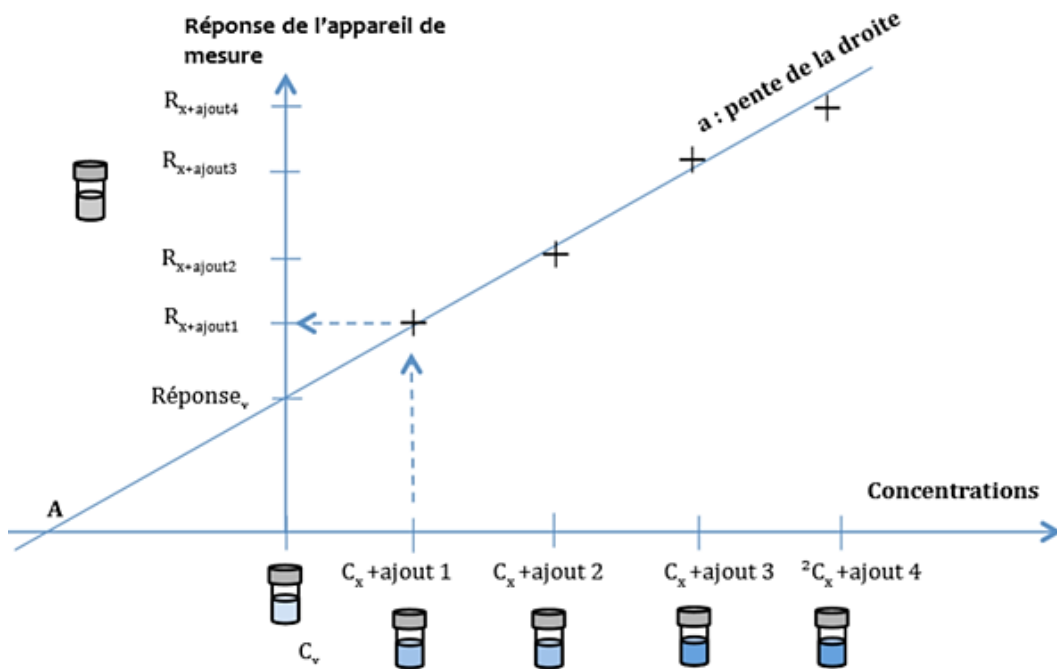


Figure II.15. Représentation graphique de l'étalonnage par ajouts dosés

Cette dernière équation va nous permettre de déterminer la teneur d'un analyte dans un échantillon en tenant compte du taux de récupération (recouvrements) de la procédure d'analyse. Son équation est la suivante [20]:

Avec :

$$\text{Taux de récupération} = Z / X_m \times 100 \quad \text{Eq. 2.8}$$

Z : la concentration trouvée moyenne

X<sub>m</sub> : la concentration de référence

Si les recouvrements obtenus sont significativement différents de la valeur acceptable (80-120 %), il convient de suspecter un effet matrice.

De plus, afin de s'affranchir des erreurs sur les mesures effectuées avec les différents capteurs développés, nous avons calculé les marges d'erreur pour chaque échantillon en utilisant la formule suivante [21]:

$$\text{Marge d'erreur} = Z \times \delta / \sqrt{n} \quad \text{Eq. 2.9}$$

$Z$  : Pour un niveau de confiance de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), il est égale à 1,97

$\sigma$  : écart-type de la population

$n$  : taille de l'échantillon

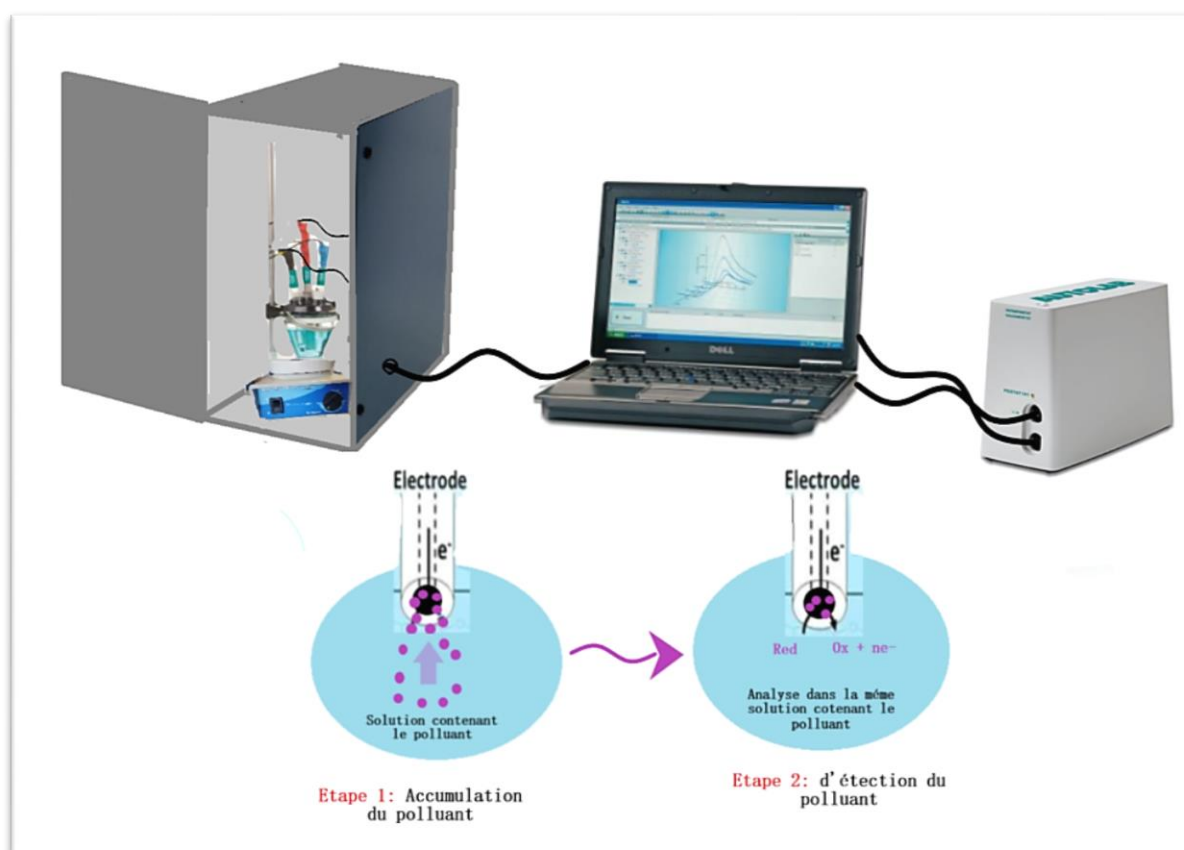
Plus la marge d'erreur est importante, moins les résultats sont fiables et plus la probabilité qu'ils soient écartés de la réalité est importante.

#### 4.9 Principe général de la détection

Le protocole de détection mis au point au laboratoire met en jeu deux étapes; une étape d'accumulation dans la solution à analyser et une étape d'analyse électrochimique. Ces deux étapes sont illustrées dans la Figure II.16.

L'étape d'accumulation met en jeu des processus d'adsorption sur les CPEs, elle consiste à placer les CPEs dans une cellule électrochimique contenant l'électrolyte (solvant + sel conducteur) avec l'analyte. Ce processus se produit jusqu'au moment où un équilibre thermodynamique s'établit, cet état d'équilibre correspond à la saturation des sites d'adsorption pour les conditions expérimentales choisies.

L'étape d'analyse électrochimique consiste ensuite à placer les deux autres électrodes (contre électrode de platine et électrode de référence au calomel saturé) pour détecter et quantifier l'analyte présente dans la solution à analyser. Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cage de Faraday en aluminium pour limiter les perturbations dues aux courants parasites influençant les courbes intensité-potentiel. Les conditions expérimentales (milieu et temps d'accumulation, paramètres des techniques électrochimiques, etc.) sont à déterminer pour chaque capteur développé.



*Figure II.16. Protocole général de détection*

Dans cette étude, les signaux électrochimiques ont été exploités non seulement pour déduire des informations quantitatives sur les teneurs en polluants des solutions analysées, mais aussi pour déterminer les meilleurs paramètres expérimentaux, afin que la conception de capteurs soit la plus performante avec des caractéristiques analytiques très intéressantes.

## 5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents dispositifs expérimentaux qui ont été utilisés durant ce travail. Ensuite, nous avons présenté les protocoles de fabrication et de fonctionnement des capteurs. Dans les chapitres suivants, ces différents dispositifs seront utilisés pour l'optimisation et la validation des différents capteurs développés. Nous allons examiner, pour chaque capteur, l'influence des facteurs suivants sur la sensibilité la reproductibilité de la méthode : la nature de l'électrolyte support, la composition de la matrice d'électrode, le temps d'accumulation, la vitesse de balayage, le pH du milieu, ainsi que l'application des capteurs développés dans des échantillons environnementaux.



## Références

- [1] F. Scholz, « Voltammetric techniques of analysis: the essentials », ChemTexts, vol. 1, p. 17, 2015.
- [2] A. A. Ensafi, M. Gorgabi-Khorzoughi, B. Rezaei, et M. Jafari-Asl, « Electrochemical behavior of polyoxometalates decorated on poly diallyl dimethyl ammonium chloride-MWCNTs: A highly selective electrochemical sensor for determination of guanine and adenine », J. Taiwan Inst. Chem. Eng., vol. 78, p. 56- 64, 2017.
- [3] A. A. Ensafi, E. Khoddami, et B. Rezaei, « Development of a cleanup and electrochemical determination of flutamide using silica thin film pencil graphite electrode functionalized with thiol groups », J. Iran. Chem. Soc., vol. 13, p. 1683- 1690, 2016.
- [4] M. Bogdan, D. Brugger, W. Rosenstiel, et B. Speiser, « Estimation of diffusion coefficients from voltammetric signals by support vector and gaussian process regression », J. Cheminformatics, vol. 6, p. 30, 2014.
- [5] F. Scholz, « Voltammetric techniques of analysis: the essentials », ChemTexts, vol. 1, p. 17, 2015.
- [6] P. Jeanrot et G. Remond, « Application de la microscopie électronique à la minéralogie. II. Microscopie électronique à balayage et microanalyse associée par spectrométrie de rayons X dispersive d'énergie », Bull. Minéralogie, vol. 101, p. 287- 304, 1978.
- [7] D. P. Tunstall, S. Patou, R. S. Liu, et Y. H. Kao, « Size effects in the NMR of SnO<sub>2</sub> powders », Mater. Res. Bull., vol. 34, p. 1513- 1520, 1999.
- [8] O. Abbes, « Study of reactive diffusion between Mn and Ge at the nanoscale for spintronic applications », Theses, Aix Marseille Université, 2013.
- [9] V. V. Pavlishchuk et A. W. Addison, « Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C », Inorganica Chim. Acta, vol. 298, p. 97- 102, 2000.
- [10] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, et K. S. Kim, « Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices », Prog. Mater. Sci., vol. 57, p. 724- 803, 2012.

- [11] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim et H. Yan, « One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications », *Adv. Mater.*, vol. 15, p. 353- 389, 2003.
- [12] Z. Zhuang, Q. Peng, et Y. Li, « Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, p. 5492- 5513, 2011.
- [13] M. P. Neupane, Y. K. Kim, I. S. Park, K. A. Kim, M. H. Lee, et T. S. Bae, « Temperature driven morphological changes of hydrothermally prepared copper oxide nanoparticles », *Surf. Interface Anal.*, vol. 41, p. 259- 263, 2009.
- [14] M. Ben Ali, F. Bouaïfel, B. Sieber, H. Elhouichet, A. Addad, L. Boussekey, M. Férid et R. Boukherroub, « Preparation and characterization of Ni-doped ZnO–SnO<sub>2</sub> nanocomposites: Application in photocatalysis », *Superlattices Microstruct.*, vol. 91, p. 225- 237, 2016.
- [15] N. Sarigul, F. Korkmaz, et İ. Kurultak, « A New Artificial Urine Protocol to Better Imitate Human Urine », *Sci. Rep.*, vol. 9, p. 1, 2019.
- [16] S. Shahmirifard et M. Ghaedi, « A new electrochemical sensor for simultaneous determination of arbutin and vitamin C based on hydroxyapatite-ZnO-Pd nanoparticles modified carbon paste electrode », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 141, p. 111-474, 2019.
- [17] T. S. Sunil Kumar Naik, M. M. Mwaurah, et B. E. Kumara Swamy, « Fabrication of poly (sudan III) modified carbon paste electrode sensor for dopamine: A voltammetric study », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 834, p. 71- 78, 2019.
- [18] Madhusudhana, G. Manasa, A. K. Bhakta, Z. Mekhalif, et R. J. Mascarenhas, « Bismuth-nanoparticles decorated multi-wall-carbon-nanotubes cast-coated on carbon paste electrode; an electrochemical sensor for sensitive determination of Gallic Acid at neutral pH », *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 3, p. 174- 182, 2020.
- [19] E. BERTOZZINI, L. GALLUZZI, A. PENNA, et M. MAGNANI, « Application of the standard addition method for the absolute quantification of neutral lipids in microalgae using Nile red », *Appl. Stand. Addit. Method Absol. Quantif. Neutral Lipids Microalgae Using Nile Red*, vol. 87, p. 17- 23, 2011.
- [20] M. Frey, « Membres de la commission de normalisation », vol. 03, p. 57, 1956.
- [21] S. S. Suanez, A. Dehouck, et P. Stéphan, « Incertitude de la mesure de terrain en géomorphologie littorale. Approche statistique et quantification des marges d'erreur », in

Incertitude et environnement. La fin des certitudes scientifiques, S. d'Écologie Humaine (SEH), Éd. ÉDISUD, p. 127- 139, 2008.

# Chapitre III :

Développement d'une  
électrode de pâte de carbone  
modifiée par des matériaux  
nanostructurés, comme capteur  
pour l'analyse de traces  
d'Isoproturon dans l'eau

## 1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux travaux visant la conception et la réalisation d'un capteur spécifique pour la détection des pesticides en utilisant une électrode à pâte de carbone modifiée. Les pesticides, bien que nécessaires pour protéger les cultures et minimiser les pertes, sont connus pour être des composés très toxiques et leur utilisation est préjudiciable à l'écosystème et à la santé humaine par la pollution qu'ils génèrent. Ainsi, l'isoproturon (ISO) est un herbicide de la famille des urées substituées, largement utilisé en agriculture céréalière pour lutter contre les mauvaises herbes, interdit depuis peu en Europe (2017). C'est un produit toxique, susceptible de nuire à la santé humaine [1]. L'OMS recommande une concentration seuil de  $9 \mu\text{g L}^{-1}$  d'ISO pour la qualité de l'eau [2]. En outre, l'Union européenne a fixé sa concentration maximale autorisée à  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  dans l'eau potable [3]. Les limites maximales de résidus de pesticides autorisées dans l'eau et les aliments sont de plus en plus faibles. Ainsi, des techniques analytiques très performantes sont indispensables pour leur identification et leur quantification. De nombreuses techniques d'analyse des pesticides ont été développées telles que l'électrophorèse capillaire [4, 5], les techniques chromatographiques [6–10] et la chromatographie couplée à la spectroscopie de masse. Ces techniques bien qu'elles soient très sensibles et fiables, nécessitent du personnel qualifié et présentent de gros inconvénients comme le traitement des échantillons comprenant une étape de préconcentration peut se révéler complexe et longue.

Dans ce contexte, les dispositifs de détection électrochimiques sont une alternative prometteuse, offrant de grands potentiels pour une large gamme d'applications analytiques. Ces outils sont très sensibles et fiables, sélectifs, rapides, peu coûteux et conviennent à l'analyse sur site. La plupart des recherches se sont concentrées sur le développement des biocapteurs pour une quantification enzymatique des pesticides [11–13], tandis que les travaux en cours s'orientent beaucoup plus vers la détection directe [14, 15]. De plus, le développement de la nanotechnologie a ouvert la voie à la fabrication de nouveaux matériaux d'électrodes efficaces et peu coûteux [16, 17]. En effet, les capteurs électrochimiques utilisent de plus en plus les nanoparticules en raison de leurs propriétés particulières qui augmentent la surface spécifique des électrodes, accélèrent le transport de masse, permettent éventuellement une catalyse efficace et repoussent les limites de détection [16, 18]. L'utilisation du carbone,

sous ses différentes formes (graphite, nanotubes, graphène, etc.), dans la conception de capteurs électrochimiques et de biocapteurs est très répandue [19–21]. Cela permet d'améliorer leurs propriétés, en particulier leurs sélectivités envers les analytes ciblés. De plus, il est bien documenté que des matériaux contenant des nanocomposites tels que l'oxyde de cuivre (CuO), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>) et autres [22, 23] sont exploités dans la détection des pesticides.

C'est dans cette optique que s'inscrit cette présente étude ayant comme objectif la conception et l'optimisation d'un nouveau capteur électrochimique simple, sensible pour la quantification de l'Isoproturon. Ce capteur est constitué d'une pâte de carbone composée d'un mélange de poudre de graphite, de nanotubes de carbone, de nanoparticules de CuO et d'un liant. La technique de voltampérométrie cyclique a été utilisée pour la caractérisation et l'optimisation des différentes conditions opératoires du capteur développé.

## **2. Résultats et discussions**

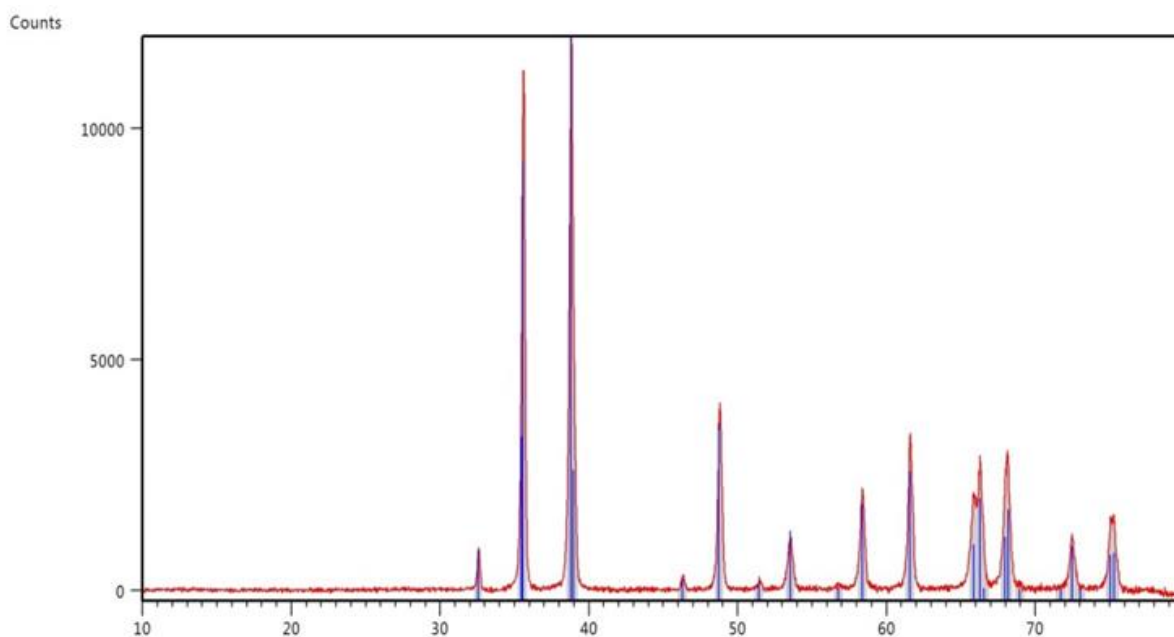
### **2.1 Caractérisations structurales des nanoparticules de CuO, NTC, CG et (CG-NTC-CuO)-CPE**

La caractérisation des nanoparticules utilisées dans ce travail est primordiale, elle nous permet d'obtenir des informations structurales sur le matériau CuO synthétisé. Les nanoparticules de CuO, nanotubes de carbone (NTC), carbone graphite (CG) et le mélange graphite modifié par des nanotubes de carbone et des CuO noté (CG-NTC-CuO)-CP ont été caractérisées à l'aide de différentes techniques : DRX, microscopie électronique à balayage et EDS.

#### **2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)**

Afin d'identifier les propriétés structurales de poudre CuO synthétisée, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X. La Figure III.1 présente le diffractogramme obtenu de l'échantillon CuO étudié. Nous avons observé des pics de diffractions situés à  $2\theta=32,5^\circ$ ,  $35,5^\circ$ ,  $49^\circ$ ,  $53,5^\circ$ ,  $58,8^\circ$ ,  $61,5^\circ$ , pour des balayages d'angles  $2\theta$  compris entre  $0^\circ$  et  $80^\circ$ . Le diffractogramme de l'échantillon CuO obtenu a été comparé au diffractogramme de référence

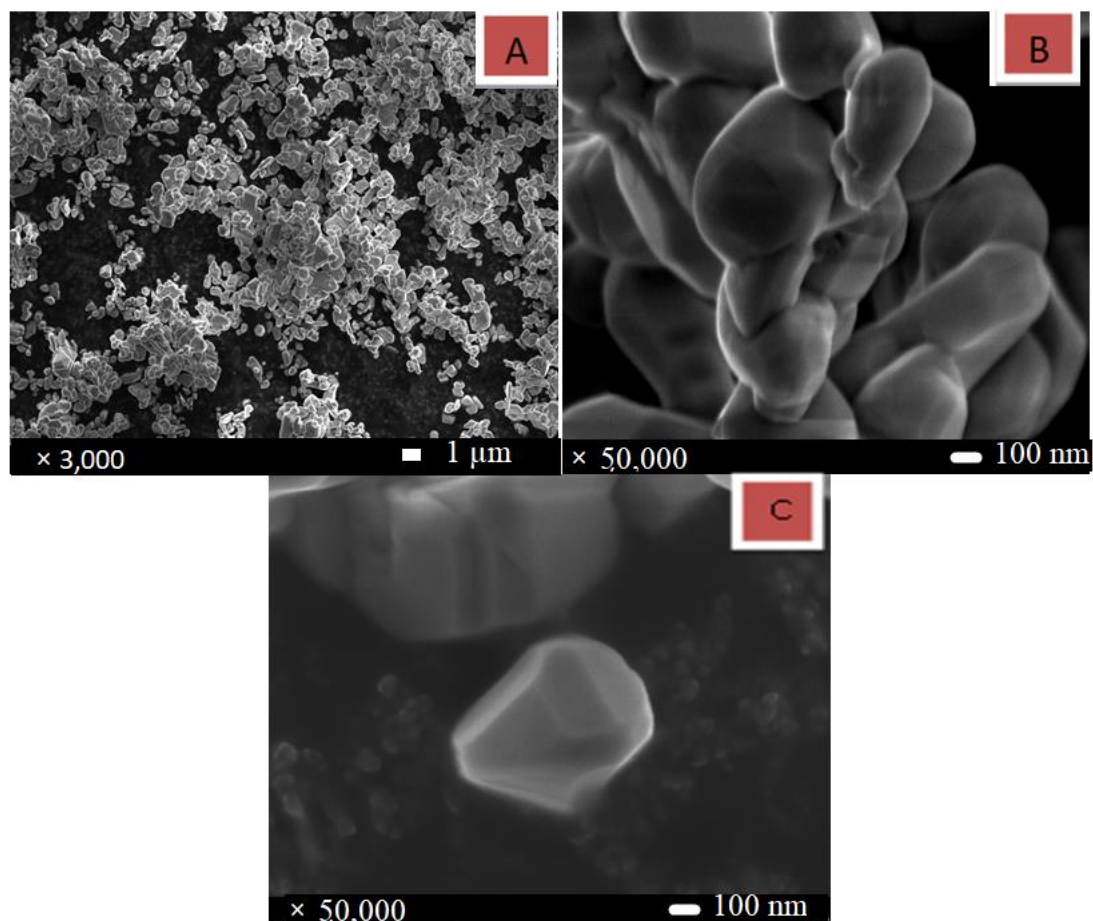
pour les principales phases solides attendues. La superposition des deux diffractogrammes, théorique pour la ténorite (bleu) et obtenu (rouge) pour l'échantillon CuO montre que les raies de diffractions se superposent parfaitement aucun raie de diffraction supplémentaire ni décalage angulaire n'a été observé, ce qui indique clairement la pureté du composé cristallisé.



**Figure III.1.** Spectre DRX de la poudre de CuO synthétisée (rouge) par rapport au modèle théorique de ténorite CuO (bleu)

### 2.1.2 Caractérisation par MEB des CuO nanoparticules

L'étude au microscope électronique à balayage (MEB) des particules CuO synthétisées par la méthode hydrothermale permet de mettre en évidence la sphéricité des particules obtenues (Figure III.2). Les clichés MEB à différents grossissements (x3000 (A) et x50000 (B) et (C)) révèlent des particules qui se présentent sous la forme d'amas grossièrement sphériques, dont les tailles varient de quelques centaines de nanomètres au micromètre.

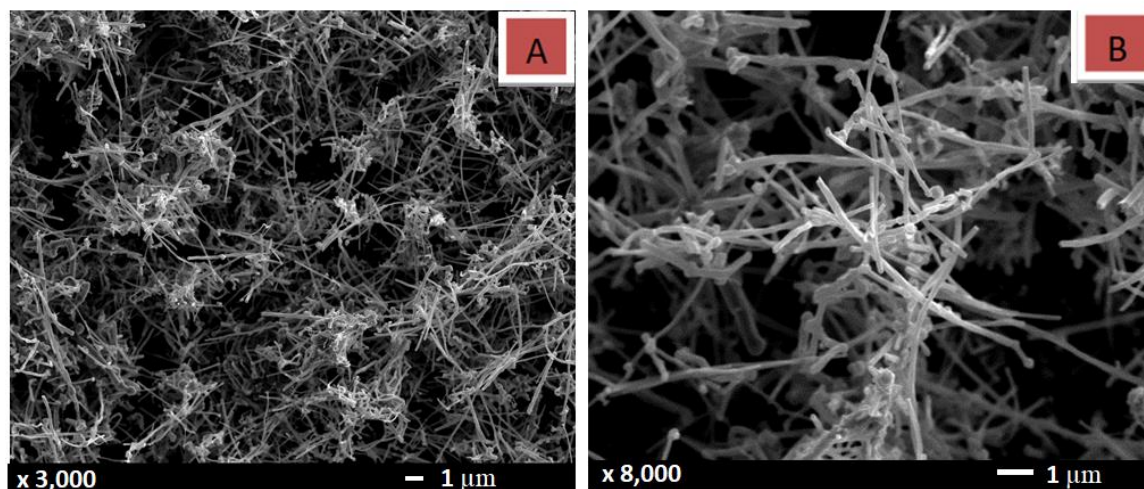


**Figure III.2.** Image MEB des CuO nanoparticules synthétisées à un grossissement de  $\times 3000$  (A) ;  $\times 5000$  (B) et  $\times 50\,000$  (C)

### 2.1.3 Caractérisation par MEB des NTC

Des analyses par microscope électronique à balayage (MEB) ont été aussi menées sur les fils de nanotubes de carbone, cette technique permet d'analyser la structure et d'observer la taille de ces composés. La Figure III.3 présente deux clichés pris à deux grossissements différents ( $\times 3000$  (A) et  $\times 8000$  (B)) qui mettent en évidence le caractère filamenteux des NTC et leur enchevêtrement assez lâche. Le diamètre des nanotubes semble homogène et conforme à la valeur attendue (110 à 170 nm) avec des longueurs avoisinant les 5 µm.



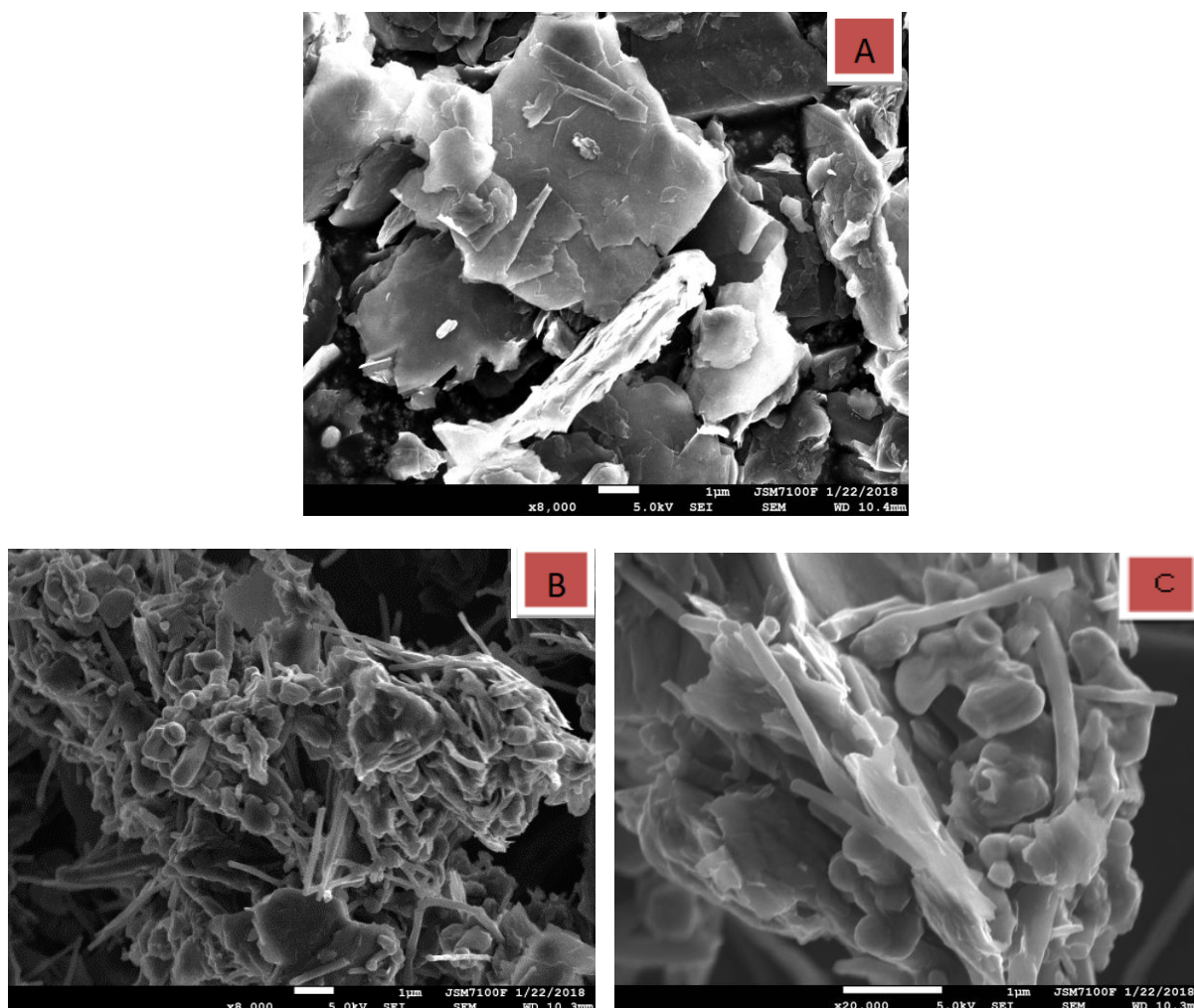


**Figure III.3.** Images obtenues par microscopie électronique à balayage à partir de l'observation de nanotubes de carbone à un grossissement de x3000 (A) et x8000 (B)

#### 2.1.4 Caractérisation par MEB de CG et (CG-NTC-CuO)-CP

La morphologie du CG et du mélange (CG-NTC-CuO) -CP a été étudiée par microscopie électronique à balayage (voir Figure III.4). Dans l'image MEB (A), le carbone graphite apparaît sous forme de feuillets de graphite dispersés de taille inférieure à 4 µm. Pour le (CG-NTC-CuO) -CP, les images MEB (B) et (C) montrent clairement que la pâte est composée d'un mélange de nanoparticules CG, NTC et CuO étroitement liées assurant un contact électrique entre tous les composants de (CG-NTC-CuO) - CP. On peut également voir que ce mélange donne une surface très rugueuse et spongieuse du CP qui pourrait fournir une grande zone de contact pour une interaction ultérieure avec le pesticide analysé. Les NTC apparaissent moins longs dans le mélange, ce qui peut s'expliquer par des cassures lors de la réalisation du mélange.

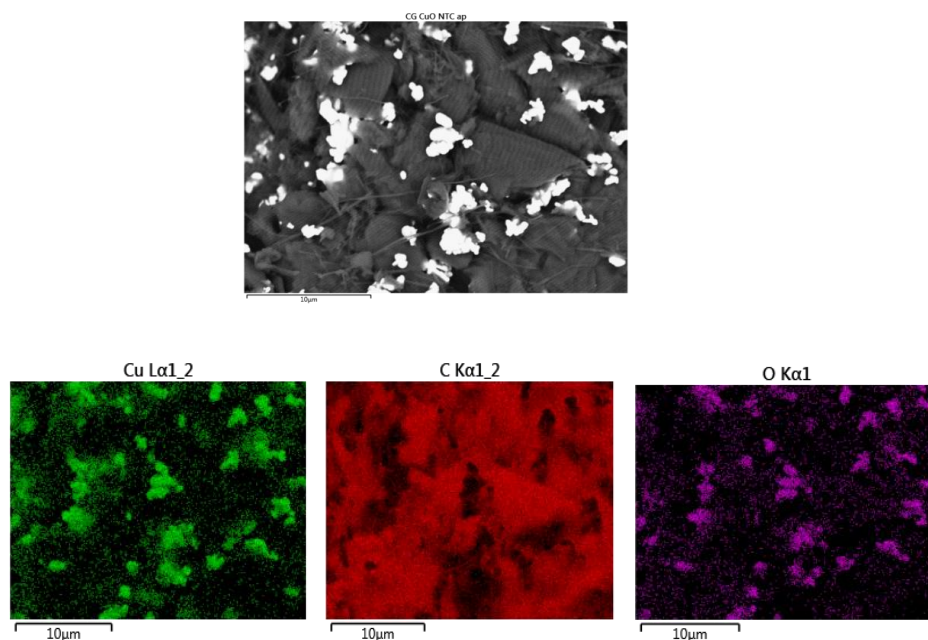
Zheng et al. [24] ont étudié les performances des nano-microsphères CuO mélangées à des nanotubes de carbone (NTC). Ils ont conclu que la composition CuO – NTC améliore d'une manière remarquable les performances électrochimiques du matériau. En effet, la structure sphérique des CuO lorsqu'elle est mélangée avec les fibres des NTC, forme une sorte de réseau 3D qui agit comme un réseau collecteur de courant 3D [25].



**Figure III.4.** Images MEB de CG utilisés pour la préparation des CPE (A) et le mélange des composants (CG-NTC-CuO) –CP (B) et (C)

### 2.1.5 Caractérisation par EDS de (CG-NTC-CuO) –CP

Les résultats de l'analyse qualitative par EDS de la composition (CG-NTC-CuO)-CP sont présentés dans la Figure III.5. Les résultats obtenus indiquent la présence de cuivre au même endroit que l'oxygène, ce qui confirme que l'oxyde de cuivre est bien présent dans le matériau nanostructuré. Il s'y trouve sous forme de petits agrégats (quelques  $\mu\text{M}$ ) de particules de CuO répartis dans tout le matériau. L'analyse quantitative de la composition chimique a montré aussi que pour chaque composé on a obtenu presque le même pourcentage massique utilisé pour la préparation du mélange (CG-NTC-CuO)-CP.



*Figure III.5. Images EDS de la pâte CG-NTC-CuO*

## 2.2 Étude en voltampérométrie cyclique des CPEs

### 2.2.1 Activation et résiduel

Avant d'enregistrer un voltampérogramme clairement défini, qui est caractéristique d'un échantillon donné, un processus d'activation et de nettoyage électrochimique est effectué. Ce processus permet d'éliminer les traces de composés ayant servi à la synthèse des nanoparticules. Il consiste à réaliser une dizaine de cycles voltammétriques à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  dans une solution d'acide sulfurique  $0,5 \text{ M}$ . Ce cyclage permet d'oxyder plus facilement les polluants organiques ou les restes de tensio-actifs adsorbés sur les nanocatalyseurs et qui n'ont pas pu être éliminés par le processus de purification.

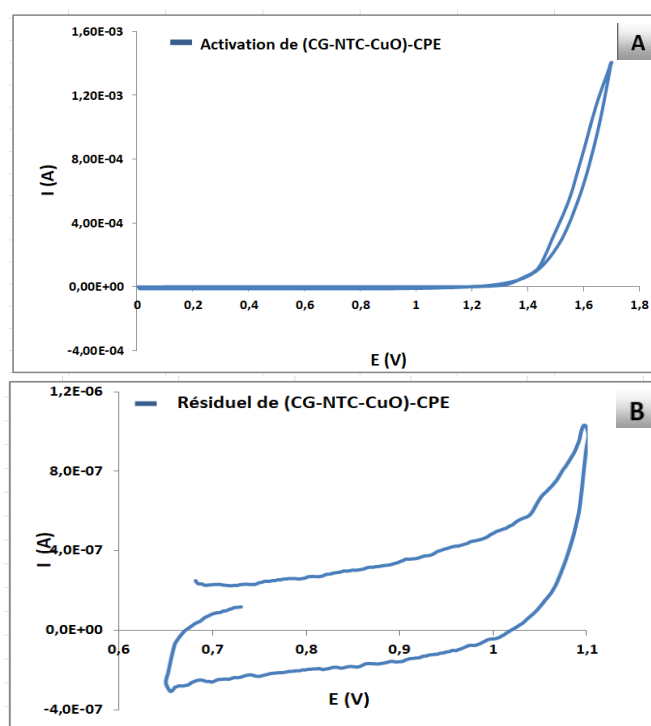
Le tracé du résiduel est indispensable avant chaque ajout de la molécule cible à analyser (Isoproturon). Cette étape permet de vérifier s'il n'y a pas de pics d'oxydation ou de réduction qui peuvent être présents dans l'intervalle de potentiel étudié.

Le Tableau III.1 précise les conditions opératoires utilisés.

**Tableau III.1.** Conditions opératoires de l'activation et de résiduel des électrodes

	Activation	Résiduel
<b>Méthode</b>	Voltampérométrie cyclique	Voltampérométrie cyclique
<b>Électrolyte support</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>
<b>Vitesse de balayage</b>	50 mV s <sup>-1</sup>	10 mV s <sup>-1</sup>
<b>Nombre de scans</b>	10	1
<b>Bornes</b>	0 V à 1,7 V	0,6 V à 1,2 V
<b>Temps d'accumulation</b>	0 min	12 min

Les cycles de potentiel sont maintenus jusqu'à l'obtention de voltampérogrammes reproductibles. La Figure III.6 représente les voltampérogrammes obtenus pour l'activation (A) et pour le résiduel (B) de l'électrode (CG-NTC-CuO)-CPE. D'après le voltampérogramme obtenu pour le résiduel, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'a été observé dans la gamme de potentiel étudié.



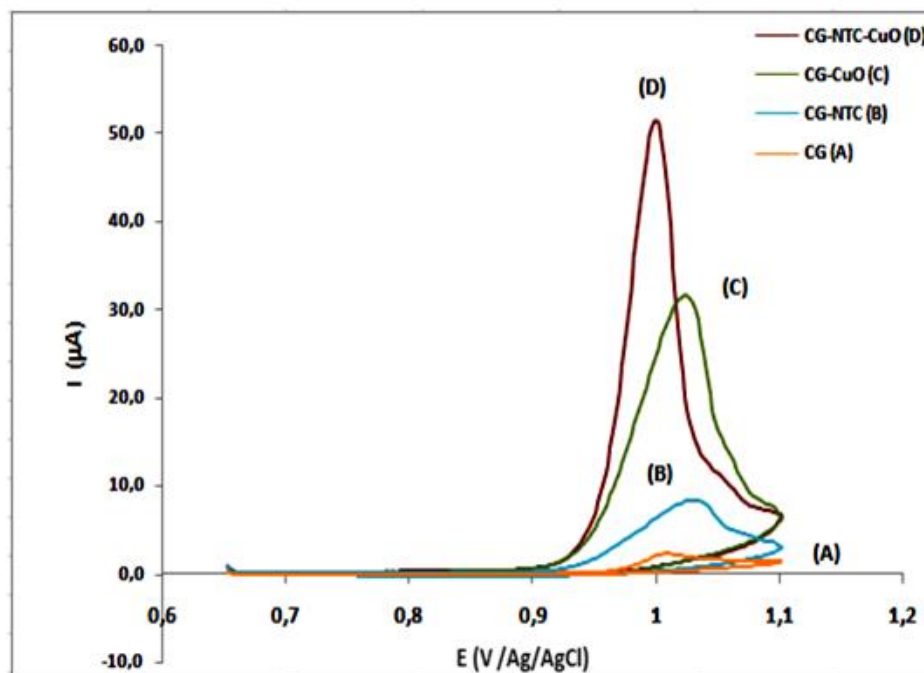
**Figure III.6.** Voltampérogrammes pour l'activation (A) et le résiduel (B) de l'électrode (CG-NTC-CuO)-CPE dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M ;  $\nu=50\text{mV/s}$

### 2.2.2 Effet de la composition de la pâte sur la réponse de l'Isoproturon

Le comportement électrochimique de l'Isoproturon (ISO) sur différentes électrodes à pâte de carbone CPEs a été étudié par CV. Nous proposons de faire quatre essais en fixant la concentration d'ISO ( $10^{-4}$  M) et celle de l'électrolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5M), et de faire varier ensuite la composition des différentes pâtes préparées composées (en % massique) de (i) poudre de graphite (85%) et liant (15%) (CG-PC), (ii) poudre de graphite (60%), liant (15%) et nanotubes de carbone (25%) ((CG-NTC) -CP), (iii) poudre de graphite (60%), liant (15%) et nanoparticules d'oxyde de cuivre (25%) ((CG-CuO) -CP) et (iv) poudre de graphite (60%), liant (15%), nanotubes de carbone (10%) et nanoparticules d'oxyde de cuivre (15%) ((CG-NTC-CuO) -CP).

La Figure III.7 présente la superposition des voltampérogrammes obtenus pour les différentes pâtes testées CG-CPE (courbe A), (CG-NTC) -CPE (courbe B), (CG-CuO) -CPE (courbe C) et (CG-NTC-CuO) -CPE (courbe D) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5M) contenant  $10^{-4}$  M d'ISO avec une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Ceux-ci présentent un pic d'oxydation à environ 1V ; leurs intensités sont variables. La forme de ces pics laisse supposer qu'ils correspondent à l'oxydation de l'Isoproturon adsorbé et non diffusionnel. En comparant les courbes A et C (Figure III.7) nous avons observé une augmentation de l'intensité de courant due à la présence des CuO dans la pâte. De plus, par comparaison des courbes A et B (Figure III.7) on peut observer une augmentation significative du courant d'oxydation due à la présence des NTC dans la pâte. Ceci indique que les NTC améliorent également la réponse de l'électrode (courbe C et D). En effet, les intensités de courant les plus élevées (Tableau III.2) ont été enregistrées avec le mélange (CG-NTC-CuO) -CP contenant des nanoparticules de CuO (courbe D). D'après la littérature, les oxydes métalliques rentrent dans la composition de matériaux d'électrodes, utilisés en particulier dans la détection électrochimique, en raison de leurs caractéristiques très intéressantes et de leurs tailles nanométriques qui améliore la structuration de la matrice d'électrode conduisant à une amélioration de la sensibilité [26].





**Figure III.7.** Voltampérométrie cyclique obtenue avec les électrodes (CG) -CPE (A), (CG-NTC) -CPE (B), (CG-CuO) -CPE (C) et (CG-NTC-CuO) -CPE (D) pour  $10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  d'ISO en solution  $H_2SO_4$  (0,5 mol  $L^{-1}$ ) avec une vitesse de balayage de  $10\text{ mV s}^{-1}$

Cette amélioration de la sensibilité est probablement mise en évidence par l'augmentation de la surface active spécifique de l'électrode. L'incorporation de NTC dans les matrices CP permet d'obtenir de bien meilleures caractéristiques opérationnelles des capteurs en termes de sélectivité, stabilité ou sensibilité [27], conductivité [28] et de surface [29]. Il a été constaté que l'utilisation de NTC peut améliorer la capacité d'adsorption et de reconnaissance des adsorbats à la surface des capteurs [30]. De plus, l'équipe Ko et al. [31] ont montré aussi que les électrodes nanocomposites CuO/NTC possèdent une capacité réversible plus grande, une bonne conductivité électrique et un gain remarquable par rapport aux performances des nanocomposites CuO seuls.

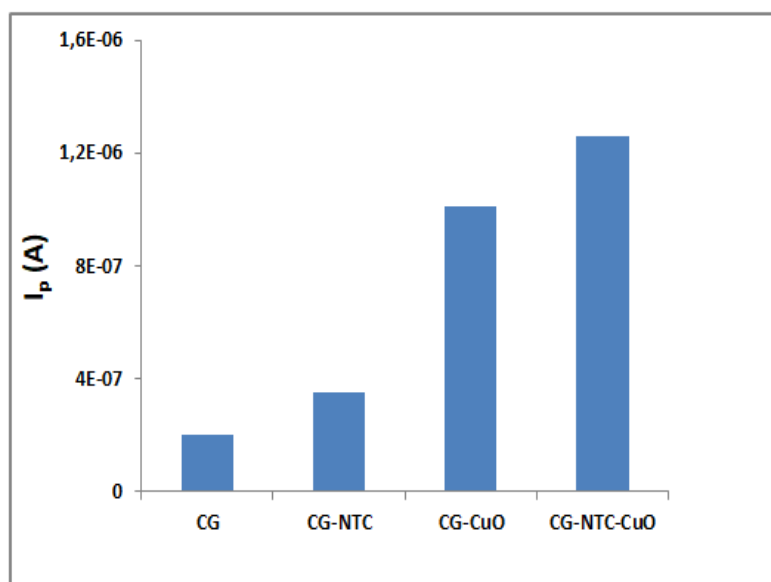
Nous avons ainsi constaté que l'intensité des pics est fortement dépendante de la composition de la pâte appliquée, même en gardant les mêmes conditions opératoires. En utilisant la pâte avec uniquement le carbone graphite le courant est nettement plus faible qu'avec l'incorporation de matériaux nanostructurés comme les nanotubes de carbone et l'oxyde de

cuivre. La meilleure réponse qui correspond à l'intensité de courant la plus grande a été obtenue par (CG-NTC-CuO) -CPE avec un gain d'environ x 22 (en sensibilité par rapport au CG-CPE classique (Tableau III.2))

**Tableau III.2.** Effet de la variation de la composition de la pâte sur *Epa* et *Ipa* dans  $H_2SO_4 0,5M$  et  $10^{-4} M$

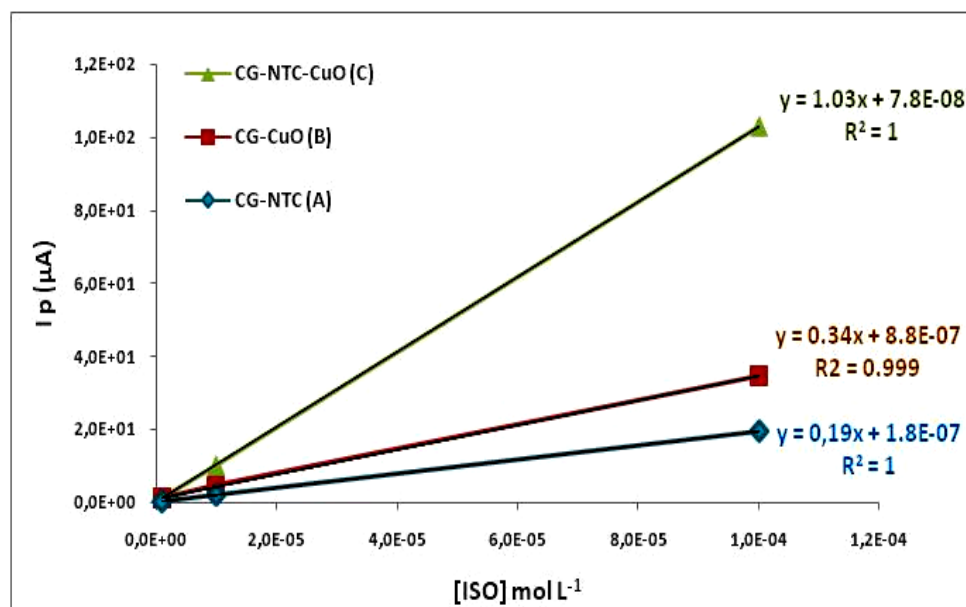
Pâte	CG	CG-NTC	CG-CuO	CG-NTC-Cu
<b>Epa (V/Ag/AgCl)</b>	1,004	1,021	1,016	0,995
<b>Ipa (<math>\mu A</math>)</b>	2,27	8,11	30,8	50,9

Le comportement de ces quatre pâtes a été étudié pour une concentration d'ISO nettement plus faible de  $10^{-6} M$  tout en conservant les mêmes conditions opératoires. La Figure III.8 présente l'évolution de la hauteur des pics en fonction de la composition de la pâte. Pour une concentration de  $10^{-6}M$  en ISO, nous retrouvons la même tendance concernant les intensités des pics d'oxydation de l'ISO (Figure III.7) que celle rencontrée précédemment avec la concentration de  $10^{-4}M$ .



**Figure III.8.** Variation de la hauteur des pics en fonction de la composition de la pâte pour  $[ISO]=10^{-6}M$

Afin de comparer la sensibilité de différentes pâtes (CG-NTC)-CP, (CG-CuO)-CP et (CG-NTC-CuO)-CP et de vérifier la linéarité des courants de pic d'oxydation d'Iso en fonction de sa concentration, nous avons tracé les droites d'étalonnage obtenues pour les différentes pâtes. À partir de l'enregistrement des courbes  $i \sim E$  (CV) dans  $H_2SO_4$  0,5 M, contenant  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  M d'Isoproturon. Les résultats de la Figure III.9 montrent que pour les différentes pâtes, il apparaît que l'intensité du pic d'oxydation de l'ISO est bien proportionnelle à sa concentration en solution dans le domaine  $10^{-6}$  -  $10^{-4}$  M. La pente de la droite est nettement plus importante avec la composition (CG-NTC-CuO)-CP et présente donc une meilleure sensibilité. Ceci confirme l'intérêt d'utiliser une pâte de carbone modifiée par des matériaux nanostructurés pour l'oxydation de l'Isoproturon.



**Figure III.9.** Variation de l'intensité du courant en fonction de la concentration d'ISO ( $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  et  $10^{-4}$  mol  $L^{-1}$ ), pour les différentes électrodes en pâte (CG-NTC) -CPE (A), (CG-CuO) -CPE (B) et (CG-NTC-CuO) -CPE (C) dans une solution de  $H_2SO_4$  (0,5 mol  $L^{-1}$ ) avec une vitesse de balayage de 10 mV  $s^{-1}$

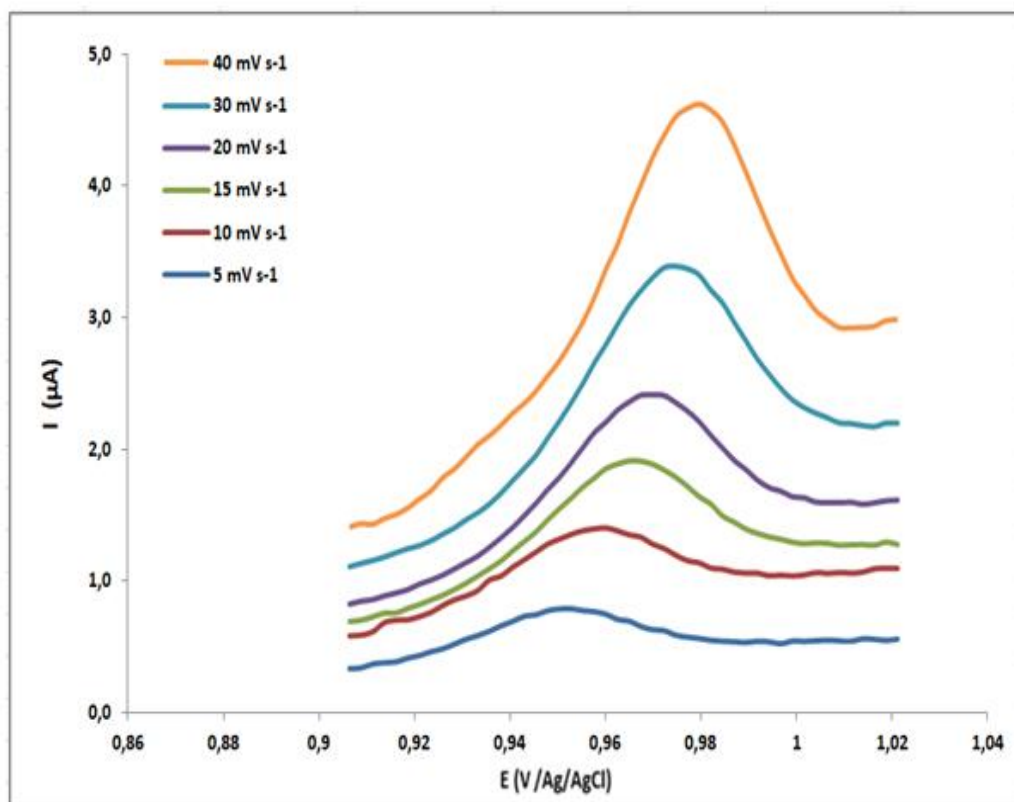
### 2.2.3 Influence de la vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage du potentiel a été étudié. La Figure III.10 regroupe les courbes tracées à partir d'une solution  $H_2SO_4$  0,5M contenant  $5.10^{-7}$  M d'ISO pour différentes vitesses de balayages. Quelle que soit la vitesse 5; 10; 15; 20; 30 ou 40 mVs $^{-1}$ , les voltampérogrammes obtenues gardent la même allure générale. On retrouve toutes les étapes caractéristiques de l'oxydation de l'Isoproturon avec

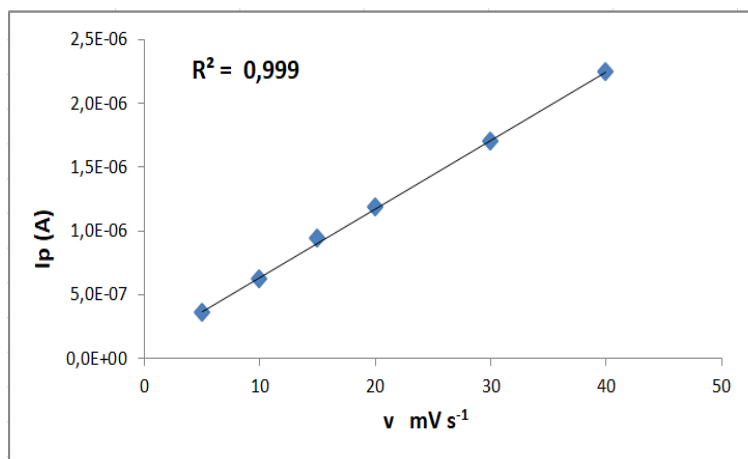


une variation de l'intensité du pic d'oxydation qui intervient toujours au même potentiel ce qui témoigne d'une réaction rapide de transfert d'électron.

La variation des courants des pics anodiques donne une meilleure corrélation en traçant la courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage (Figure III.11).  $I_p = f(v)$  est une droite avec un bon coefficient de corrélation ( $R = 0,999$ ). Pour cette faible concentration, il apparaît donc que le processus d'oxydation de l'ISO à l'électrode n'est pas régi par la diffusion, mais que l'on a plutôt un comportement de type couche mince comme on le rencontre avec des composés adsorbés [27, 32]. On peut conclure donc que la réaction d'oxydation de l'ISO sur l'électrode de CG-NTC-CuO est contrôlée par l'adsorption. Cela suggère une étape d'adsorption de l'ISO avant son oxydation sur l'électrode et c'est ce qui va permettre d'atteindre des niveaux de concentration relativement faibles.



**Figure III.10.** CV pour différentes vitesses de balayage de potentiels à l'électrode (CG-NTC-CuO) -CPE dans  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  pour  $[iso] = 5.10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

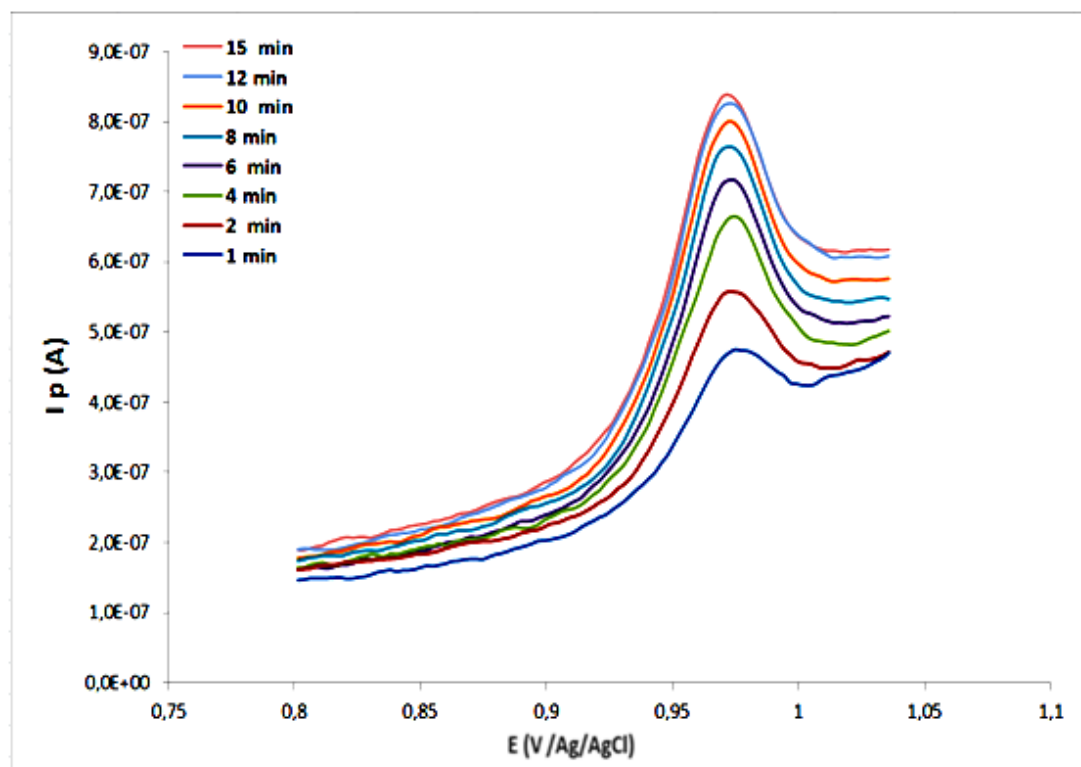


**Figure III.11.** Courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage

#### 2.2.4 Effect de temps d'accumulation

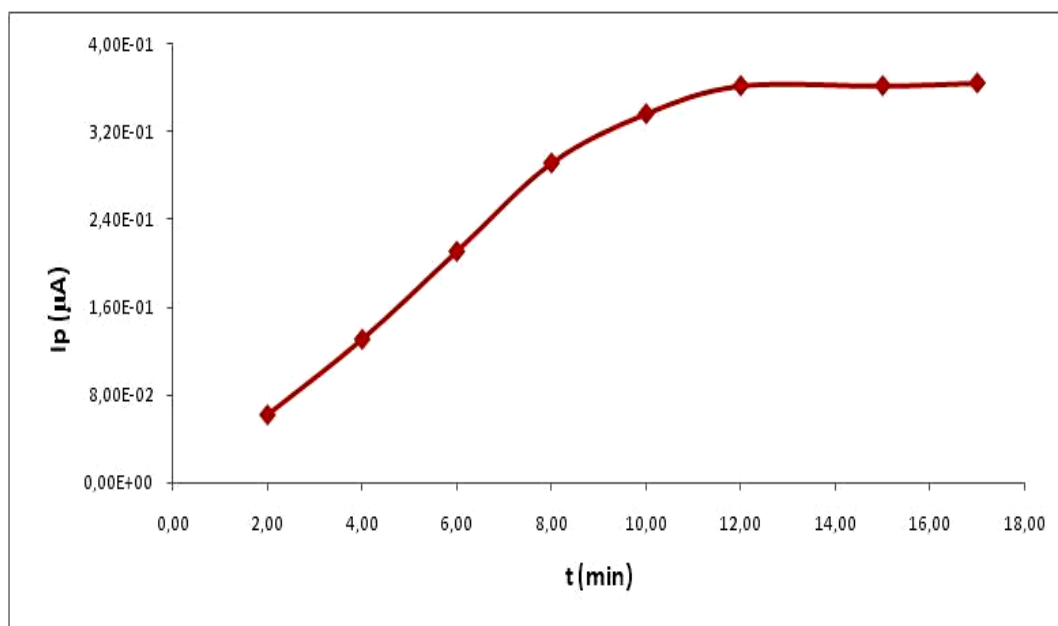
L'enregistrement de plusieurs voltampérogrammes cycliques de l'électrode (CG-NTC-CuO)-CPE en présence de l'ISO à une concentration de  $10^{-7}$  M, a montré une diminution de l'intensité de pic d'oxydation de l'ISO et qui tend vers la disparition après plusieurs cycles (figure III.12). Cette diminution est probablement due au fait que lors d'un deuxième balayage de potentiel, la quantité de l'analyte à la surface de l'électrode diminue et les produits formés lors de l'oxydation de l'ISO encombrement la surface de l'électrode. Cela conduit à une diminution de la surface spécifique accessible pour l'adsorption de l'ISO et donc à une diminution du courant de pic d'oxydation proportionnel à la quantité d'ISO adsorbée.

Comme il semble que le signal est lié à l'adsorption d'Isoproturon à la surface d'électrode, nous avons étudié l'effet du temps d'accumulation (de 1 min à 15 min) sous agitation magnétique (300 tr / min) en fixant la concentration d'ISO ( $5 \cdot 10^{-7}$  M) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5M). La Figure III.13 montre qu'en augmentant le temps d'agitation entre chaque balayage de potentiel, l'intensité du pic croît pour ne plus varier à partir de 12 minutes. Après 12 minutes d'agitation entre chaque mesure, il y a une parfaite superposition des voltampérogrammes obtenus.



**Figure III.12.** CV pour différents temps d'accumulation à l'électrode (CG-NTC-CuO) -CPE dans 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour [iso] = 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>

Pour mieux illustrer ces résultats, nous avons tracé l'intensité de courant du pic d'oxydation en fonction de temps d'adsorption (Figure III.13). L'intensité du courant du pic d'oxydation augmente en fonction du temps d'accumulation et atteint un maximum après 12 minutes (aucun changement pour l'intensité du courant entre 12 et 17 minutes) indiquant que l'équilibre d'adsorption de l'isoproturon à (CG-NTC-CuO) –CPE est atteint. Le même temps d'accumulation optimal est obtenu pour les concentrations inférieures à 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>. Ceci indique que le temps d'attente avant l'analyse en CV peut affecter de manière significative son intensité du courant d'oxydation et qu'il est nécessaire d'imposer un temps d'agitation d'au moins 12 minutes entre chaque enregistrement de voltampérogramme afin de libérer les sites d'absorption (désorption du produit d'oxydation de l'ISO) et que l'ISO s'adsorbe à nouveau sur la pâte.



**Figure III.13.** Influence du temps d'accumulation sous agitation sur l'intensité de courant maximale obtenue en CV pour l'oxydation de l'isoproturon à (CG-NTC-CuO) -CPE dans  $H_2SO_4(0,5 \text{ mol L}^{-1})$ ,  $[ISO] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$

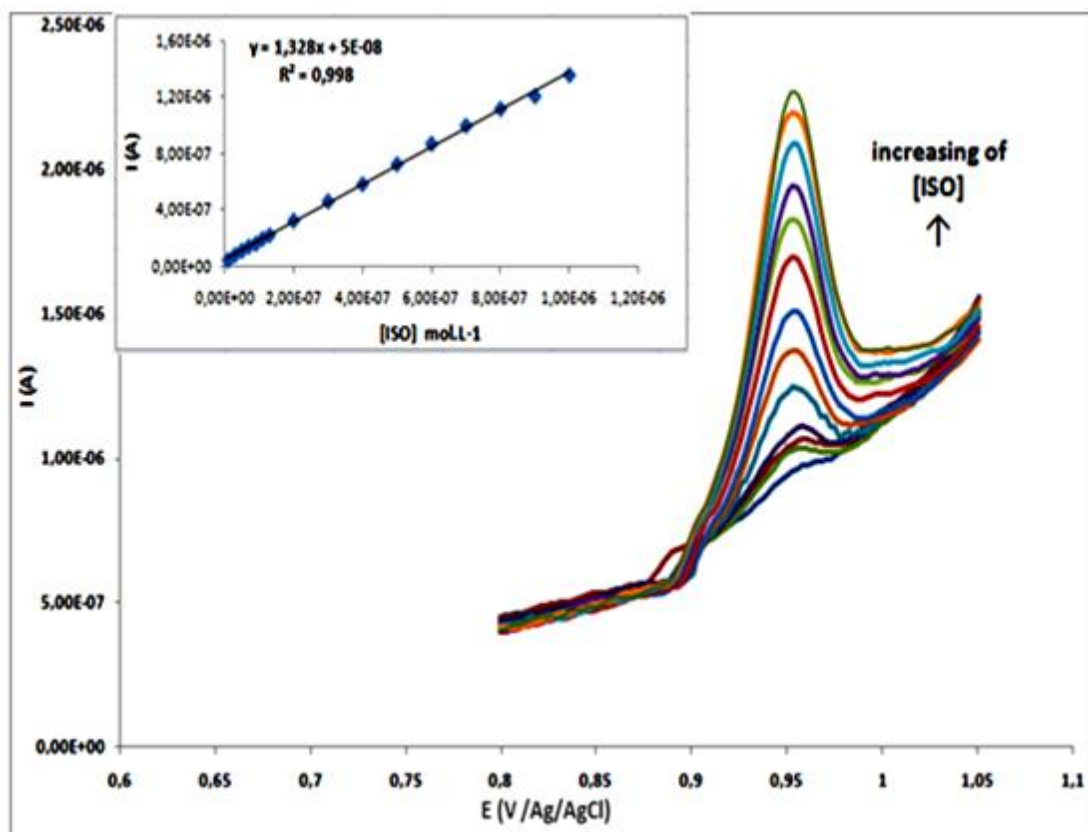
## 2.3 Application de capteur pour l'analyse de l'Isoproturon

### 2.3.1 Performances du capteur (CG-NTC-CuO)-CPE

Le domaine des capteurs englobe un très grand nombre de systèmes qui diffèrent dans les procédés et dans les matériaux de détection. Aussi, pour réaliser une comparaison cohérente, il faut s'attacher à comparer la LOD, la LOQ, la sensibilité et la gamme de linéarité des différents capteurs. La détermination de ces caractéristiques passe nécessairement par l'établissement de la courbe d'étalonnage.

L'étalonnage du capteur CG-NTC-CuO a été étudié par la voltampérométrie cyclique en opérant dans les conditions optimales ; la solution d'électrolyte support  $H_2SO_4$  0,5M (pH=1) la plage de potentiel de 0,65V à 1,1V et la vitesse de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  et un temps de préconcentration de 12 minutes sous agitation magnétique à 300rpm. Nous avons tracé les voltamogrammes comparatifs de l'électrode carbone graphite modifié avec les NTC et CuO (CG-NTC-CuO)-CPE pour différentes concentrations d'ISO. On remarque clairement d'après la Figure III.14 que l'intensité du pic anodique est proportionnelle la concentration de l'isoproturon dans la gamme  $10^{-8}$  - $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  avec une équation de régression linière :

$$I_{pa}(A) = 1,34 [ISO](M) + 5,01E-08 (R^2 = 0,998)$$



**Figure III.14.** Voltampérogrammes cycliques de (CG-NTC-CuO) -CPE dans 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (v = 0,01 V s<sup>-1</sup>) et la courbe d'étalonnage obtenue pour différentes concentrations d'isoproturon de 10<sup>-8</sup> à 10<sup>-6</sup> mole L<sup>-1</sup>

La limite de détection (LOD) correspond à la plus faible concentration en Isoproturon pour laquelle il y aura un signal détectable (signal/bruit=3). D'après les résultats obtenus (Figure III.15) on voit bien un pic d'oxydation qui apparaît à 0,97 V pour une concentration de 5.10<sup>-10</sup> mol L<sup>-1</sup>, son intensité a été estimée à trois fois supérieure à celle obtenue pour le résiduel.

La limite de quantification (LOQ) est la plus faible concentration de l'espèce cible donnant lieu à un signal quantitativement exploitable, c'est la borne minimale de la zone de linéarité de la réponse ampérométrique et en général elle fait 3,3 fois la (LOD). La limite de détection et la limite de quantification ont été estimées en utilisant les équations suivantes [33, 34]:

$$LOD = 3S / m \quad \text{éq. 3.1}$$

$$LOQ = 10S / m \quad \text{éq. 3.2}$$

Où :  $S$  est l'écart type du blanc et  $m$  est la pente de la droite d'étalonnage. Pour ce capteur la LOD et la LOQ de détection calculées sont respectivement de  $5.10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  et  $2.10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ . Il est clair que les deux valeurs obtenues permettent d'envisager des mesures en milieu environnemental.

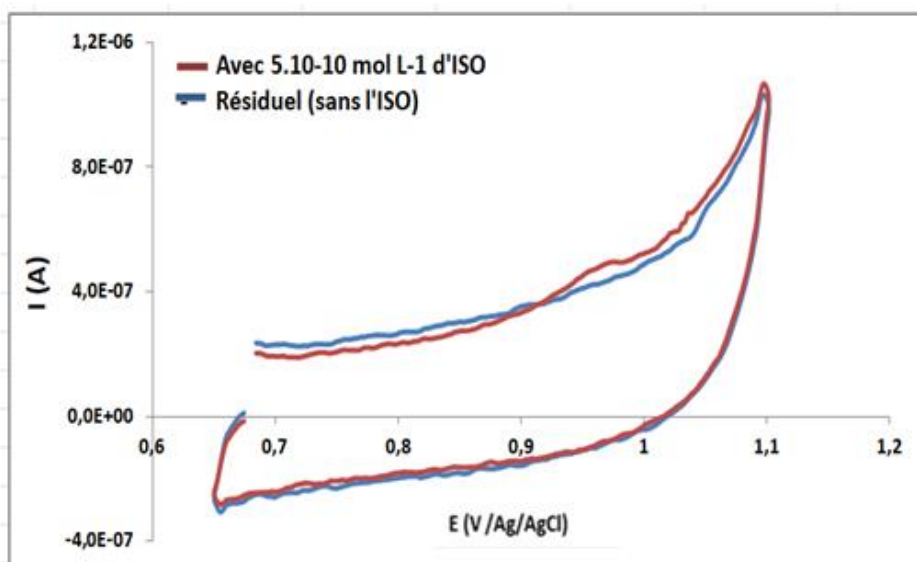


Figure III.15. Superposition du résiduel  $5.10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  d'ISO

### 2.3.2 Étude des interférents

Dans le but d'étudier l'effet de composés interférents, nous avons évalué l'effet de présence de plusieurs pesticides potentiels qui peuvent interférer sur la réponse du capteur développé. Des études ont montré que les phénomènes d'interférences peuvent conduire à une exaltation ou une diminution des signaux de certaines espèces [35], donc la sélectivité est la caractéristique la plus importante que doivent avoir les capteurs. À ce stade il est important de vérifier la sélectivité du capteur développé. Dans ce contexte, une étude a été réalisée en comparant l'intensité de courant obtenue pour  $5.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  d'isoproturon dans une solution d'acide sulfurique à  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  avant et après l'ajout d'un mélange plusieurs pesticides (linuron, propazine, tétrazine, métazachlore et chlordécone) à des concentrations de  $5.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . La Figure III.16 illustre la superposition des voltampérogrammes obtenus avant et après l'ajout des autres pesticides. Les résultats ont montré des interférences négligeables de ces substances (une diminution inférieure à 2% sur le courant de pic d'oxydation), ce qui indique la grande sélectivité du (CG-NTC-CuO) –CPE.

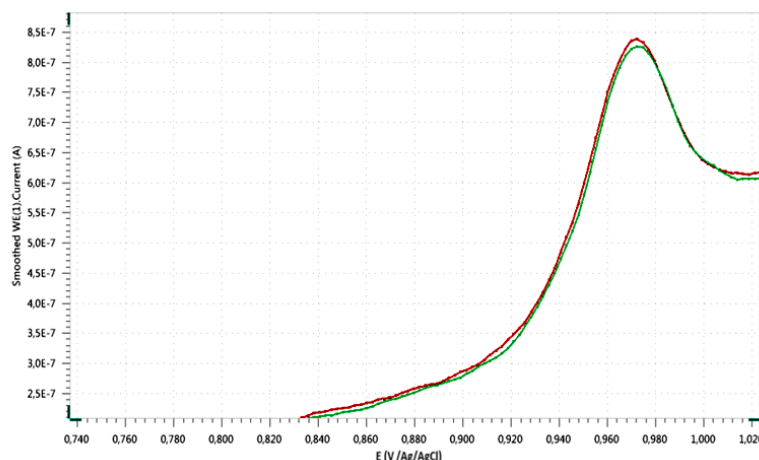


Figure III.16. Voltampérogrammes comparatifs obtenus avant (A) et après l'ajout des autres pesticides (B)

### 2.3.3 Comparaison avec les travaux antécédents

D'après le tableau III.3 la sélectivité, la bonne reproductibilité, la grande sensibilité inférieure à l'ordre de nM ainsi que la simplicité de notre capteur fait de lui une grande valeur ajoutée comparativement aux travaux antécédents. Ces résultats analytiques observés indiquent que le capteur électrochimique proposé semble être une alternative intéressante pour l'analyse des traces d'ISO.

Tableau III.3. Comparaison avec les travaux de la littérature pour différents capteurs électrochimiques

Méthodes analytiques	Gamme de linéarité	LOD	Ref
SWSV (capteur à base de graphène)	0,02-10,0mg/L	0,02 mg/L	[36]
SG-IS combiné avec HPLC/ MS	5-2,2 µg/L	5 ng/L	[37]
Analyse d'injection de débit avec Immunocapteur ampérométrique	1-3000 µg/ L	0,84 µg/L	[38]
SWSV avec montmorillonite électrode modifiée à l'argile	1-300 µg/L	1 µg/L	[39]
DPSV (PANI/MWCNT/GCE)	0,01-100 mg/L	0,1 µg/L	[40]
SWSV/ MIP	2,5 - 5000 nmol/L	0,5 µg/L	[41]
CV ((CG-NTC-CuO)-CPE)	0,4- 200µg/L	0,1 ug/L	Ce travail

SWSV: voltampérométrie à onde carrée; SG-IS: immunosorbant sol-gel; DPSV: Voltampérométrie à impulsion différentielle; PANI/MWCNT: Polyaniline/ nanotubes de carbone à parois multiples ; MIP : Les films de polypyrrole imprimés à l'isoproturon.

### 2.3.4 Étude de la répétabilité et de la reproductibilité

La répétabilité et la reproductibilité sont des critères importants pour tout capteur développé. Par conséquent, la répétabilité et la reproductibilité du capteur conçu pour la détermination de l'Isoproturon ont été étudiées avec quatre différentes concentrations (1, 3, 7 et  $9 \cdot 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>). Les intensités de courants ont été enregistrées avec la CV en utilisant les mêmes solutions standard d'Isoproturon. La précision des deux paramètres ont été calculés en fonction du coefficient de variation (RSD) sur une gamme d'essais de trois répliques (n=3) selon la formule suivante [42]:

$$\text{RSD (\%)} = (\text{Ecart-type} / \text{moyenne}) * 100 \quad \text{éq 3.3}$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.4. La répétabilité du (CG-CuO-NTC) - CPE a été évaluée par CV en utilisant la même électrode dans les conditions optimales. Nous avons obtenu pour les différentes concentrations, des écarts types relatifs (RSD) qui n'excèdent pas 3,6%. La reproductibilité a été estimée en utilisant trois électrodes modifiées préparées indépendamment par la même procédure. Dans ce cas, le RSD des intensités de courant d'oxydation de l'ISO n'a pas dépassé 6,3%. Ces résultats indiquent que le capteur proposé à une très bonne répétabilité et reproductibilité même pour de très faibles niveaux de concentration comme ceux utilisés ( $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>).

**Tableau III.4.** Étude de la répétabilité et de la reproductibilité de (CG-NTC-CuO) -CPE avec CV dans la plage de concentration d'Isoproturon de  $10^{-8}$  à  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>

Concentration de l'Isoproturon ( $\times 10^{-8}$ mol L <sup>-1</sup> )	Répétabilité de Ip RSD* (%)	Reproductibilité de Ip RSD* (%)
1	2,1	3,4
3	3,6	5,1
7	3,6	5,7
9	2,0	6,3

\* (n = 3)



### 2.3.5 Application dans un échantillon réel

Pour illustrer l'application pratique de (CG-CuO-NTC) -CPE, l'électrode a été appliquée à la détection d'Isoproturon dans l'eau du robinet locale (Eau du bassin Rennais). Les voltampérogrammes en CV de l'eau du robinet acidifiée ( $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ), ne donnant pas de pic observable dans la fenêtre de potentiel correspondant à l'oxydation de l'ISO ( $<0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ). Deux échantillons d'eau du robinet ont été dopés à deux différentes concentrations de  $0,2$  et  $0,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  d'ISO. Des études voltampérométriques dans les conditions expérimentales optimales (la plage de potentiel que nous avons imposé est de  $0,65\text{V}$  à  $1,1\text{V}$ , une vitesse de balayage de  $10\text{mV s}^{-1}$ , un temps d'accumulation de  $12 \text{ min}$  et une solution d'électrolyte support  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{M}$  ( $\text{pH}=1$ )) ont été réalisées pour déterminer la concentration de l'ISO dans ces échantillons d'eau dopée. La méthode des ajouts dosés a été utilisée pour la quantification de l'ISO dans ces échantillons enrichis et trois répétitions ont été effectuées.

Les tableaux III.5 et III.6, regroupent les valeurs numériques obtenues pour les deux échantillons d'eaux (dopés à  $0,2$  et  $0,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Les moyennes et les l'écarts-types ont été obtenus par rapport aux courants de pics mesurés pour chaque ajout d'ISO.

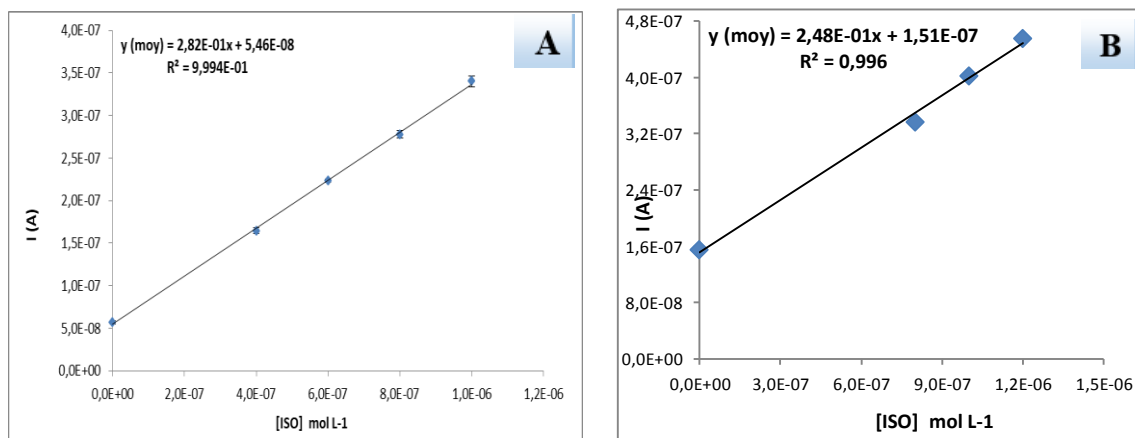
**Tableau III.5.** Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout d'iso dans le premier échantillon d'eau du robinet (dopée à  $0,2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ )

	[ISO] $\mu\text{mol L}^{-1}$	$\text{Ip}_1$ (A)	$\text{Ip}_2$ (A)	$\text{Ip}_3$ (A)	$\text{Ip}_{\text{moy}}$ (A)	Écart-type (A)	%
<b>C<sub>x</sub></b>	<b>0,2</b>	5,82E-08	5,40E-08	5,84E-08	5,69E-08	0,16 E-08	2,8
	<b>0,4</b>	1,71E-07	1,63E-07	1,60E-07	1,65E-07	3,2 E-09	1,9
	<b>0,6</b>	2,23E-07	2,19E-07	2,29E-07	2,24E-07	1,9 E-09	0,9
	<b>0,8</b>	2,80E-07	2,69E-07	2,84E-07	2,78E-07	4,4 E-09	1,6
	<b>1</b>	3,45E-07	3,29E-07	3,46E-07	3,40E-07	6,0 E-09	1,8

**Tableau III.6.** Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout d'iso dans le deuxième échantillon d'eau du robinet (dopée à  $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ )

[ISO] $\mu\text{mol L}^{-1}$	$I_{p1}$ (A)	$I_{p2}$ (A)	$I_{p3}$ (A)	$I_{p\text{moy}}$ (A)	Écart type (A)	%
<b>C<sub>x</sub> 0,6</b>	1,50 E-07	1,58 E-07	1,57 E-07	1,55 E-07	3,3 E-09	2,1
<b>0,8</b>	3,47 E-07	3,25 E-07	3,38 E-07	3,37 E-07	7,8 E-09	2,3
<b>1</b>	4,14 E-07	3,90 E-07	4,02 E-07	4,02 E-07	8,0 E-09	2,0
<b>1,2</b>	4,58 E-07	4,49 E-07	4,61 E-07	4,56 E-07	4,7 E-09	1,0

Quel que soit le niveau de dopage, nous observons une très bonne répétabilité des mesures avec un faible écart type pour les 3 mesures effectuées pour chaque point de concentration (< 3%). Ces résultats ont permis de tracer les deux courbes (A) et (B) obtenus respectivement pour les échantillons dopés à  $0,2$  et  $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Figure III.17). À partir des équations de régressions linéaires obtenues pour leurs droites d'étalonnages, on a pu calculer les concentrations initiales  $C_x$  pour chaque échantillon en utilisant l'équation 2.7 définie dans chapitre II.



**Figure III.17.** Représentation graphique de l'étalonnage par ajouts dosés des échantillons dopés à  $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$  (A) et  $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$  (B)

Afin de vérifier la justesse de la méthode appliquée, nous avons calculé les RSD (%) et les taux de recouvrement pour chaque échantillon. Pour le calcul des taux de recouvrement, nous avons utilisé l'équation 2.8 définie dans le chapitre II.

$$\text{Taux de récupération} = Z / X_m \times 100$$

Les données présentées dans le tableau III.7 montrent d'excellents taux de recouvrement qui se situent dans la plage 96,4 - 101,7 avec des RSD <4%. Cela montre bien que la technique développée est juste et fidèle et pourrait constituer une alternative intéressante comparée aux méthodes établies pour le contrôle de qualité et l'analyse de l'ISO dans les échantillons environnementaux.

**Tableau III.7.** Analyse de deux échantillons d'eau du robinet enrichis d'Isoproturon avec (CG-NTC-CuO) -CPE

Échantillons (eau du robinet enrichie)	Concentration dopée de l'ISO ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Concentration moyenne trouvée d'ISO ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	RSD* (%)	pourcentage de recouvrement (%)
<b>A</b>	0,2	0,18 $\pm$ 0,01**	3,1	96,7
<b>B</b>	0,6	0,61 $\pm$ 0,03**	3,7	101,4

\* ( $n=3$ ); \*\* marge d'erreur ( $\alpha=0,05$ )

### 3. Conclusion

Dans ce travail, un capteur électrochimique a été développé pour la détection des ultra-traces d'isoproturon dans l'eau. Il est constitué d'une pâte de carbone mélangée à des nanomatériaux (NTC et CuO) afin de produire une surface du capteur plus sensible et nanostructurée. La méthode CV a été utilisée afin d'évaluer l'influence de la composition de la pâte constituant l'électrode, la vitesse de variation du potentiel et de la concentration de l'iso sur la cinétique de cette réaction. Les voltampérogrammes obtenus montrent un pic d'oxydation de l'iso sur (CG-NTC-CuO)-CPE qui apparaît à 0,95 V/ Ag / AgCl. La variation de la vitesse de balayage montre que cette oxydation est rapide et contrôlée par l'adsorption. Ce capteur se caractérise par une large plage de concentration 2,06 - 206  $\mu\text{g/L}$  pour la droite de calibration, une bonne sensibilité 1,33  $\text{A.mol}^{-1}.\text{L}$  et une faible limite de détection  $5.10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  permise grâce à l'adsorption d'ISO sur cette pâte de carbone nanostructurée. Les tests effectués sur des échantillons d'eau contaminés sont concluants et montrent la justesse et la précision de ce capteur. Ainsi le capteur développé pourrait être utilisé comme un appareil sensible, sélectif et

peu coûteux (Coût de la préparation d'une pâte de carbone pour 3 remplissages a été estimé à 1 euro (150 DA), cf. Annexe 1) pour la détection de traces d'ISO dans l'eau.

## Références

- [1] World Health Organization, Ed., Guidelines for drinking-water quality, 4th ed. Geneva: World Health Organization, 2011.
- [2] P. J. Chilton, M. E. Stuart, D. C. Gooddy, British Geological Survey, and Centre for Ecology and Hydrology, Transport and fate of pesticides in the Chalk aquifer of southern England: British Geological Survey Research Report RR/02/004. 2002.
- [3] Y. Wang, L. Xiao, et M. Cheng, "Determination of phenylureas herbicides in food stuffs based on matrix solid-phase dispersion extraction and capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection," *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, p. 9115–9119, 2011.
- [4] J. Domínguez-Álvarez, M. Mateos-Vivas, D. García-Gómez, E. Rodríguez-Gonzalo et R. Carabias-Martínez, "Capillary electrophoresis coupled to mass spectrometry for the determination of anthelmintic benzimidazoles in eggs using a QuEChERS with preconcentration as sample treatment," *J. Chromatogr. A*, vol. 1278, p. 166–174, 2013.
- [5] X. Xu, S. Yu, R. Li, J. Fan, S. Chen, H. Shen, J. Han, B. Huang et Y. Ren, "Distribution and migration study of pesticides between peel and pulp in grape by online gel permeation chromatography–gas chromatography/mass spectrometry," *Food Chem.*, vol. 135, p. 161–169, 2012.
- [6] C. Anagnostopoulou et G. E. Miliadis, "Development and validation of an easy multiresidue method for the determination of multiclass pesticide residues using GC–MS/MS and LC–MS/MS in olive oil and olives," *Talanta*, vol. 112, p. 1–10, 2013.
- [7] M. Godejohann, J.-D. Berset, and D. Muff, "Non-targeted analysis of wastewater treatment plant effluents by high performance liquid chromatography–time slice-solid phase extraction-nuclear magnetic resonance/time-of-flight-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, p. 9202–9209, 2011.
- [8] J. Vichapong, R. Burakham, S. Srijaranai, and K. Grudpan, "Sequential injection-bead injection-lab-on-valve coupled to high-performance liquid chromatography for online renewable micro-solid-phase extraction of carbamate residues in food and environmental samples," *J. Sep. Sci.*, vol. 34, p. 1574–1581, 2011.
- [9] Y. Wen, J. Li, F. Yang, W. Zhang, W. Li, C. Liao et L. Chen, "Salting-out assisted liquid–liquid extraction with the aid of experimental design for determination of

- benzimidazole fungicides in high salinity samples by high-performance liquid chromatography,” *Talanta*, vol. 106, p. 119–126, 2013.
- [10] M. Shi, J. Xu, S. Zhang, B. Liu et J. Kong, “A mediator-free screen-printed amperometric biosensor for screening of organophosphorus pesticides with flow-injection analysis (FIA) system,” *Talanta*, vol. 68, p. 1089–1095, 2006.
- [11] A. Attar, A. Amine, F. Achi, S. Bourouina Bacha, M. Bourouina, L. Cubillana-Aguilera, J. M. Palacios-Santander, A. Baraket et A. Errachid, “A novel amperometric inhibition biosensor based on HRP and gold sononanoparticles immobilised onto Sonogel-Carbon electrode for the determination of sulphides,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 96, p. 515–529, 2016.
- [12] A. Amine, H. Mohammadi, I. Bourais et G. Palleschi, “Enzyme inhibition-based biosensors for food safety and environmental monitoring,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 21, p. 1405–1423, 2006.
- [13] S. J. Shahtaheri, F. Faridbod et M. Khadem, “Highly Selective Voltammetric Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer and Carbon Nanotubes to Determine the Dicloran Pesticide in Biological and Environmental Samples,” *Procedia Technol.*, vol. 27, p. 96–97, 2017.
- [14] D. J. E. Costa, J. C. S. Santos, F. A. C. Sanches-Brandão, W. F. Ribeiro, G. R. Salazar-Banda et M. C. U. Araujo, “Boron-doped diamond electrode acting as a voltammetric sensor for the detection of methomyl pesticide,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 789, p. 100–107, 2017.
- [15] J. Gong, L. Wang, X. Miao et L. Zhang, “Efficient stripping voltammetric detection of organophosphate pesticides using NanoPt intercalated Ni/Al layered double hydroxides as solid-phase extraction,” *Electrochem. Commun.*, vol. 12, p. 1658–1661, 2010.
- [16] H. Li, C. Xie, S. Li et K. Xu, “Electropolymerized molecular imprinting on gold nanoparticle-carbon nanotube modified electrode for electrochemical detection of triazophos,” *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 89, p. 175–181, 2012.
- [17] G. Li, Y. Xia, Y. Tian, Y. Wu, J. Liu, Q. He et D. Chen, “Review—Recent Developments on Graphene-Based Electrochemical Sensors toward Nitrite,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, p. B881, 2019.

- [18] N. P. Shetti, D. S. Nayak, S. J. Malode, R. R. Kakarla, S. S. Shukla et T. M. Aminabhavi, "Sensors based on ruthenium-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles loaded into multi-walled carbon nanotubes for the detection of flufenamic acid and mefenamic acid," *Anal. Chim. Acta*, vol. 1051, p. 58–72, 2019.
- [19] M. K. Ram et V. R. Bhethanabotla, *Sensors for Chemical et Biological Applications*. CRC Press, 2018.
- [20] K. P. Prathish, M. M. Barsan, D. Geng, X. Sun, et C. M. A. Brett, "Chemically modified graphene and nitrogen-doped graphene: Electrochemical characterisation and sensing applications," *Electrochimica Acta*, vol. 114, p. 533–542, 2013.
- [21] M. Wang et Z. Li, "Nano-composite ZrO<sub>2</sub>/Au film electrode for voltammetric detection of parathion," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 133, p. 607–612, 2008.
- [22] D. Huo, Q. Li, Y. Zhang, C. Hou, et Y. Lei, "A highly efficient organophosphorus pesticides sensor based on CuO nanowires–SWCNTs hybrid nanocomposite," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 199, p. 410–417, 2014.
- [23] M. Nithya, "Electrochemical Sensing of Ascorbic Acid on ZnO-decorated Reduced GrapheneOxide Electrode," 2015.
- [24] S.-F. Zheng, J.-S. Hu, L.-S. Zhong, W.-G. Song, L.-J. Wan, and Y.-G. Guo, "Introducing Dual Functional CNT Networks into CuO Nanomicrospheres toward Superior Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Chem. Mater.*, vol. 20, p. 3617–3622, 2008.
- [25] B. Wang, X.-L. Wu, C.-Y. Shu, Y.-G. Guo et C.-R. Wang, "Synthesis of CuO/graphene nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, p. 10661, 2010.
- [26] F. Xie, M. Yang, M. Jiang, X.-J. Huang, W.-Q. Liu, and P.-H. Xie, "Carbon-based nanomaterials – A promising electrochemical sensor toward persistent toxic substance," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 119, p. 115-624, 2019.
- [27] F. zahirifar, M. Rahimnejad, R. A. Abdulkareem et G. Najafpour, "Determination of Diazinon in fruit samples using electrochemical sensor based on carbon nanotubes modified carbon paste electrode," *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, vol. 20, p. 101-245, 2019.

- [28] A. F. Mulaba-Bafubandi, H. Karimi-Maleh, F. Karimi et M. Rezapour, "A voltammetric carbon paste sensor modified with NiO nanoparticle and ionic liquid for fast analysis of p-nitrophenol in water samples," *J. Mol. Liq.*, vol. 285, p. 430–435, 2019.
- [29] A. Asfaram, M. Ghaedi, S. Agarwal, I. Tyagi et V. Kumar Gupta, "Removal of basic dye Auramine-O by ZnS:Cu nanoparticles loaded on activated carbon: optimization of parameters using response surface methodology with central composite design," *RSC Adv.*, vol. 5, p. 18438–18450, 2015.
- [30] S. Chiashi, "Adsorption effects on radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 155-415, 2015.
- [31] S. Ko, J.-I. Lee, H. S. Yang, S. Park et U. Jeong, "Mesoporous CuO Particles Threaded with CNTs for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes," *Adv. Mater.*, vol. 24, p. 4451–4456, 2012.
- [32] Z. Yang, J. Feng, J. Qiao, Y. Yan, Q. Yu et K. Sun, "Copper oxide nanoleaves decorated multi-walled carbon nanotube as platform for glucose sensing," *Anal. Methods*, vol. 4, p. 1924–1926, 2012.
- [33] R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko, L. R. Zagitova, V. Y. Guskov et D. I. Dubrovsky, "Chiral voltammetric sensor for warfarin enantiomers based on carbon black paste electrode modified by 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 861, p. 113-986, 2020.
- [34] M. M. Charithra et J. G. Manjunatha, "Poly (l-Proline) modified carbon paste electrode as the voltammetric sensor for the detection of Estriol and its simultaneous determination with Folic and Ascorbic acid," *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 2, p. 365–371, 2019.
- [35] P. Pulido-Tofiño, J. M. Barrero-Moreno et M. C. Pérez-Conde, "Analysis of isoproturon at trace level by solid phase competitive fluoroimmunosensing after enrichment in a sol-gel immunosorbent," *Anal. Chim. Acta*, vol. 562, p. 122–127, 2006.
- [36] P. Noyrod, O. Chailapakul, W. Wonsawat et S. Chuanuwatanakul, "The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 719, p. 54–59, 2014.



- [37] X. Zhang, D. Martens, P. M. Krämer, A. A. Kettrup et X. Liang, "Development and application of a sol-gel immunosorbent-based method for the determination of isoproturon in surface water," *J. Chromatogr. A*, vol. 1102, p. 84–90, 2006.
- [38] D. E. H. Baskeyfield, F. Davis, N. Magan et I. E. Tothill, "A membrane-based immunosensor for the analysis of the herbicide isoproturon," *Anal. Chim. Acta*, vol. 699, p. 223–231, 2011.
- [39] P. Manisankar, G. Selvanathan et C. Vedhi, "Determination of pesticides using heteropolyacid montmorillonite clay-modified electrode with surfactant," *Talanta*, vol. 68, p. 686–692, 2006.
- [40] P. Manisankar, PL. A. Sundari, R. Sasikumar et SP. Palaniappan, "Electroanalysis of some common pesticides using conducting polymer/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode," *Talanta*, vol. 76, p. 1022–1028, 2008.
- [41] I. Sadriu, S. Bouden, J. Nicolle, F. Podvorica, V. Bertagna, C. Berho, L. Amalric et C. Vautrin-UI, "Molecularly imprinted polymer modified glassy carbon electrodes for the electrochemical analysis of isoproturon in water," *Talanta*, vol. 207, p. 120-222, 2020.
- [42] M. K. Prasad, N. J. Snyderman et J. M. Verbeke, "Analytical error bars and RSD for neutron multiplicity counting," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 903, p. 25–31, 2018.

# Chapitre IV :

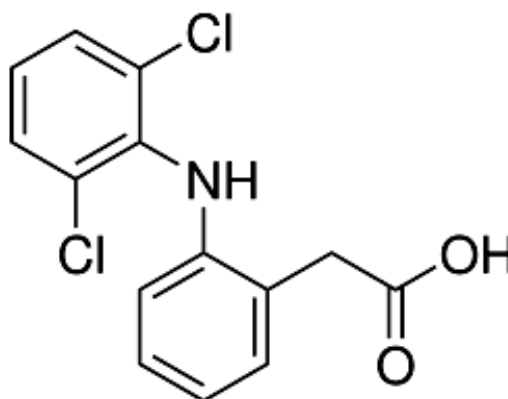
**Conception d'un capteur à pâte de  
carbone modifiée nanostructurée  
pour la détection sélective réussie de  
traces de diclofénac dans l'eau**

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, un capteur spécifique pour la détection de diclofénac (DCF) en utilisant cette fois-ci une électrode à pâte de carbone modifiée par des nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) a été réalisé. Le DCF (schéma IV.1), est un médicament anti-inflammatoire à fort effet antipyrétique et analgésique [1], il fait partie de l'un des analgésiques les plus couramment utilisés [2]. En raison de son utilisation intensive, le DCF provoque une pollution diffuse, difficile à traiter, il est faiblement éliminé dans les stations d'épuration. Il est présent dans les eaux à de très faibles concentrations entre 1 et 100 ng L<sup>-1</sup> [3]. Par conséquent, sa surveillance dans l'environnement et le contrôle de la qualité de l'eau sont d'une importance majeure. En effet, plusieurs techniques sont déjà utilisées pour la quantification du DCF, comme les méthodes chromatographiques ; HPLC [4, 5], HPLC-MS [6, 7], TLC [8], GC [9], GC-MS [10], la spectrophotométrie [11], l'électrophorèse capillaire [12], etc. Les techniques électrochimiques ont été particulièrement exploitées pour la quantification du DCF dans des échantillons liquides [13, 14] en raison de leurs caractéristiques très intéressantes (haute sensibilité, sélectivité, faible coût, temps de réponse court et une mise en œuvre facile).

Dans la présente étude, des EPC modifiés incorporant des nanotubes de carbone à multi-parois ((GC-MWCNT) -EPC) ont été appliqués pour la quantification du DCF en solution aqueuse, en utilisant la technique voltampérométrique.

*Schéma IV.1. Structure chimique de diclofenac*



## 2. Résultats et discussion

### 2.1 Caractérisations microscopiques de CG, MWCNT et (CG- MWCNT) -PC<sub>3</sub>

Pour CG, MWCNT et de leur mélange dans la pâte de carbone ((GC-MWCNT)-PC) de l'électrode modifiée leurs morphologies ont été explorées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). La caractérisation par microscopie des (GC-MWCNT)-PC permet de vérifier la nature de l'incorporation ainsi de visualiser la bonne dispersion des MWCNT à la surface de l'électrode de travail. L'observation permet aussi d'analyser la structure et d'observer la porosité ainsi que la taille de ces composés. La Figure IV.1 montre les images MEB obtenues pour le CG (A), MWNTC (B) et le mélange (GC-MWCNT)-PC (C). On peut voir sur l'image MEB (A) la morphologie typique des particules de graphite qui apparaissent sous forme de plaquettes dispersées et constituées de feuillets de tailles inférieures à 20  $\mu\text{m}$ . L'image (B) présente des nanotubes enchevêtrés (MWCNT) constitués de fils minces de taille nanométriques (100 à 200 nm de diamètres) et l'image MEB (C) montre un mélange composé de particules GC et MWCNT, ce mélange donne une surface très rugueuse et spongieuse, ce qui pourrait fournir une grande zone de contact électrique entre tous les composants de la pâte de carbone pour une interaction ultérieure avec les composés analysés. L'échelle nanométrique permet donc d'obtenir des surfaces spécifiques plus grandes et donne ainsi la possibilité d'accroître la quantité de matériel analysable à la surface du matériau d'électrode en évitant le compactage des plaquettes de CG les unes sur les autres. À ce stade, on peut donc s'attendre à une modification de la performance du capteur développé dans cette étude grâce à l'incorporation de structures nanométriques comme les MWCNT dans la matrice d'électrode.

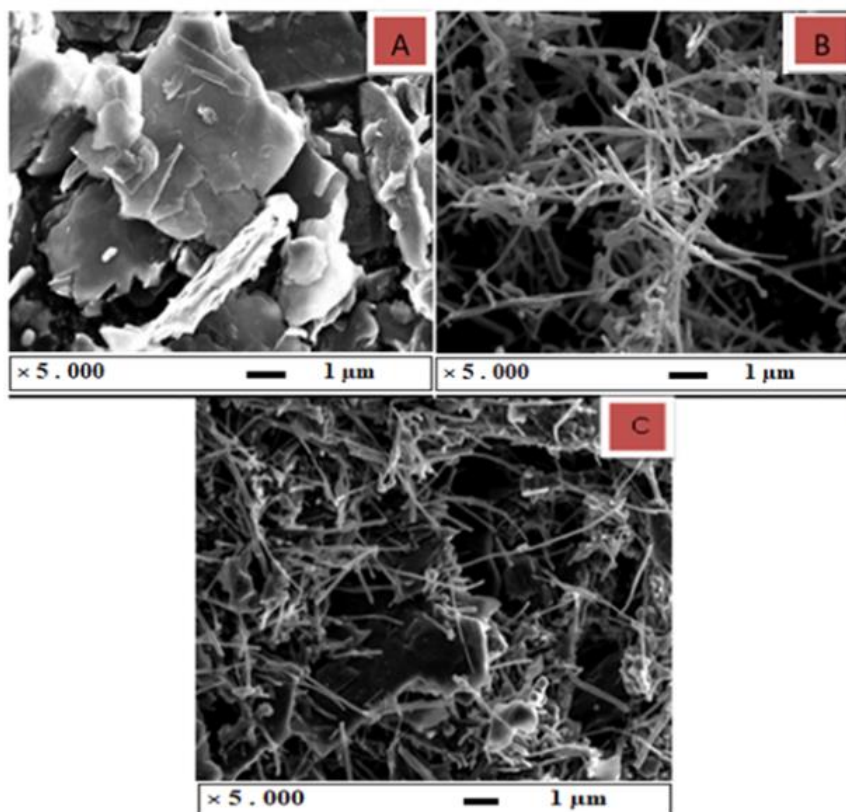


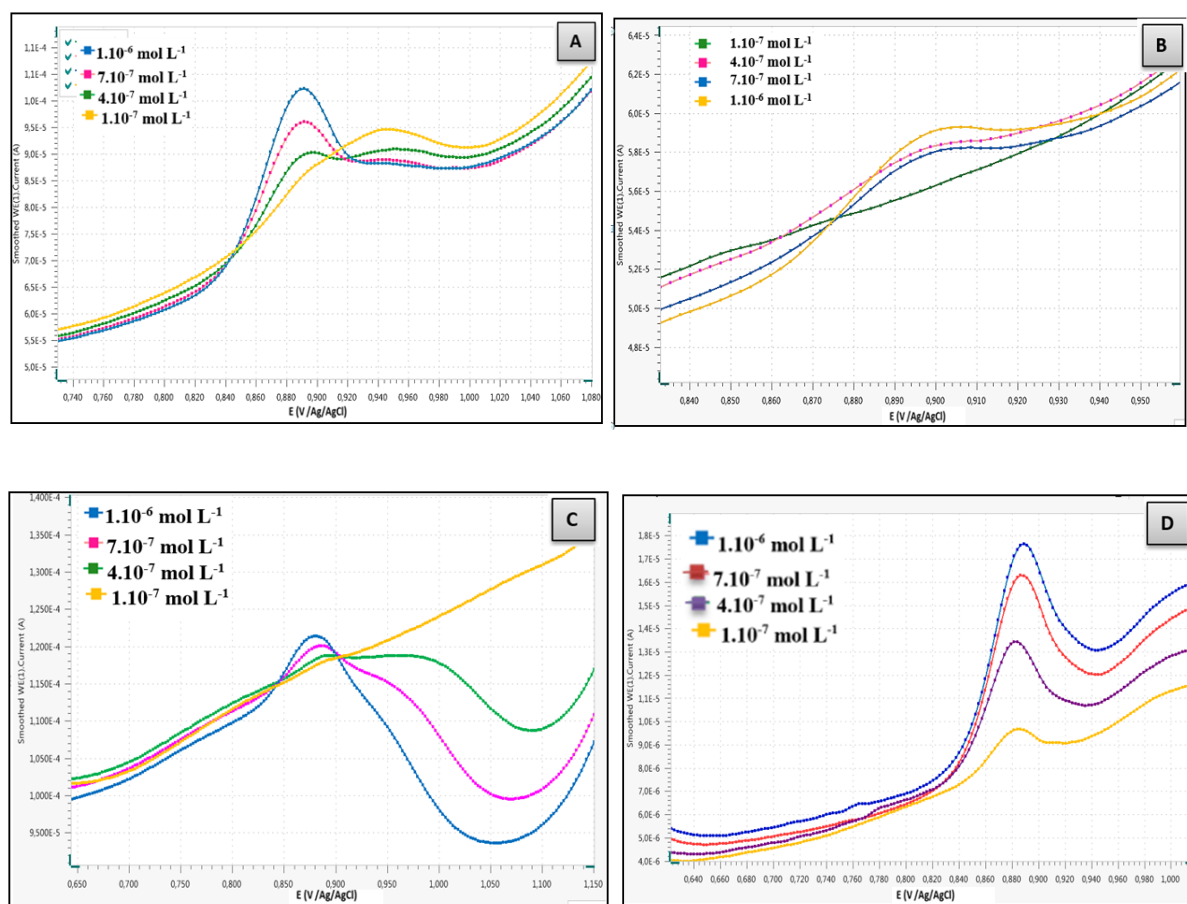
Figure IV.1. Images MEB de CG, MWCNT et (CG-MWCNT)-EPC<sub>3</sub>

## 2.2 Étude de voltampérométrie cyclique des EPCs

### 2.2.1 Effet d'électrolyte support

Le premier paramètre étudié est l'électrolyte support qui est un paramètre essentiel jouant les propriétés de surface, les constantes de partage dans le cas d'adsorption et la charge des molécules (propriétés acido-basiques). L'ajout d'un électrolyte support pour assurer la circulation du courant dans le milieu d'analyse apporte parfois une problématique réelle dans l'application des méthodes électrochimiques d'analyse. Une étude visant à sélectionner le meilleur électrolyte support pour le (CG-MWCNT)-EPC a été réalisée avec quatre différents électrolytes:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$  0,5 mol. $\text{L}^{-1}$ , tampon phosphate 0,1 mol. $\text{L}^{-1}$  (pH = 1) et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M +  $\text{KCl}$  0.25M pour chaque électrolyte, les voltammogrammes ont été enregistrés en présence de différentes concentrations de DCF ( $10^{-7}$ ,  $4 \cdot 10^{-7}$ ,  $7 \cdot 10^{-7}$  et  $10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ). La plage de potentiel que nous avons exploré est de 0V à 1,1V par rapport à Ag/AgCl avec une vitesse de balayage fixée à 30mV  $\text{s}^{-1}$ . La Figure IV.2 illustre la superposition des différents voltammogrammes obtenus à des concentrations de DCF qui varient de  $10^{-7}$  à  $10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$  pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (A),  $\text{HCl}$  (B), tampon phosphate (C) et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$  (D).

En comparant les réponses obtenues avec les différents électrolytes, on observe que l'électrolyte support  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , KCl permet d'obtenir une meilleure réponse pour le DCF. Contrairement aux autres électrolytes, la forme des pics obtenus avec l'électrolyte support  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , KCl (voir Figure IV.3 (D)) permet de mesurer très facilement la hauteur des pics obtenus pour chaque concentration de DCF. De plus, la présence du sel de KCl a également amélioré la réponse du capteur comme indiqué par ailleurs [15]. Par conséquent,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , KCl  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 0,5$ ) a été choisi comme électrolyte support approprié dans toutes les expériences de voltampérométrie.



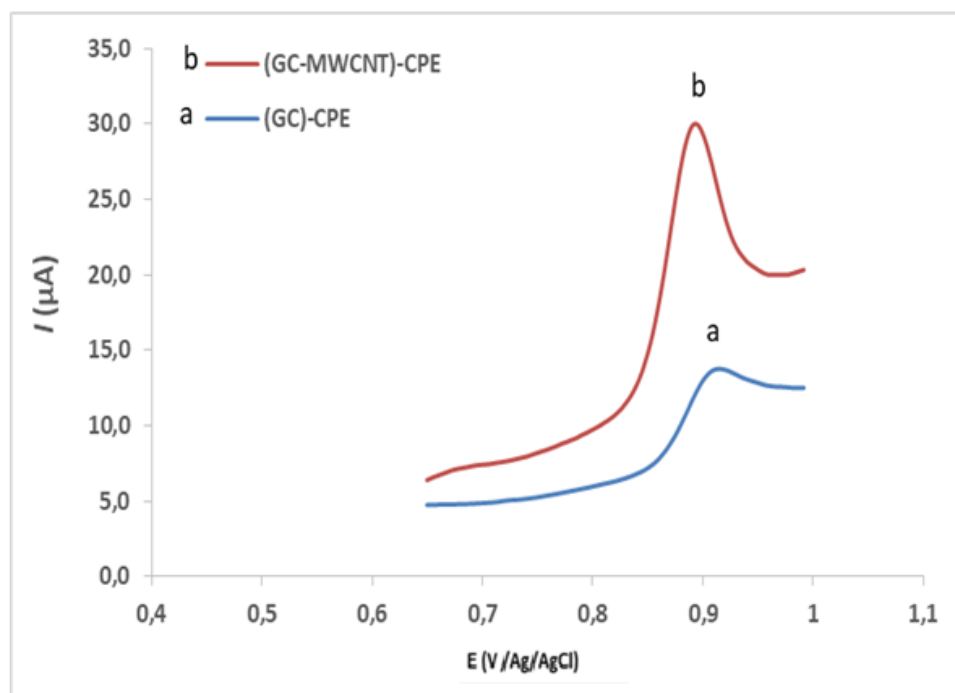
**Figure IV.2.** Voltammogrammes de (CG-MWCNT)-EPC obtenus dans  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (A),  $0,5 \text{ M HCl}$  (B), tampon phosphate (C) et  $0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,25 \text{ M KCl}$  (D) enregistrés à différentes concentration de DCF ( $10^{-7}$ ,  $4 \cdot 10^{-7}$ ,  $7 \cdot 10^{-7}$  et  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), avec  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$

## 2.2.2 Effet de la composition de la pâte sur la réponse du diclofenac

Le comportement électrochimique du DCF a été étudié à l'électrode à pâte de carbone(PC) nue et modifiée en utilisant la technique de voltampérométrie. Les tests ont été réalisés dans une solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,25 \text{ M} + \text{KCl } 0,25 \text{ M}$  avec une plage de potentiel qui varie de 0 à  $1,1 \text{ V}$  par rapport à Ag/AgCl et une vitesse de balayage de  $30 \text{ mV s}^{-1}$ . Deux pâtes de carbone (PC)

de composition différente ont été préparées: (i) poudre de graphite (80%) et liant (20%) ((CG)-PC) et (ii) poudre de graphite (50%), liant (20%) et nanotubes de carbone à parois multiples (30%) ((CG-MWCNT)-PC<sub>3</sub>).

Les voltammogrammes comparatifs de (CG)-EPC et de (GC-MWCNT)-EPC ont été enregistrés dans une solution de DCF de  $5,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Comme on peut l'observer, en comparant la réponse obtenue avec l'électrode classique à pâte de carbone nue (CG)-EPC (Figure IV.3-a) et celle obtenue avec l'électrode à pâte de carbone modifiée avec les MWCNT (GC-MWCNT)-EPC (Figure IV.3-b), l'intensité de courant du pic d'oxydation la plus élevée a été obtenue avec le (GC-MWCNT)-EPC. Le courant du pic d'oxydation augmente significativement en présence des MWCNT dans la pâte. La forme de pic du voltammogramme obtenu en présence de MWCNT dans la pâte de carbone est une caractéristique de l'oxydation du diclofénac adsorbé sur le matériau de l'électrode.



**Figure IV.3.** Voltammogrammes obtenus en utilisant le (CG)-EPC et (CG-MWCNT)-EPC dans  $5.10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> diclofenac dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 M + KCl 0,25 M avec une vitesse de balayage de 30 mV s<sup>-1</sup>

De plus, afin de comparer la réponse des deux capteurs (CG)-EPC et (GC-MWCNT)-EPC dans différentes gammes de concentration, nous avons mis en évidence les intensités de pics enregistrés en CV en présence de différentes concentrations de DCF ( $1.10^{-8}$ ,  $5.10^{-7}$ ,  $5.10^{-6}$  et mol L<sup>-1</sup>). Le Tableau IV.1 regroupe les valeurs numériques des courants des pics anodiques

(Ipa) ainsi que les valeurs des potentiels des pics anodiques (Epa obtenus à partir des voltammogrammes enregistrés pour chaque électrode. Les résultats obtenus montrent que pour une faible concentration de l'ordre de  $1.10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, on n'obtient pas de pic d'oxydation de DCF avec l'électrode non modifiée(CG)–EPC. Pour avoir un pic quantifiable il faut avoir une concentration de  $5.10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de DCF. En revanche avec l'électrode modifiée on a un pic quantifiable à une concentration de  $1.10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. Son intensité est bien proportionnelle à la concentration en solution dans le domaine  $10^{-8} - 5.10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. En comparant les intensités des pics obtenus à partir des deux électrodes avec les mêmes concentrations de DCF, il apparaît clairement que la meilleure sensibilité a été obtenue avec l'électrode modifiée (GC-MWCNT)–EPC. Cette augmentation de sensibilité est probablement due à l'augmentation de la surface active de l'électrode grâce à la nanostructuration de la pâte et par conséquent une amélioration des propriétés électrochimiques [16].

**Tableau IV.1.** Effet de la variation de la composition de la pâte sur Epa et Ipa dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 M + KCl 0,25 M et v= 30 mV s<sup>-1</sup>

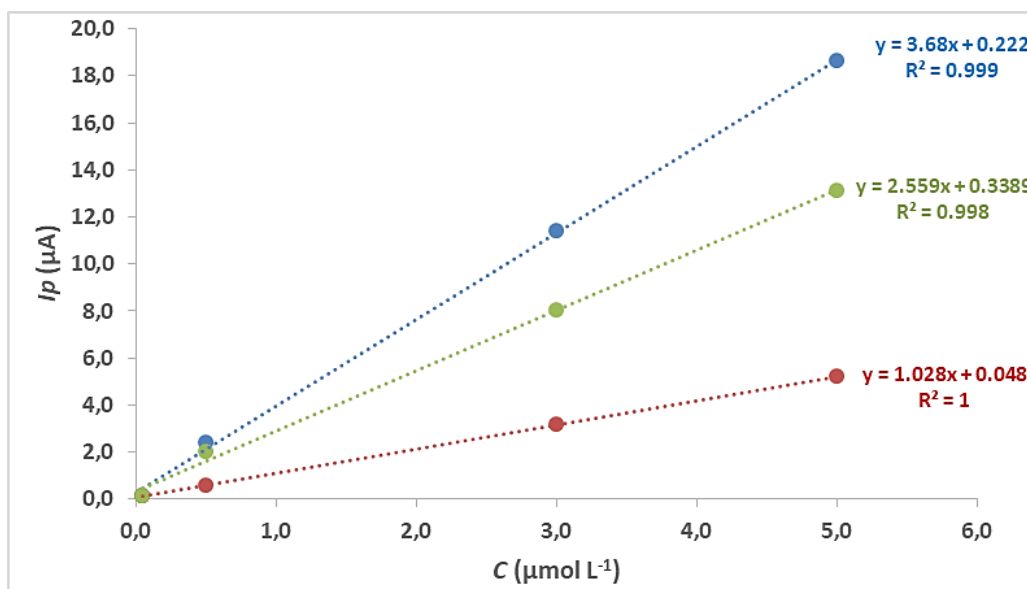
	(CG)-EPC	(CG-MWCNT)-EPC	(CG)-EPC	(CG-MWCNT)-EPC
[Diclofénac] M	Ipa (A)	Ipa (A)	Epa (V)	Epa (V)
<b>1.10<sup>-8</sup></b>	Pas de pic	3,80E-07	0,91	0,88
<b>5.10<sup>-7</sup></b>	6,60E-07	2,40E-06	0,91	0,88
<b>5.10<sup>-6</sup></b>	4,70E-06	1,62E-05	0,91	0,88

### 2.2.3 Effet du pourcentage des MWCNT sur la réponse du capteur

Dans le but d'optimiser la quantité de MWCNT dans la matrice d'électrode pour la conception du capteur, diverses compositions de masse comprenant 50 à 80% de graphite, 20% de paraffine et une quantité de 10 à 30% en masse de MWCNT ont été examinées. Pour cela, trois pâtes de carbone (PC) de composition différente (% en poids) ont été préparées: (i) poudre de graphite (70%), liant (20%) et nanotubes de carbone à multi-parois (10%) ((CG-MWCNT)-PC<sub>1</sub>) (ii) poudre de graphite (60%), liant (20%) et nanotubes de carbone à multi-parois (20%) ((CG-MWCNT)-PC<sub>2</sub>) et (iii) poudre de graphite (50%), liant (20%) et nanotubes de carbone à multi-parois (30%) ((CG-MWCNT)-PC<sub>3</sub>).



Les voltammogrammes ont été enregistrés dans une solution aqueuse contenant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25 M + KCl 0,25 M dans la gamme de potentiel 0 - 1,1 V vs Ag/AgCl à une vitesse de balayage de  $30 \text{ mV s}^{-1}$  pour quatre niveaux de concentration de DCF ( $5 \cdot 10^{-8}$  ;  $5 \cdot 10^{-7}$  ;  $3 \cdot 10^{-6}$  ;  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) afin de comparer la sensibilité de ces 3 électrodes. D'après les résultats obtenus (Figure IV.4) une relation linéaire a été observée ( $R^2 > 0,998$ ) dans la plage de concentration étudiée pour les différentes électrodes. La pente des droites augmente avec la proportion de MWCNT dans la pâte. La meilleure sensibilité (pente la plus élevée) est enregistrée pour le (GC-MWCNT)-EPC<sub>3</sub>, ce qui indique que l'ajout des MWCNT joue un rôle important dans l'amélioration de la sensibilité du capteur électrochimique pour DCF. D'après la littérature, les MWCNT rentrent dans la composition de matériaux d'électrodes, utilisés en particulier dans la détection électrochimique, en raison de leurs caractéristiques très intéressantes telles qu'une bonne conductivité électrique, une stabilité chimique élevée, une surface spécifique élevée [17]. De plus, leurs tailles nanométriques permettent d'améliorer la structuration de la matrice d'électrode conduisant ainsi à une amélioration de la sensibilité du capteur. Une étude similaire réalisée très récemment par Slim et al. [18] en utilisant une électrode plane modifiée, ils ont montré l'intérêt de l'utilisation des MWCNT pour la conception d'un capteur pour l'analyse de DCF, en comparant l'électrode nue et celle modifiée avec les MWCNT. Ils ont conclu que l'incorporation des MWCNT a conduit à une amélioration des performances analytique des capteurs.



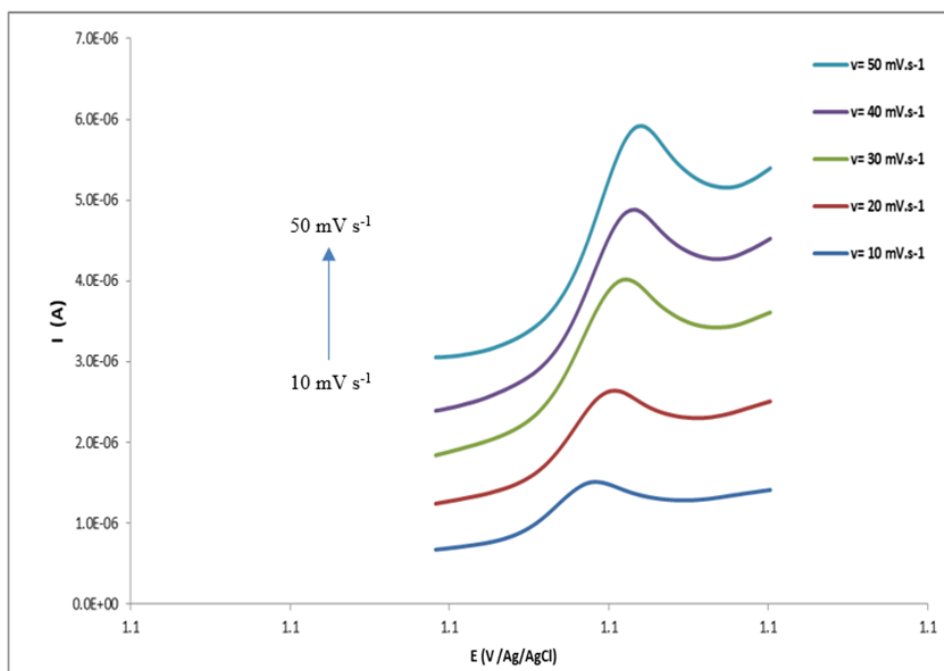
**Figure IV.4.** Variation de l'intensité du courant en fonction de la concentration en diclofénac ( $5 \cdot 10^{-8}$ ,  $5 \cdot 10^{-7}$ ,  $3 \cdot 10^{-6}$  et  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), pour les différentes pâtes de carbone (GC-MWCNT) -EPC<sub>1</sub>, (GC-MWCNT) -EPC<sub>2</sub> et (GC-MWCNT) -EPC<sub>3</sub> dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,25 M KCl ( $\text{pH} = 0,5$ ) avec une vitesse de balayage de  $30 \text{ mV s}^{-1}$

#### 2.2.4 Effet de la vitesse de balayage

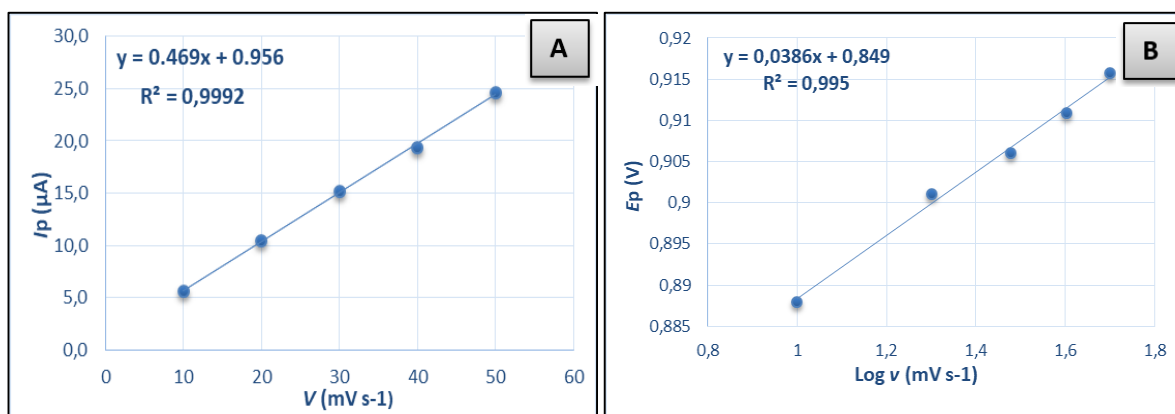
La dépendance de la réponse du courant d'oxydation du DCF à la vitesse de balayage a été étudiée par voltampérométrie cyclique afin de définir le processus à l'électrode régissant le courant de pic. Les voltammogrammes ont été enregistrés dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,25 M + KCl 0,25 M en présence de  $10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de DCF, dans la gamme de potentiel 0 - 1,1 V par rapport à Ag/AgCl et un temps d'accumulation sous agitation (300 rpm) de 18 minutes. La Figure IV.5 représente les voltammogrammes obtenus avec l'électrode (GC-MWCNT)-EPC<sub>3</sub> pour différentes vitesses de balayage de 10–50  $\text{mV} / \text{s}^{-1}$ . Les résultats obtenus montrent que les courants d'oxydation obtenus interviennent toujours au même potentiel et ils augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage  $v$ .

La Figure IV.6 (A) représente la courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage. Nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation ( $R = 0,999$ ). La relation linéaire entre le courant de pic d'oxydation ( $I_p$ ) et la vitesse de balayage ( $I_p = f(v)$ ) indique que le processus d'oxydation est contrôlé principalement par l'adsorption du DCF à la surface de l'électrode (GC-MWCNT)-EPC<sub>3</sub> (comportement de type couche mince) [19, 20]. Cette observation a également été confirmée par le tracé des potentiels des pics en fonction de logarithme de la vitesse de balayage Figure IV.6 (B) [20]. Une bonne linéarité a été obtenue pour Epa avec  $\text{Log}(v / \text{mV} \text{ s}^{-1})$ , son équation est la suivante :

$$E_{pa} (\text{V}) = 0,0386 \text{ Log}(v / \text{mV} \text{ s}^{-1}) + 0,849 \quad (R^2 = 0,995) \quad \text{Eq. 4.1}$$



**Figure IV.5.** Effet de la vitesse de balayage sur l'électrode (GC-MWCNT) -EPC<sub>3</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 M + KCl 0,25 M contenant 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup> de DCF

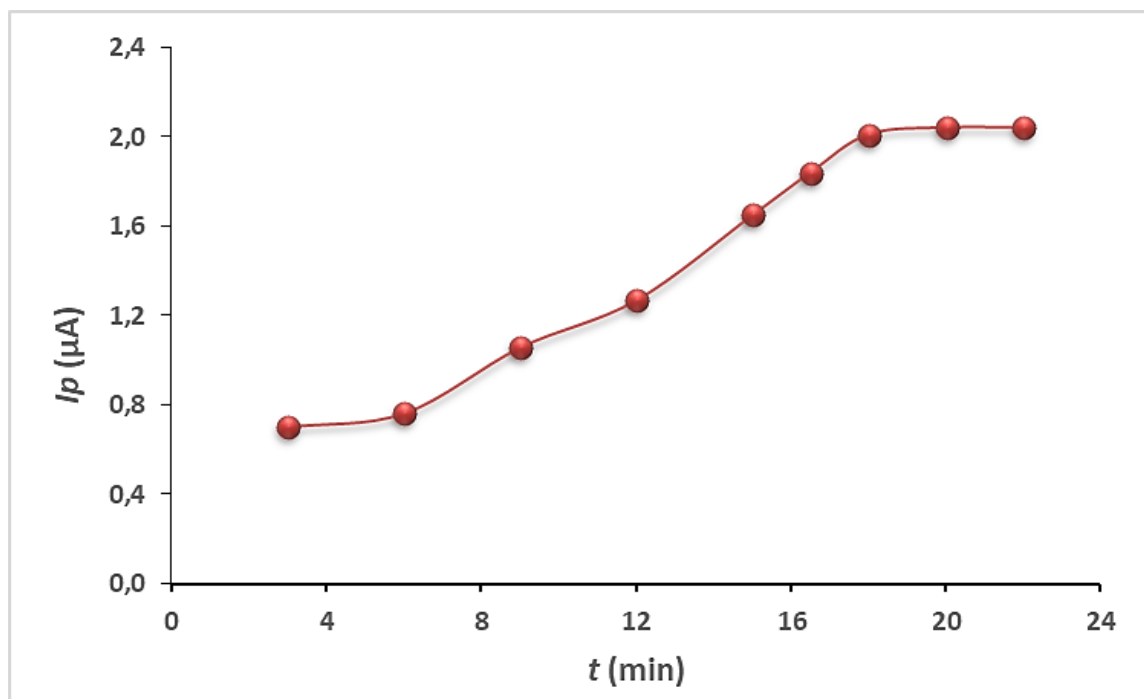


**Figure IV.6.** Courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage (A) et de variation des potentiels des pics anodiques en fonction des logarithmes des vitesses de balayage (B)

### 2.2.5 Effet du temps de préconcentration

Comme cela a déjà été montré dans le chapitre précédent pour l'analyse de l'Isoproturon, la détection de traces de DCF dépend aussi de son adsorption sur la surface de l'EPC, de sorte que le temps d'attente avant l'analyse voltampérométrique peut affecter de manière significative l'intensité de son pic d'oxydation. En effet, l'influence du temps de préconcentration sur la réponse du capteur a été examinée dans une solution aqueuse contenant une concentration de 2.10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> de DCF, sous agitation magnétique (300 rpm) et dans les conditions optimales (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 M + KCl 0,25 M ; de 0 V à 1,1V et v= 30 mV s<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>). Comme on peut le voir sur la Figure IV.7, l'intensité de courant d'oxydation augmente avec le temps d'accumulation et atteint un maximum à 18 minutes. Au-delà et jusqu'à 22 minutes, aucun changement n'a été observé indiquant que l'équilibre d'absorption du DCF sur l'électrode (GC-MWCNT)-EPC<sub>3</sub> est atteint. Nous avons ainsi fixé le temps d'accumulation à 18 minutes pour être en mesure d'obtenir une réponse optimale du capteur développé.

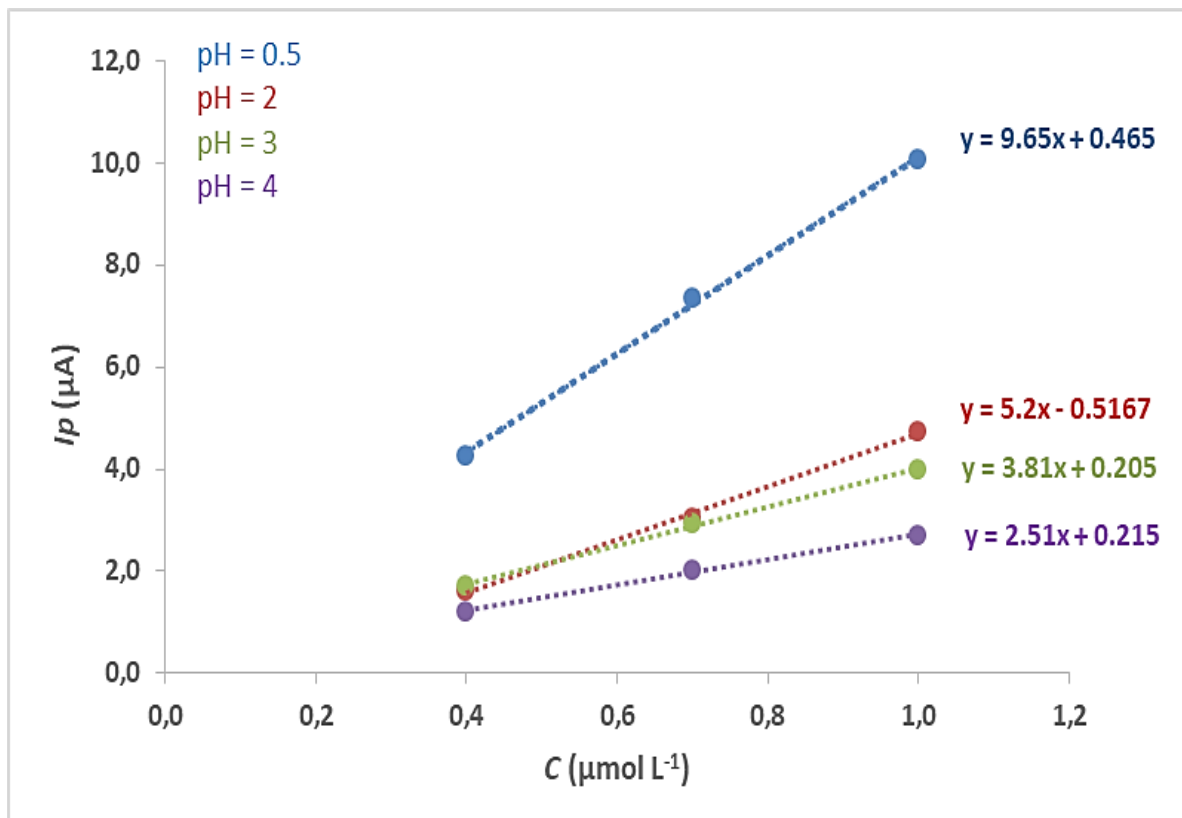


**Figure IV.7.** Effet du temps de préconcentration sur la réponse du pic de courant à (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> en présence de  $2 \cdot 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de diclofénac dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M + KCl 0,25M avec une vitesse de balayage de 30 mV s<sup>-1</sup>, sous agitation magnétique (300 tr/min)

## 2.2.6 Effet du pH

Le pH de l'électrolyte support est l'un des paramètres les plus importants dans l'étude électrochimique. Le pH d'une solution influence généralement les réactions électrochimiques, et l'affinité du DCF vis-à-vis de la surface du matériau d'électrode. Il permet de contrôler le potentiel de l'oxydation du DCF en déplaçant le potentiel redox vers des directions plus positives ou négatives avec des intensités de courants variables. Afin d'obtenir l'intensité maximale des courants de pic d'oxydation, l'effet du pH sur l'oxydation du DCF à l'électrode (GC-MWCNT-EPC<sub>3</sub>) a été étudié par la voltampérométrie cyclique dans la plage de pH de 0,5 à 4,0 en opérant dans les conditions optimales H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 M + KCl 0,25 M ; de 0 V à 1,1 V ; temps de préconcentration de 18 mn et  $v = 30$  mV s<sup>-1</sup>). Les voltampérogrammes enregistrés à différentes concentrations de DCF ( $0,4$  ;  $0,7$  et  $1,0 \cdot 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>) ont permis de comparer la sensibilité du capteur pour chaque pH. D'après la figure IV.8, la variation du courant de pic

en fonction de la concentration est linéaire et plus le pH diminue plus la sensibilité du capteur (GC-MWCNT) -EPC<sub>3</sub> augmente (pente de la droite plus élevée). La meilleure sensibilité obtenue est de loin celle à pH 0,5.



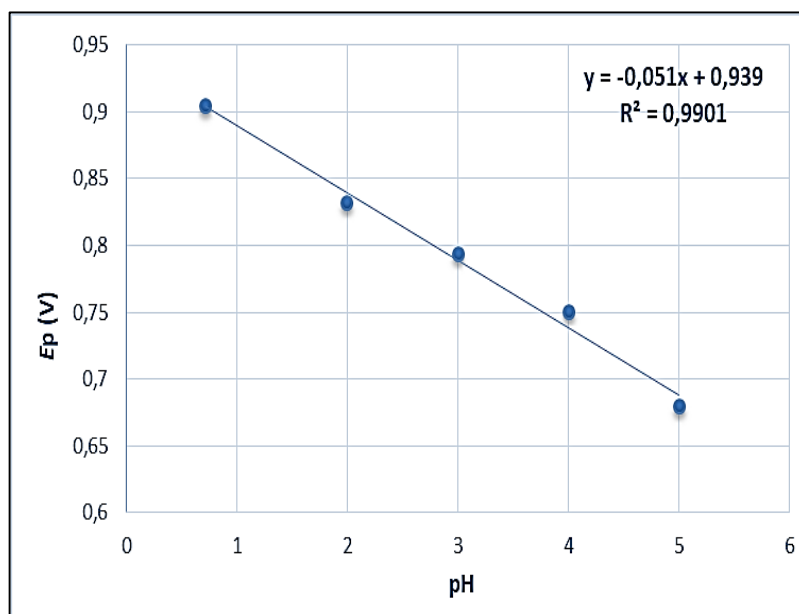
**Figure IV.8.** Effet du pH sur la réponse voltampérométrique de l'électrode (GC-MWCNT) -EPC<sub>3</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 M + KCl 0,25 M contenant différentes concentrations de diclofénac (0,4, 0,7 et 1 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>),  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$

Les résultats obtenus montrent une forte dépendance du pH de la solution. Cela a été attribué aux propriétés acido-basiques du DCF, la charge de surface de (CG-MWCNT)-PC, ainsi que le mécanisme d'oxydation de DCF. De plus, en traçant la variation des pics anodiques en fonction du pH (Figure IV.9), nous avons constaté que les potentiels des pics de l'oxydation du DCF se déplacent vers des valeurs négatives avec l'augmentation du pH du milieu suggérant l'implication du proton dans la réaction d'oxydation du DCF. Cette variation du potentiel de pic anodique (E<sub>pa</sub>) pour l'oxydation du DCF à (CG-MWCNT)-EPC<sub>3</sub> montre une relation linéaire en fonction du pH de la solution selon l'équation suivante :

$$E_{pa} = -0,051 \text{ pH} + 0,94 \quad (R^2 = 0,990) \quad \text{éq. 4.2}$$

Le coefficient de corrélation et la pente sont respectivement de 0,990 et 0,051 V / pH. La valeur de pente est proche de la valeur théorique 0,059 V / pH (comportement Nernstien à 293 K) [21]. Selon l'équation de Nernst de  $E_p$  (V), la pente =  $2,3 RT (m / n) / pH$  ( $n$  est le nombre d'électrons alors que  $m$  est le nombre de protons). ce qui confirme que le même nombre d'électrons et de protons ( $n=m=2$ ) ont été transférés lors de l'oxydation électrochimique du DCF [22, 23]. Cette conclusion est conforme avec le mécanisme réactionnel proposé pour l'électro-oxydation du DCF à l'électrode (CG-MWCNT)-EPC<sub>3</sub> comme indiqué dans le schéma de la Figure IV.10 [24, 25].

La meilleure sensibilité a été enregistrée à pH 0,5, par conséquent, le pH 0,5 a été considéré comme pH optimal pour toutes les expériences voltampérométriques.



**Figure IV.9.** La variation du potentiel anodique de l'oxydation de DCF avec le pH du milieu, obtenue avec l'électrode (GC-MWCNT) -EPC<sub>3</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ KCl 0,25 mol L<sup>-1</sup> contenant 1.10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> de DCF

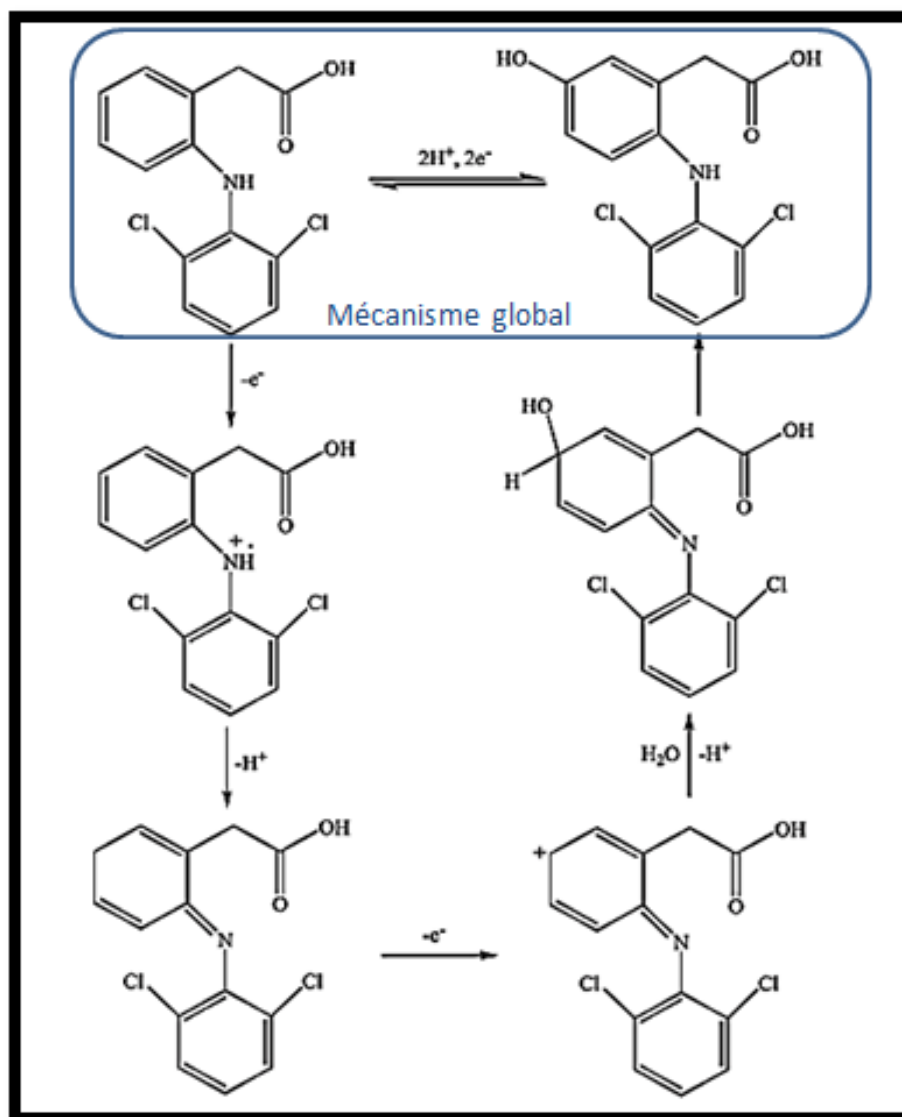


Figure IV.10. Mécanisme probable de l'électrooxydation de diclofénac

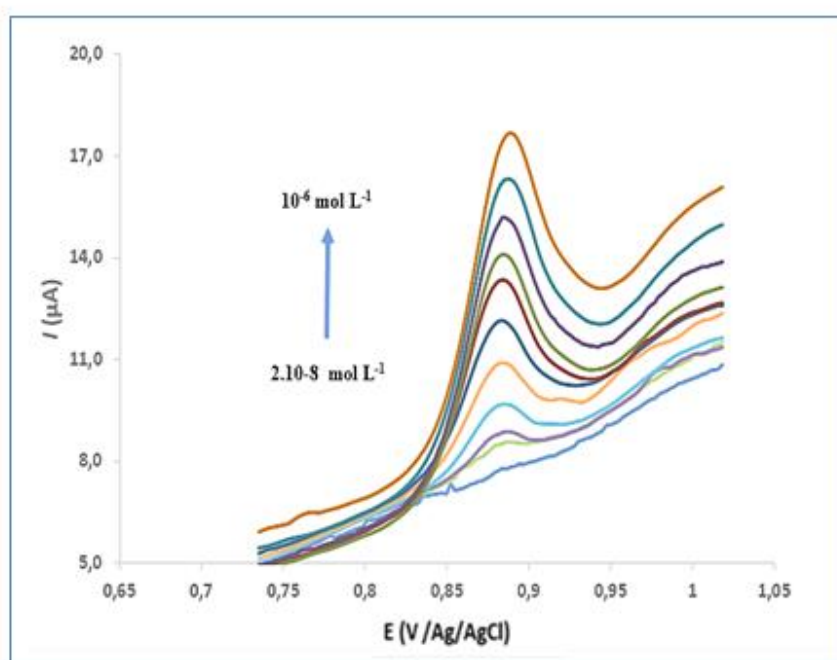
## 2.3 Validation analytique de la méthode proposée

### 2.3.1 Performances du capteur (CG-MWCNT)-EPC

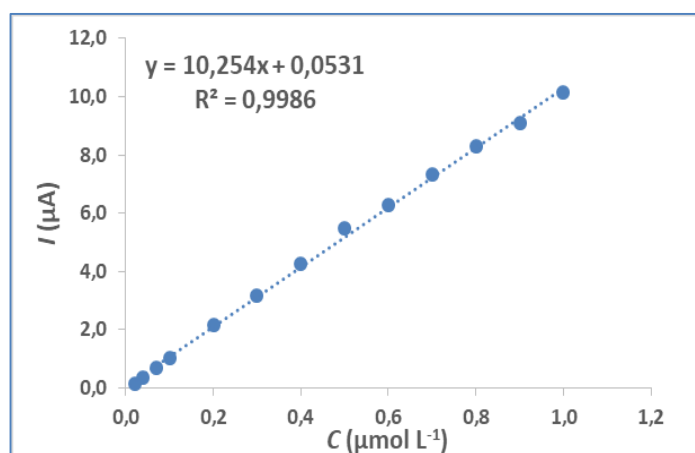
La courbe d'étalonnage a été obtenue dans les conditions optimales ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25 M + KCl 0,25 M ; 0-1,1 V ;  $v = 30 \text{ mV.s}^{-1}$  et temps d'attente 18 mn sous agitation). Des voltampérogrammes ont été enregistrés pour différentes concentrations de DCF avec l'électrode (GC-MWCNT)-EPC<sub>3</sub> (Figure VI. 11). Comme le montre la Figure VI. 12, l'intensité de courant d'oxydation des pics augmente linéairement avec la concentration de DCF dans la gamme 0,02 à  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ . L'équation de régression correspondante à la droite d'étalonnage (Figure IV.10) a été exprimée comme :

$$I_{pa} \text{ (A)} = 10,3 C + 5,07 \cdot 10^{-8} \text{ (mol L}^{-1}\text{)} \quad (R^2 = 0,999)$$

La sensibilité a été obtenue à partir de la valeur de la pente de la droite d'étalonnage et elle est de  $10,33 \text{ A.mol}^{-1}\text{.L}$ . La limite de détection et la limite de quantification ont été estimées en utilisant les équations **3.1** et **3.2** définies dans le chapitre III [25, 26]. La LOD et la LOQ de détection calculées sont respectivement de  $0,004 \mu\text{mol L}^{-1}$  et  $0,014 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Ainsi, le capteur proposé (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> avec une faible LOD de 4 nM, associé à un choix d'électrolyte qui est favorable à l'adsorption du DCF, apparaît comme un capteur approprié pour l'analyse des traces de DCF.



**Figure IV.11.** Voltammogrammes obtenus à l'électrode (GC-MWCNT) -EPC<sub>3</sub> ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , KCl;  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ ) ( $\text{pH} = 0,5$ ) pour différentes concentrations de diclofénac qui variant de  $0,02$  à  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ )



**Figure IV.12.** Courbe d'étalonnage de variation des courants des pics anodiques en fonction de la concentration de DCF



### 2.3.2 Répétabilité et reproductibilité de la méthode proposée

Une évaluation de la répétabilité et de la reproductibilité du capteur proposé (GC-MWCNT)-EPC<sub>3</sub> a été réalisée en utilisant quatre concentrations de DCF: 1, 4, 7 et 10 .10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>. Les intensités de courants ont été enregistrées avec la technique voltampérométrie dans les conditions optimales en utilisant la même solution standard de DCF. La précision des deux paramètres a été calculée à partir du coefficient de variation (RSD) sur une gamme d'essais de quatre répliques (n=4) en utilisant la formule de l'équation III.1 citée dans le chapitre précédent.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.2. La répétabilité de (CG-MWCNT)–EPC<sub>3</sub> a été évaluée en utilisant la même électrode. Nous avons obtenu pour les différentes concentrations, des écarts types relatifs (RSD) n'excédant pas 3,5%. La reproductibilité de la réponse pour le DCF a été étudiée à l'aide de quatre capteurs, préparés indépendamment par la même procédure dans les mêmes conditions optimisées. Un résultat acceptable a été obtenu avec des RSD qui ne dépassent pas 8,5%. D'après ces résultats, ce capteur proposé à une bonne répétabilité et reproductibilité.

**Tableau IV.2.** Étude de la répétabilité et de la reproductibilité de (GC-MWCNT)-EPC<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl; 0,25 mol L<sup>-1</sup>) (pH = 0,5), dans la gamme de concentration de DCF de 10<sup>-7</sup> - 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, v = 30 mV s<sup>-1</sup>

Concentration en diclofenac (×10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup> )	Répétabilité de I <sub>p</sub> RSD* (%)	Reproductibilité de I <sub>p</sub> RSD* (%)
<b>1</b>	2,41	8,44
<b>4</b>	3,47	5,26
<b>7</b>	2,24	4,47
<b>10</b>	1,28	2,44

\* n= (4)

### 2.3.3 Effet des interférences

Certains composés peuvent être considérés comme des interférents potentiels dans la réponse analytique du capteur développé (GC-MWCNT)-EPC<sub>3</sub>. C'est pourquoi l'influence de diverses substances en tant que composés susceptibles d'interférer potentiellement avec la détermination du DCF a été étudiée dans les conditions optimales (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 M + KCl 0,25 M ; de 0 V à 1,1V ; temps de préconcentration de 18 mn et v = 30mV s<sup>-1</sup>). Des mesures de

voltampérométrie ont été effectuées avec des solutions contenant  $10^{-6}$  mol L $^{-1}$  de DCF et 1 mol L $^{-1}$  de K $^{+}$ , Na $^{+}$ , PO $4^{2-}$ , Cl $^{-}$  et SO $4^{2-}$ . Les résultats obtenus ont montré que la présence de K $^{+}$ , Na $^{+}$ , PO $4^{2-}$ , Cl $^{-}$  et SO $4^{2-}$  même à des grandes concentrations n'a aucune influence sur la réponse du capteur. De plus, lors de l'analyse en présence des ajouts de  $10^{-5}$  mol L $^{-1}$  de glyphosate, chlorodecone, epoxiconazol, propazine, tebuconazol, atrazine et bisphénol A, aucun signal n'a été détecté avec le (GC-MWCNT)-EPC $_3$  dans les mêmes conditions opératoires appliquées pour l'analyse du DCF.

En outre, la Figure IV.13 représente les intensités des pics obtenus par l'exploitation de voltampérogrammes enregistrés avec le (CG-MWCNT)-EPC $_3$  dans  $10^{-6}$  mol L $^{-1}$  du DCF en présence de divers interférents potentiels à des concentrations égales, 10 fois et 100 fois supérieures. Lorsque  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  de glucose, sulfaméthazine, urée, glucose, acide ascorbique, valine, acide oxalique ou caféine ont été ajoutés à la solution, nous avons observé de légères variations de moins de 5% de l'intensité de courant initial. Cependant, l'ajout de  $10^{-3}$  mol L $^{-1}$  de glucose, d'acide ascorbique et de caféine diminue l'intensité de courant de plus de 5%. Ainsi, pour ces composés, la limite tolérée ne doit pas dépasser  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$ . Ces résultats ont révélé que l'électrode (CG-MWCNT)-EPC $_3$  proposée a une sélectivité élevée en présence de concentrations excessives d'interférents chimiques organiques et inorganiques. Même si nous n'avons pas testé toutes les molécules susceptibles de s'oxyder dans la gamme du potentiel d'oxydation DCF, nous n'avons pas observé d'influence significative sur le courant de pic du DCF avec les interférents potentiels testés comme l'acide ascorbique, la caféine, la sulfaméthazine. Ces molécules s'oxydent normalement dans la plage de potentiel 0,4-1,1 V mais sont plutôt des molécules hydrophiles ( $\log K_{ow} \leq 1,5$ ) en comparaison avec le diclofénac qui a un caractère hydrophobe ( $\log K_{ow} = 4,51$ ). Ce n'est probablement pas la seule raison qui pourrait expliquer cette sélectivité puisque  $\log K_{ow}$  est supérieur à 2 pour la propazine, le tébuconazole, l'atrazine (voir tableau IV.3). En effet, la possibilité de charge sur molécule, en relation avec la valeur de pK $_a$  pour la fonction amine, pourrait être défavorable à l'adsorption. Ainsi, les interférents potentiels testés (propazine, tébuconazole, atrazine) ont un pK $_{a1}$  supérieur à 1 (respectivement 1,7; 2,3; 1,6 ; tableau IV.3) ce qui indique qu'ils sont chargés positivement sous forme protonée dans le cas de notre électrolyte (pH <1). Ces arguments sont en accord avec la bonne sélectivité de l'EPC modifié vis-à-vis de la détection du diclofénac dans H $_2$ SO $_4$ .

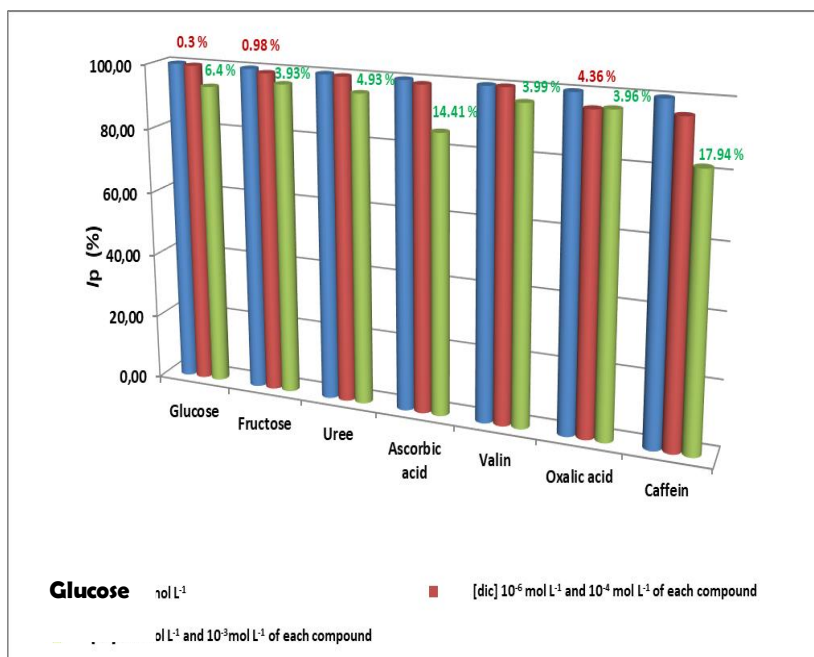


Figure IV.13. Histogramme illustre l'influence des composés interférents sur le courant de pic d'oxydation du DCF

Tableau IV.3. Valeurs des caractéristiques physico-chimiques ( $\log K_{ow}$  et  $pK_{a1}$ ) du DCF et de différents interférents potentiels

	DCF	Sulfametazine	caféine	glyphosate	propazine	tebuconazole	atrazine
Log Kow	4,5	0,14	-0,07	-3,4	2,93	3,7	2,61
pKa1	0,42	2,65	14	2,34	1,7	2,3	1,6

### 2.3.4 Analyse d'échantillons réels

L'analyse électrochimique directe d'une espèce électroactive dans un échantillon peut poser certains problèmes: le milieu de l'échantillon peut être incompatible avec les analyses électrochimiques et/ou il peut y avoir interférence d'autres espèces électroactives de l'échantillon sur la mesure. Pour évaluer la validité de la méthode proposée, le (GC-MWCNT)–EPC<sub>3</sub> a été appliqué pour la détermination du DCF dans l'eau du robinet locale ainsi que dans l'eau du lac (étang de Dezedeul à Cesson-Sevigne, Bretagne France). Aucune trace de DCF n'a été détectée avec l'électrode modifiée (inférieure à la LOD). L'analyse a ensuite été effectuée avec des échantillons d'eau enrichis de centaines de nano-molaires de concentration de DCF et les mesures de concentration de DCF ont été obtenues par la méthode des ajouts dosés (Chapitre II) dans des conditions optimales (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 M + KCl 0,25 M ; potentiel 0 - 1,1 V;  $v = 30 \text{ mV.s}^{-1}$  et temps d'accumulation de 18 mn.

Les tableaux IV.4 et IV.5 regroupent les valeurs numériques obtenues pour les deux échantillons d'eau (l'eau du robinet locale et l'eau du lac). Les moyennes et les l'écart-types ont été obtenus par rapport aux courants de pic d'oxydation mesurés pour chaque ajout de DCF.

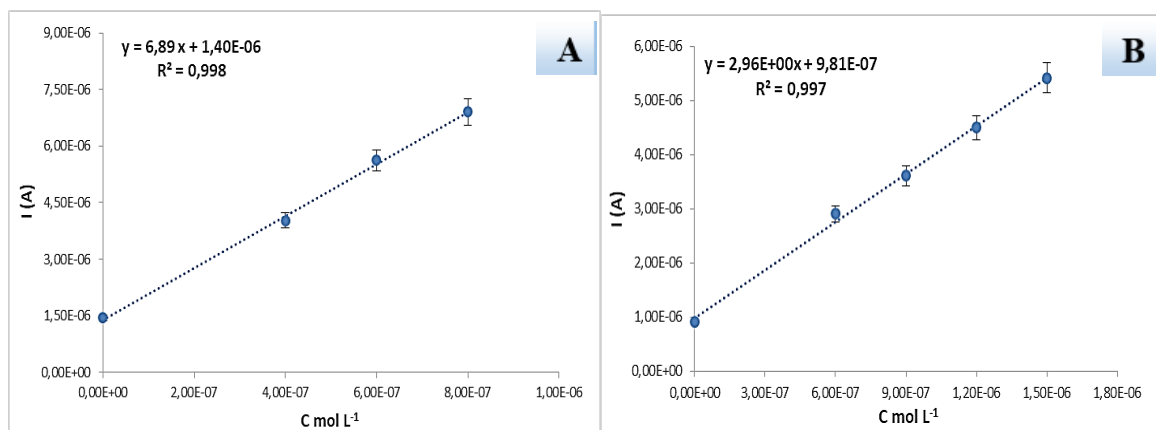
**Tableau IV.4.** Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout de DCF dans l'eau du robinet local

[Dic] $\mu\text{M}$	I <sub>1</sub> (A)	I <sub>2</sub> (A)	I <sub>3</sub> (A)	I <sub>4</sub> (A)	I <sub>moy</sub> (A)	Écart-type
<b>C<sub>x</sub> + 0,2</b>	1,44E-06	1,39E-06	1,42E-06	1,52E-06	1,44E-06	5,56E-08
<b>0,4</b>	4,01E-06	4,09E-06	3,97E-06	4,05E-06	4,03E-06	5,16E-08
<b>0,6</b>	5,70E-06	5,61E-06	5,53E-06	5,66E-06	5,63E-06	7,32E-08
<b>0,8</b>	6,87E-06	6,91E-06	6,88E-06	6,96E-06	6,91E-06	4,04E-08

**Tableau IV.5.** Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout de DCF dans l'eau du lac (étang de Dezedeul à Cesson-Sevigne, Bretagne France)

[Dic] $\mu\text{M}$	I <sub>1</sub> (A)	I <sub>2</sub> (A)	I <sub>3</sub> (A)	I <sub>4</sub> (A)	I <sub>moy</sub> (A)	Écart-type
<b>C<sub>x</sub> + 0,3</b>	9,14E-07	9,01E-07	9,32E-07	9,10E-07	9,14E-07	1,30E-08
<b>0,6</b>	2,73E-06	2,58E-06	2,38E-06	2,49E-06	2,55E-06	6,27E-07
<b>0,9</b>	3,56E-06	3,54E-06	3,84E-06	3,50E-06	3,61E-06	5,83E-07
<b>1,2</b>	4,41E-06	4,52E-06	4,70E-06	4,36E-06	4,50E-06	6,43E-07
<b>1,5</b>	5,50E-06	5,29E-06	5,71E-06	5,19E-06	5,42E-06	1,58E-07

Ces valeurs numériques ont permis de tracer les deux courbes (A) et (B) (Figure IV.12) obtenus respectivement pour l'eau du robinet locale et l'eau du lac. De plus, à partir des équations de régressions linéaires obtenues pour leurs droites d'étalonnages, on a pu calculer les concentrations initiales C<sub>x</sub> pour chaque échantillon en utilisant l'équation 2.7 définie dans chapitre II.



**Figure IV.14.** Représentation graphique de l'étalonnage par ajouts dosés obtenus pour les deux échantillons eau de robinet locale (A) et l'eau du lac (B)

Afin de vérifier la justesse de la méthode appliquée, nous avons calculé les RSD (%) et les taux de recouvrement pour chaque échantillon en utilisant l'équation 2.8 définie dans le chapitre II. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.6, les valeurs des taux de recouvrement et les RSD (%) obtenus (avec 4 répétitions) pour les échantillons d'eau du robinet et d'eau de lac sont respectivement de 101,9%, 2,5% et 98,9%, 0,6% indiquant qu'il n'y avait aucune interférence sur la réponse de (GC-MWCNT) –EPC<sub>3</sub> (pas d'effets de matrice). Par conséquent, l'électrode modifiée proposée pourrait être appliquée directement juste après l'acidification avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans l'analyse d'échantillons environnementaux avec des résultats très satisfaisants.

**Tableau IV.6.** Analyse d'échantillons d'eau du robinet et d'eau de lac enrichis avec du DCF à l'électrode (GC-MWCNT) -EPC<sub>3</sub> avec la méthode des ajouts dosés

Échantillons	Concentration de dopage en DCF (μM)	Concentration moyenne trouvée de DCF (μM)	RSD* (%)	pourcentage de recouvrement (%)
Eau du robinet	0,20	0,204 ± 0,010**	2,54	101,9
Eau du lac	0,30	0,296 ± 0,002**	0,58	98,9

\* n= (4) \*\* marge d'erreur (α=0,05)

### 2.3.5 Comparaison avec les travaux ultérieurs

Le Tableau IV.7 ci-dessous répertorie les différents résultats portant sur la détection de DCF. Il permet de comparer les performances du capteur présenté dans ce chapitre avec ceux issus

de la littérature selon différents critères tels que ; la composition de la matrice d'électrode qui nous permet de faire une estimation sur le cout du capteur développé, la gamme de linéarité et la limite de détection qui sont deux critères importants qui nous renseignent sur d'éventuelles applications dans les milieux environnementaux. Les données du Tableau IV.7 montrent que plusieurs groupes utilisent des MWCNT, qui comme vu précédemment, sont de bons semi-conducteurs. D'après ce qui a été porté dans la littérature, le capteur présenté dans cette étude se place très bien parmi ceux présents dans la littérature, les données comparatives suggéraient la supériorité du capteur actuel sur certaines méthodes précédemment rapportées, en particulier pour la limite de détection et la sensibilité. Cette particularité est probablement due à l'étape d'accumulation de l'analyte à la surface de notre électrode en milieu acide (pH= 0,5). Les données comparatives révèlent ainsi que le capteur proposé pourrait être une bonne méthode d'analyse alternative pour la détermination de traces de DCF.

**Tableau IV.7.** Comparaison de différents capteurs pour la détection de DCF

<b>Electrode</b>	<b>Gamme de linéarité (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Limite de détection (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Ref</b>
<b>Graphite</b>	2,56–9.5	0,76	[27]
<b>Carbonpaste/CNTs</b>	2–100	0,8	[28]
<b>AuNPs/MWCNT/CCE</b>	0,03-200	0,02	[29]
<b>TEPC</b>	10-140	3,28	[14]
<b>MCNT/Cu(OH)<sub>2</sub></b>	0,18-119	0,04	[30]
<b>IL/CNTPE</b>	0,3-750	0,09	[31]
<b>Cu-ZEGE</b>	3-15	0,3	[32]
<b>DCF-MIP</b>	0,005-0,54	0,0016	[33]
<b>NHMN</b>	196-2650	31,7	[34]
<b>EPPGE</b>	0,025-1,5	0,02	[24]
<b>HN/f-MWCNTs / GC</b>	0,05-1,00	0,012	[20]
<b>GCE/APTES-Amino-AT-Silica</b>	0,3–20	0,053	[15]
<b>P (rGO)-t /IP</b>	16-270	3	[35]
<b>COOH-(f-MWCNTs) /(GCE)</b>	2 - 15	0,1	[18]
<b>Au-Pt b/MWCNT</b>	0,5-1000	0,03	[36]
<b>(CG-MWCNT)-EPC</b>	0,02- 1	0,004	<b>Ce travail</b>

*TEPC: électrode en pâte de carbone modifiée à la tyrosine; NHMN: nickel modifié à l'hydroxyde de nickel; EPPGE: électrode en graphite pyrolytique à plan de bord; HN: nanocellulose hybride; P (rGO) -t / IP Polyaniline- oxyde de graphène réduit -triphénylamine / polymère imprimé; COOH- (f-MWCNT) / (GCE): film de nanotubes de carbone à parois multiples fonctionnalisé COOH enduit sur une électrode de carbone vitreux; Au-Pt b / MWCNT: Nanoparticules bimétalliques Au-Pt décorées de nanotubes de carbone à parois multiples.*

### 3. Conclusion

Dans la présente étude, une méthode électrochimique simple et sensible pour la détermination du DCF a été développée en utilisant une électrode à pâte de carbone modifiée avec des nanotubes de carbone à multi-parois (GC-MWCNT) -EPC. La technique voltampérométrique a permis d'étudier l'influence du pH sur le courant de pic anodique ( $E_p = 0,87 \text{ V} / \text{Ag/AgCl}$ ) du DCF. Les conditions de fonctionnement ont été optimisées. Ainsi, la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25 M + KCl 0,25 M a été choisie comme électrolyte support approprié pour un contrôle d'une adsorption sensible du DCF. En effet, la combinaison d'un capteur à pâte de carbone nanostructurée par les MWCNT et de l'électrolyte acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  garantit une sensibilité et une sélectivité intéressantes de la méthode développée. Le capteur proposé présente une limite de détection basse de l'ordre de  $4 \text{ nmol L}^{-1}$ , une large plage de concentration linéaire (3 décades), une bonne répétabilité et reproductibilité (globalement les RSD sont inférieurs à 8,4 %), une sélectivité acceptable, une facilité de préparation et un faible coût (Coût de la préparation d'une pâte de carbone pour 3 remplissages a été estimé à 0,35 euro (54 DA), cf. Annexe 1). De plus, la méthode proposée peut potentiellement être appliquée pour la détermination électrochimique du DCF dans des échantillons réels avec des résultats satisfaisants, les pourcentages de récupération pour les échantillons dopés étant très proches de 100 % (différence de 2 % maximum). La faible interférence de substances avec des concentrations importantes comme l'urée et le glucose, permettent d'utiliser ce capteur pour la détermination du DCF dans l'urine. Ce projet présente donc un intérêt réel pour la réalisation du capteur pour la détection du DCF en conditions réelles.

## Références

- [1] M. Tunçay, S. Çaliş, H. S. Kaş, M. T. Ercan, İ. Peksoy, et A. A. Hincal, « Diclofenac sodium incorporated PLGA (50:50) microspheres: formulation considerations and in vitro/in vivo evaluation », *Int. J. Pharm.*, vol. 195, p. 179- 188, 2000.
- [2] M. M. Sein, M. Zedda, J. Tuerk, T. C. Schmidt, A. Golloch, et C. Von Sonntag, « Oxidation of diclofenac with ozone in aqueous solution », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, p. 6656- 6662, 2008.
- [3] Avis de l'Anses Saisine n° 2016-SA-0135, « relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de diclofénac dans les eaux destinées à la consommation humaine », 2019.
- [4] A. J. Al-Rajab, L. Sabourin, D. R. Lapen, et E. Topp, « The non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac is readily biodegradable in agricultural soils », *Sci. Total Environ.*, vol. 409, p. 78- 82, 2010.
- [5] D. J. Perisic, M. Kovacic, H. Kusic, U. L. Stangar, V. Marin, et A. L. Bozic, « Comparative analysis of UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV-A/TiO<sub>2</sub> processes for the degradation of diclofenac in water », *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 118, p. 451- 462, 2016.
- [6] A. Chmielewska, L. Konieczna, A. Plenis, et H. Lamparczyk, « Sensitive quantification of chosen drugs by reversed-phase chromatography with electrochemical detection at a glassy carbon electrode », *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life. Sci.*, vol. 839, p. 102- 111, 2006.
- [7] B. T. Alquadeib, « Development and validation of a new HPLC analytical method for the determination of diclofenac in tablets », *Saudi Pharm. J.*, vol. 27, p. 66- 70, 2019.
- [8] B. Yilmaz, « GC-MS Determination of Diclofenac in Human Plasma », 2010, *Chromatographia*, vol. 71, p. 549–551, 2010.
- [9] M. C. Blanco- López, L. Fernández- Llano, M. J. Lobo- Castañón, A. J. Miranda- Ordieres, et P. Tuñón- Blanco, « Voltammetry of Diclofenac at Graphite, Carbon Composites, and Molecularly Imprinted Polymer- Composite Electrodes », *Anal. Lett.*, vol. 37, p. 915- 927, 2004.
- [10] R. Bhushan, D. Gupta, et A. Mukherjee, « Liquid chromatographic analysis of certain commercial formulations for non-opioid analgesics », *Biomed. Chromatogr.*, vol. 21, p. 1284- 1290, 2007.
- [11] M. E. M. Hassouna et H. O. Salem, « Novel Spectrophotometric Methods for Simultaneous Determination of Rosuvastatin Calcium, Timolol Maleate and Diclofenac



- Sodium in Pharmaceutical Ternary Mixture and Spiked Human Plasma », *J. Pharm. Res. Int.*, vol. 1, p. 1- 21, 2019.
- [12] Z. Malá, P. Gebauer, et P. Boček, « Capillary isotachophoresis with ESI-MS detection: Methodology for highly sensitive analysis of ibuprofen and diclofenac in waters », *Anal. Chim. Acta*, vol. 907, p. 1- 6, 2016.
- [13] P. Daneshgar, P. Norouzi, M. Ganjali, R. Dinarvand, et A. Moosavi-Movahedi, « Determination of Diclofenac on a Dysprosium Nanowire- Modified Carbon Paste Electrode Accomplished in a Flow Injection System by Advanced Filtering », *Sensors*, vol. 9, p. 7903- 7918, 2009.
- [14] B. K. Chethana, S. Basavanna, et Y. Arthoba Naik, « Voltammetric Determination of Diclofenac Sodium Using Tyrosine-Modified Carbon Paste Electrode », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, p. 10287- 10295, 2012.
- [15] S. L. Z. Jiokeng, I. K. Tonle, et A. Walcarius, « Amino-attapulgit/mesoporous silica composite films generated by electro-assisted self-assembly for the voltammetric determination of diclofenac », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 287, p. 296- 305, 2019.
- [16] A. Mokhtari, H. Karimi-Maleh, A. A. Ensafi, et H. Beitollahi, « Application of modified multiwall carbon nanotubes paste electrode for simultaneous voltammetric determination of morphine and diclofenac in biological and pharmaceutical samples », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 169, p. 96- 105, 2012.
- [17] F. Stan, R. T. Rosculet, et C. Fetecau, « Direct Current method with reversal polarity for electrical conductivity measurement of TPU/MWCNT composites », *Measurement*, vol. 136, p. 345- 355, 2019.
- [18] C. Slim, N. Tlili, C. Richard, S. Griveau, et F. Bedioui, « Amperometric detection of diclofenac at a nano-structured multi-wall carbon nanotubes sensing films », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 107, p. 107-454, 2019.
- [19] M. Shalauddin, S. Akhter, S. Bagheri, M. S. Abd Karim, N. Adib Kadri, et W. J. Basirun, « Immobilized copper ions on MWCNTS-Chitosan thin film: Enhanced amperometric sensor for electrochemical determination of diclofenac sodium in aqueous solution », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, p. 19951- 19960, 2017.
- [20] Md. Shalauddin, S. Akhter, W. J. Basirun, S. Bagheri, N. S. Anuar, et Mohd. R. Johan, « Hybrid nanocellulose/f-MWCNTs nanocomposite for the electrochemical sensing of diclofenac sodium in pharmaceutical drugs and biological fluids », *Electrochimica Acta*, vol. 304, p. 323- 333, 2019.

- [21] A. A. Ensafi, M. Izadi, et H. Karimi-Maleh, « Sensitive voltammetric determination of diclofenac using room-temperature ionic liquid-modified carbon nanotubes paste electrode », *Ionics*, vol. 19, p. 137- 144, 2013.
- [22] N. C. Honakeri, S. J. Malode, R. M. Kulkarni, et N. P. Shetti, « Electrochemical behavior of diclofenac sodium at coreshell nanostructure modified electrode and its analysis in human urine and pharmaceutical samples », *Sens. Int.*, vol. 1, p. 100002, 2020.
- [23] K. Sarhangzadeh, A. A. Khatami, M. Jabbari, et S. Bahari, « Simultaneous determination of diclofenac and indomethacin using a sensitive electrochemical sensor based on multiwalled carbon nanotube and ionic liquid nanocomposite », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 43, p. 1217–1224, 2013.
- [24] R. N. Goyal, S. Chatterjee, et A. R. S. Rana, « The effect of modifying an edge-plane pyrolytic graphite electrode with single-wall carbon nanotubes on its use for sensing diclofenac », *Carbon*, vol. 48, p. 4136- 4144, 2010.
- [25] R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko, L. R. Zagitova, V. Y. Guskov, et D. I. Dubrovsky, « Chiral voltammetric sensor for warfarin enantiomers based on carbon black paste electrode modified by 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 861, p. 113-986, 2020.
- [26] M. M. Charithra et J. G. Manjunatha, « Poly (l-Proline) modified carbon paste electrode as the voltammetric sensor for the detection of Estriol and its simultaneous determination with Folic and Ascorbic acid », *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 2, p. 365- 371, 2019.
- [27] A.-L. Gy, G. A. Álvarez-Romero, A. Z. amora-Suárez, M. Palomar-Pardavé, A. Rojas-Hernández, J. A. Rodríguez-Ávila et M. E. Páez-Hernández, « New insights on diclofenac electrochemistry using graphite as working electrode », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 794, p. 182- 188, 2017.
- [28] A. Ambrosi, R. Antiochia, L. Campanella, R. Dragone, et I. Lavagnini, « Electrochemical determination of pharmaceuticals in spiked water samples », *J. Hazard. Mater.*, vol. 122, p. 219- 225, 2005.
- [29] A. Afkhami, A. Bahiraei, et T. Madrakian, « Gold nanoparticle/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode as a sensitive voltammetric sensor for the determination of diclofenac sodium », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 59, p. 168- 176, 2016.
- [30] M. Arvand, T. M. Gholizadeh, et M. A. Zanjanchi, « MWCNTs/Cu(OH)<sub>2</sub> nanoparticles/IL nanocomposite modified glassy carbon electrode as a voltammetric

- sensor for determination of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, p. 1682- 1689, 2012.
- [31] M. F. Guzmán, L. H. M. Huizar, C. A. G. Vidal, et G. R. M. and G. A. Á. Romero, « A Box-Behnken Optimized Methodology for the Quantification of Diclofenac using a Carbon Paste-Multiwalled Carbon Nanotubes Electrode » , *Environmental Technology*, Vol. 35, p. 1345-1349, 2014.
- [32] F. Manea, M. Ilios, A. Remes, G. Burtica, et J. Schoonman, « Electrochemical Determination of Diclofenac Sodium in Aqueous Solution on Cu-Doped Zeolite-Expanded Graphite-Epoxy Electrode », *Electroanalysis*, vol. 22, p. 2058- 2063, 2010.
- [33] L. Fernández-Llano, M. C. Blanco-López, M. J. Lobo-Castañón, A. J. Miranda-Ordieres, et P. Tuñón-Blanco, « Determination of Diclofenac in Urine Samples by Molecularly-Imprinted Solid-Phase Extraction and Adsorptive Differential Pulse Voltammetry », *Electroanalysis*, vol. 19, p. 1555- 1561, 2007.
- [34] M. Hajjizadeh, A. Jabbari, H. Heli, A. A. Moosavi-Movahedi, et S. Haghgoo, « Electrocatalytic oxidation of some anti-inflammatory drugs on a nickel hydroxide-modified nickel electrode », *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 1766- 1774, 2007.
- [35] M. Mostafavi, M. R. Yaftian, F. Piri, et H. Shayani-Jam, « A new diclofenac molecularly imprinted electrochemical sensor based upon a polyaniline/reduced graphene oxide nano-composite », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 122, p. 160- 167, 2018.
- [36] M. M. Eteya, G. H. Rounaghi, et B. Deiminiat, « Fabrication of a new electrochemical sensor based on AuPt bimetallic nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes for determination of diclofenac », *Microchem. J.*, vol. 144, p. 254- 260, 2019.

# Chapitre V :

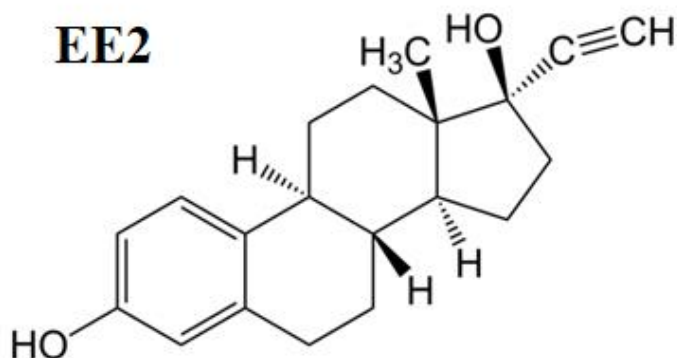
**Microélectrode à pâte de carbone  
modifiée nanostructurée pour une  
détection sélective réussie d'ultra-  
traces de l'EE<sub>2</sub> dans l'eau et l'urine  
synthétique**

## 1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous avons choisi de quantifier un œstrogène synthétique qui est le 17 $\alpha$  – éthinylestradiol (EE<sub>2</sub>) (schéma V.1), un composé pharmaceutique actif, introduit dans les milieux aquatiques par l'homme et les excréments animaux [1]. Compte tenu de son pouvoir perturbateur très élevé, l'EE<sub>2</sub> est décrit comme l'un des perturbateurs endocriniens les plus dangereux [2- 3]. C'est pourquoi ces dernières années, sa quantification ainsi que ses effets sur la faune et la flore ont fait l'objet de nombreuses études [4- 7]. Avec les électrodes conventionnelles, il est difficile de le quantifier à faible concentration par voltampérométrie en raison de l'obtention d'un pic d'oxydation irréversible de l'EE<sub>2</sub> large et mal défini [8, 9] . Par conséquent, la conception et la fabrication d'un capteur électrochimique performant pour l'analyse de l'EE<sub>2</sub> à l'état de trace est un défi d'une grande importance. Dans ce contexte, afin d'avoir l'électrode la plus sensible, plusieurs matrices d'électrodes de composition différentes ont été préalablement testées à savoir : la (CG)-PC, la (CG-NTC-CuO)-PC, la (CG-NTC)-PC, la (CG-MWCNT)-PC, la (CG-NC)-PC et la (CG-MWCNT-NC)-PC. En comparant les sensibilités obtenues à partir des différentes électrodes, la meilleure a été obtenue avec la composition (CG-NC)-PC contenant seulement du carbone graphite et du noir de carbone nanométrique. Nous avons donc focalisé le travail concernant le développement d'un capteur pour l'analyse de l'EE<sub>2</sub> sur la pâte de carbone (CG-NC)-PC comme matériaux d'électrode.

Ces dernières années l'utilisation de la microélectrode à cavité (MEC) comme capteurs électrochimique a fait l'objet de plusieurs études [10, 11]. En effet, la MEC est un outil original pour l'étude de matériaux en poudre, elle est essentiellement caractérisée par sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre. Elle offre la possibilité de réaliser des études en utilisant de très faibles quantités de matériaux permettant ainsi de diminuer les limitations de la chute ohmique et des effets capacitifs. De plus, des études comparatives de la MEC avec les électrodes habituelles (électrode millimétrique) ont montré qu'avec la MEC, une meilleure discrimination du signal avec une augmentation de la sensibilité de détection a été obtenue [12, 13]. C'est pour tous ces avantages que la microélectrode à pâte de carbone modifiée par les nanoparticules de noir de carbone ((CG-NC)– $\mu$ EPC) a été choisie comme capteur destiné à l'analyse de l'EE<sub>2</sub> dans les eaux usées et l'urine. D'après nos connaissances, la ((CG-NC)– $\mu$ EPC) n'a jamais été décrit auparavant pour la détermination de l'EE<sub>2</sub>.

*Schéma IV.1. Structure chimique de l'EE<sub>2</sub>*

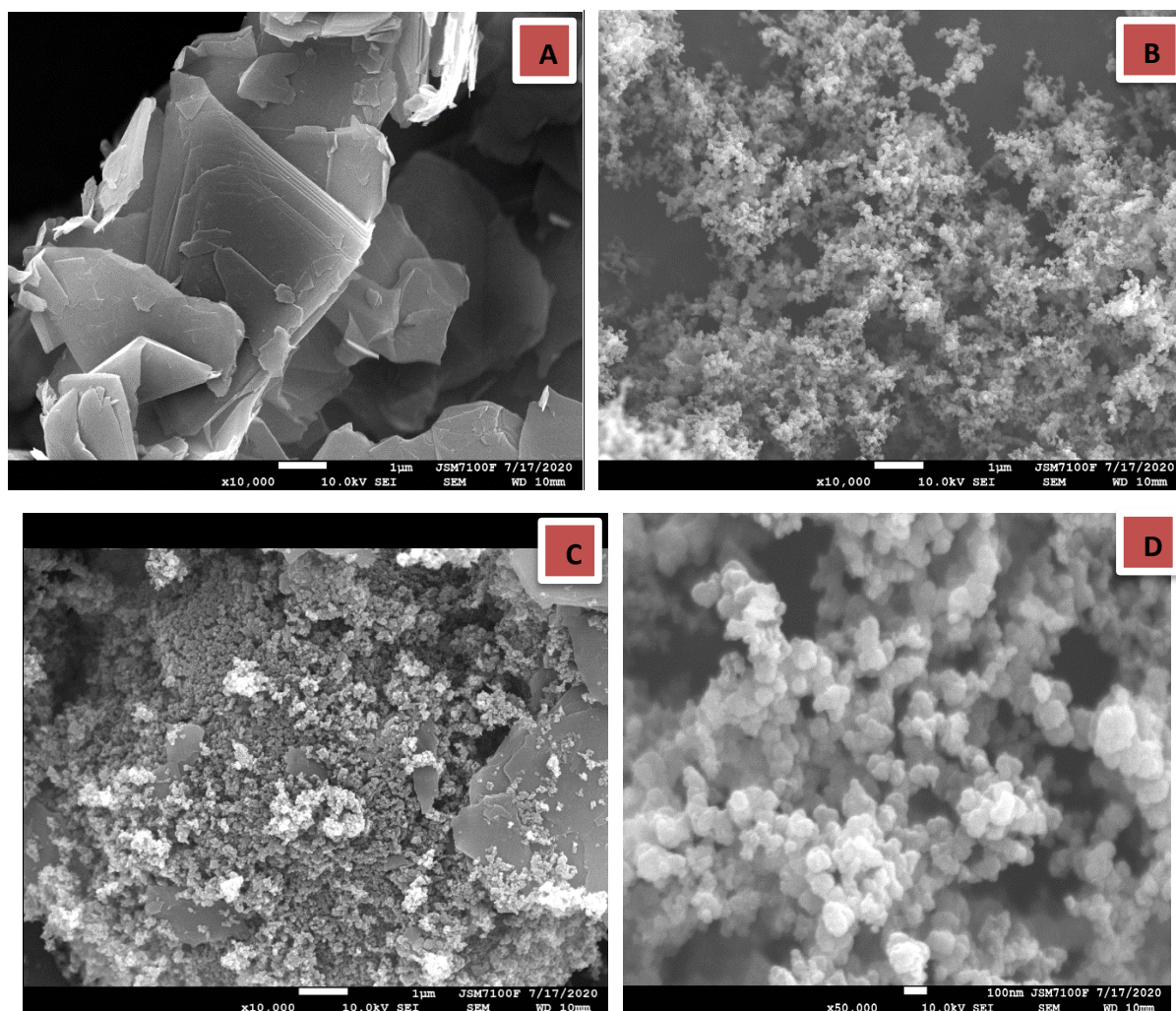


## 2. Résultats et discussion

### 2.1 Caractérisations microscopiques de CG, NC et (CG- NC) -PC

Les morphologies du carbone graphite (CG) de 4  $\mu\text{m}$  de taille, noir de carbone (NC) et de leur mélange dans la microélectrode modifiée (CG- NC)-PC ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique permet d'analyser la structure du matériau d'électrode, de vérifier la nature du matériau incorporé (NC) et de visualiser sa bonne dispersion dans le mélange. Elle permet aussi d'observer la porosité du matériau d'électrode ainsi que la taille de ses composés. La Figure V.1 montre les photos MEB obtenues pour le CG (A), le NC (B et D) et le mélange (CG-NC)-PC (C). On peut voir sur la photo MEB (A) la morphologie typique des particules de graphite qui apparaissent sous forme de plaquettes dispersées composées d'empilements de feuillets de taille inférieure à 4  $\mu\text{m}$ . La photo (B) présente le noir de carbone (NC) constitué d'amas peu compacts de petites sphères assez homogènes de tailles nanométriques ( $\approx 100$  nm photo (D) avec grossissement x50 000) et la photo MEB (C) montre un mélange composé de particules CG (50%) et de particules NC (50%), dont la dispersion est uniforme. Ce mélange donne une surface très rugueuse et spongieuse. On peut également voir que grâce à l'ajout de NC, le rapport surface/volume est également plus important. En effet, la taille nanométrique de NC a permis d'augmenter la surface spécifique de la matrice d'électrode donnant ainsi la possibilité d'accroître la quantité de matériel analysé à la surface de l'électrode.





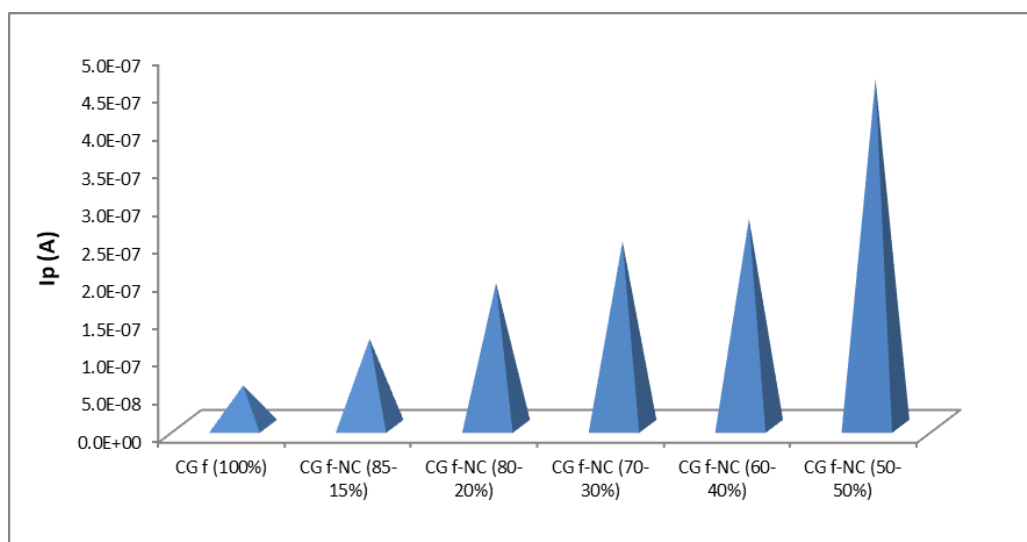
**Figure V.1.** Images MEB (A) du carbone graphite( CG), (B) et (D) du noir de carbone (NC) et (C) du mélange (CG- NC)-PC

## 2.2 Étude en voltampérométrie cyclique des $\mu$ EPCs

### 2.2.1 Effet de la composition de la pâte sur la réponse de l'EE2

Dans le but d'optimiser la composition de la matrice d'électrode, diverses compositions de masse comprenant 50 à 100% de graphite et une quantité de 15 à 50% en masse de NC ont été examinées. Pour cela, six pâtes de carbone (PC) de composition différente (% en poids) ont été préparées: (i) poudre de graphite (100%), (ii) poudre de graphite (85%) et noir de carbone (15%), (iii) poudre de graphite (80%) et noir de carbone (20%), (iv) poudre de graphite (70%) et noir de carbone (30%), (v) poudre de graphite (60%) et noir de carbone (40%) et (vi) poudre de graphite (50%) et noir de carbone (50%). Ces différentes pâtes ont été utilisées pour remplir la microélectrode à cavité (50  $\mu$ m, 32  $\mu$ m).

Les voltampérogrammes ont été enregistrés dans une solution aqueuse contenant un tampon phosphate 0,01 M ( $\text{pH} = 7,4$ ) comme électrolyte support, la gamme de potentiel balayée est de 0 à 1 V par rapport à Ag/AgCl et une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  pour une faible concentration de l'EE<sub>2</sub> de  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . En comparant les intensités de courant obtenues à partir des différentes électrodes avec la même concentration de l'EE<sub>2</sub> (Figure V.2), il apparaît clairement que la meilleure intensité de courant a été obtenue avec la composition (vi) (poudre de graphite (50%) et noir de carbone (50%)) de la microélectrode modifiée (CG-NC)- $\mu\text{EPC}$ . ce qui indique que l'ajout du noir de carbone a considérablement amélioré le signal électrochimique de l'EE<sub>2</sub> (d'un facteur 5 par rapport au CG seul). En effet, grâce à ses propriétés exceptionnelles, notamment une grande surface spécifique liée aux tailles nanométriques, une conductivité thermique et électrique élevée et un coût très faible, nous avons mis en évidence que le NC est un excellent modificateur pour structurer la pâte de carbone. Plusieurs études ont montré que le transfert de charge et la surface électroactive des électrodes modifiées à base de NC, sont comparables à ceux des nanotubes de carbone et du graphène [14]. Ces caractéristiques font du NC un candidat prometteur pour la conception de capteurs et de biocapteurs électrochimiques [15, 16]. De plus, lors de nos expériences nous avons testé une composition contenant (60%) de noir de carbone poudre et (40%) de graphite. La réponse obtenue pour cette composition est presque la même que celle obtenue avec 50% de NC. Par conséquent, pour ce capteur nous avons choisi de travailler avec une composition contenant 50% de CG et 50% de NC.



**Figure V.2.** Histogramme illustre l'influence de la composition de la matrice d'électrode sur la réponse du capteur, les teste voltammétrique ont été réalisés dans un tampon phosphate ( $\text{pH} = 7,4$ ) avec une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$



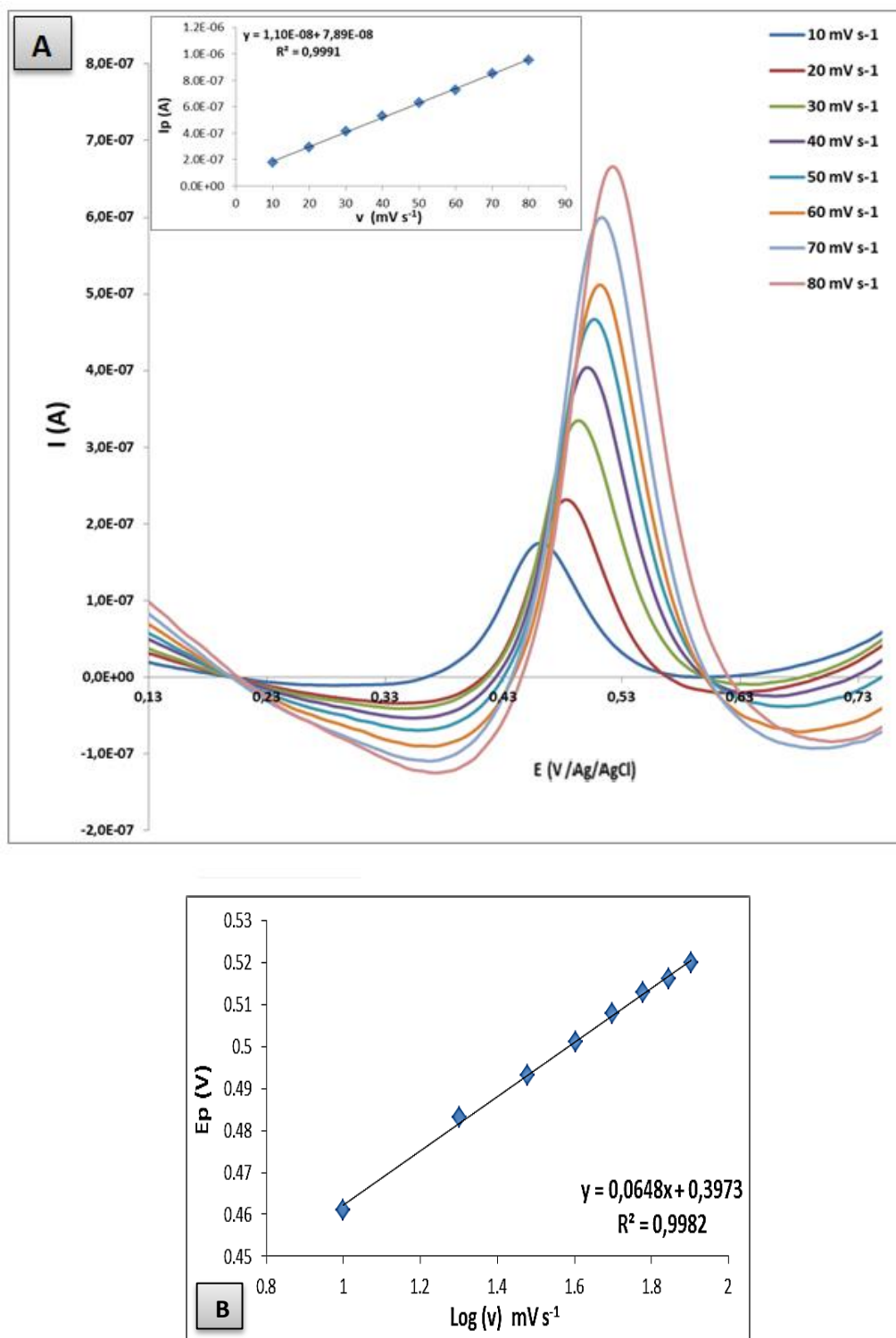
### 2.2.2 Effet de la vitesse de balayage

La réponse électrochimique de la (CG-NC)- $\mu$ EPC sur l'électro-oxydation de l'EE<sub>2</sub> a été étudiée pour différentes vitesses de balayage 10–80 mV s<sup>-1</sup>. Les voltammogrammes ont été enregistrés dans un tampon phosphate 0,01 M (pH = 7,4) en présence de 1,5 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> de l'EE<sub>2</sub>, dans la gamme de potentiel de 0 à 1 V par rapport à Ag/AgCl et un temps d'accumulation de 5 min sous agitation magnétique à 300 rpm (Figure V.3 (A)). Les résultats obtenus montrent que les courants d'oxydation augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage  $v$ . La courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage (Figure V.3 (A)) est une droite de coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,999$ ). Cette linéarité signifie clairement que la réaction électrochimique de l'EE<sub>2</sub> sur la (CG-NC)- $\mu$ EPC est contrôlé par adsorption [17].

Par ailleurs, le tracé des potentiels de pics en fonction du logarithme de la vitesse de balayage nous permet de déterminer le nombre d'électrons impliqués dans la réduction électrochimique de l'EE<sub>2</sub>. Les résultats de la Figure V.3 (B) montrent que  $E_{pa}$  en fonction de  $\log(v)$  est une droite ; son équation de régression linéaire est la suivante :

$$E_{pa} (V) = 0,065 \text{ Log } (v / \text{mV s}^{-1}) + 0,397 \quad (R^2 = 0,998) \quad \text{Eq. 5.1}$$

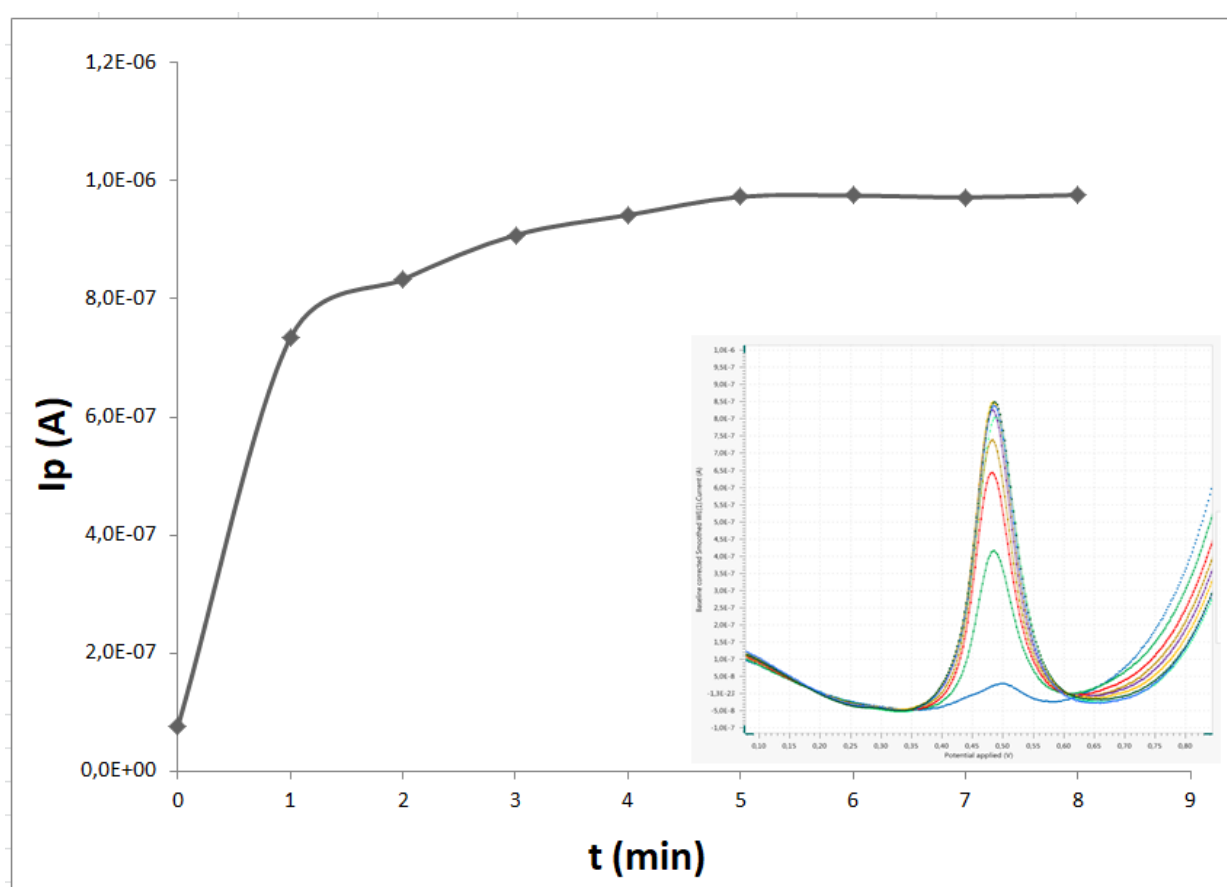
Comme indiqué par la théorie de Laviron [18], la valeur de pente obtenue correspond à  $(-2,3RT / \alpha nF)$ , où  $R$  est le constant de gaz (8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>);  $T$  est la température ambiante (298 K);  $\alpha$  est le coefficient de transfert qui est dans le cas d'un processus non réversible égal à 0,5 ;  $n$  est le nombre d'électrons transféré et  $F$  est la constante de Faraday (96 485 C mol<sup>-1</sup>). En utilisant ces données, le nombre d'électrons transférés pendant la réaction de l'EE<sub>2</sub> a été calculé et est égal à 1,82 ce qui est proche de 2. Ainsi, on peut supposer que le processus d'électro-oxydation de l'EE<sub>2</sub> à la (CG-NC)- $\mu$ EPC implique deux électrons.



**Figure V.3.** Étude de l'effet de la vitesse de balayage sur la (CG-NC)-μEPC dans un tampon phosphate 0,01 M (pH = 7,4) contenant  $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de l'EE2 : voltampérogrammes et Courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage (A) et courbe de variation des potentiels des pics anodiques en fonction des logarithmes des vitesses de balayage (B)

### 2.2.3 Effet du temps de préconcentration

L'influence du temps de préconcentration sous agitation sur la réponse du capteur a été examinée dans les conditions optimales ; un tampon phosphate 0,01 M (pH = 7,4) en présence de  $2,5 \cdot 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de l'EE<sub>2</sub>, une gamme de potentiel de 0 à 1 V par rapport à Ag/AgCl et une vitesse de balayage de 50 mV s<sup>-1</sup>. Comme on peut le voir sur la Figure V.4, l'intensité de courant d'oxydation augmente avec le temps d'accumulation et atteint un maximum à 5 minutes. Au-delà et jusqu'à 8 minutes, aucune variation n'a été observée indiquant que l'équilibre d'absorption du l'EE<sub>2</sub> est atteint sur la (CG-NC)-μEPC. Par conséquent, nous avons fixé le temps de préconcentration à 5 minutes pour la suite des expériences.

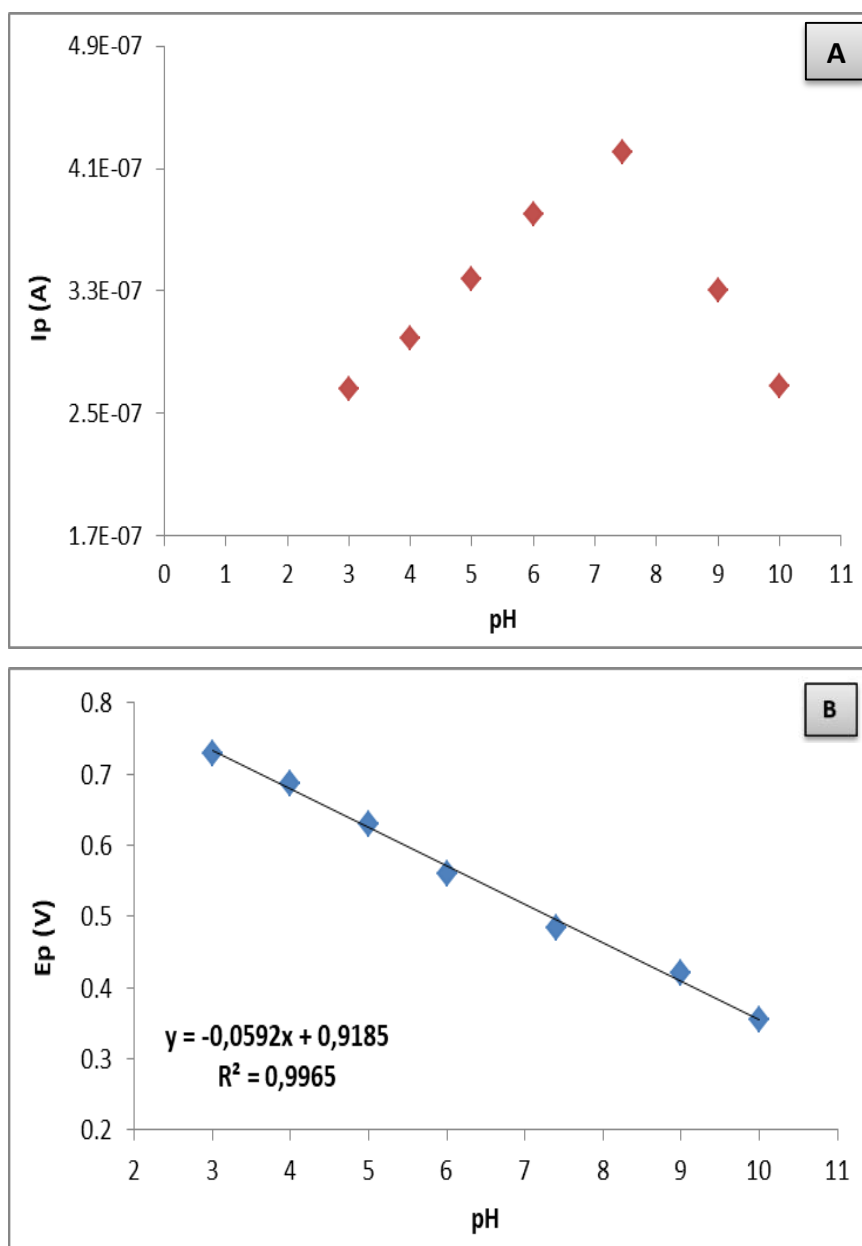


**Figure V.4.** Effet du temps de préconcentration sur l'intensité du courant de pic d'oxydation de l'EE<sub>2</sub> avec la (CG-NC)-μEPC

### 2.2.4 Effet du pH

L'influence du pH sur l'oxydation de l'EE<sub>2</sub> à la (CG-NC) -μEPC a été étudié par voltampérométrie cyclique dans la plage de pH de 3 à 10,0 en opérant dans les conditions optimales ; un tampon phosphate 0,01 M comme électrolyte de support contenant  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de l'EE<sub>2</sub>, une gamme de potentiel de 0 à 1 V par rapport à Ag/AgCl et une vitesse de

balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Les voltampérogrammes enregistrés à différents pH (3, 4, 5, 6, 7,4, 8, 9 et 10) ont permis de tracer les courbes  $I_p$  (A) (Figure V.5 (A)) et  $E_p$  (V) (Figure V.5 (B)) en fonction du pH.



**Figure V.5.** La variation de l'intensité de courant obtenue pour  $1.10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de l'EE<sub>2</sub> avec le potentiel de pic anodique (A) et la variation du potentiel anodique de l'oxydation de l'EE<sub>2</sub> (B) avec le pH du milieu.

Comme on peut l'observer sur la Figure V.5 (A), le pH a une influence directe sur l'intensité du signal voltampérométrique de l'EE<sub>2</sub>. L'intensité de courant maximale a été enregistrée à  $\text{pH} = 7,4$ , qui a été sélectionné comme valeur optimale pour le reste de l'étude. De plus, en traçant la variation des pics anodiques en fonction du pH (Figure IV.8 (B)), nous avons constaté que les potentiels des pics de l'oxydation de l'EE<sub>2</sub> se déplacent vers des valeurs plus négatives avec l'augmentation du pH du milieu. Cela prouve l'implication de proton dans la

réaction d'oxydation de l'EE<sub>2</sub>. En effet, le potentiel de pic anodique (E<sub>pa</sub>), pour l'oxydation de l'EE<sub>2</sub> à la (CG-NC)-μEPC, a montré une relation linéaire en fonction du pH de la solution tampon d'équation suivante :

$$E_{pa} = -0,0592 \text{ pH} + 0,918 \quad (R^2 = 0,997) \quad \text{éq. 5.3}$$

La valeur de pente est égale à la valeur théorique 0,059 V / pH à 25°C (comportement Nernstien) [19]. Selon l'équation de Nernst pour une réaction redox faisant intervenir des protons la pente de E<sub>p</sub> (V) = f(pH) est de 0,059 (m / n) à 25°C (n est le nombre d'électrons échangé alors que m est le nombre de protons intervenant dans la réaction redox). Il apparaît donc que le rapport m/n est égal à 1 et que pour l'oxydation de EE<sub>2</sub> il y a participation du même nombre de protons que d'électrons (n=m=2) [20]. Cette conclusion est conforme avec le mécanisme réactionnel proposé pour l'électro-oxydation de l'EE<sub>2</sub> à la (CG-NC)-μEPC comme on peut le voir sur l'équation de la Figure V.6 [21].

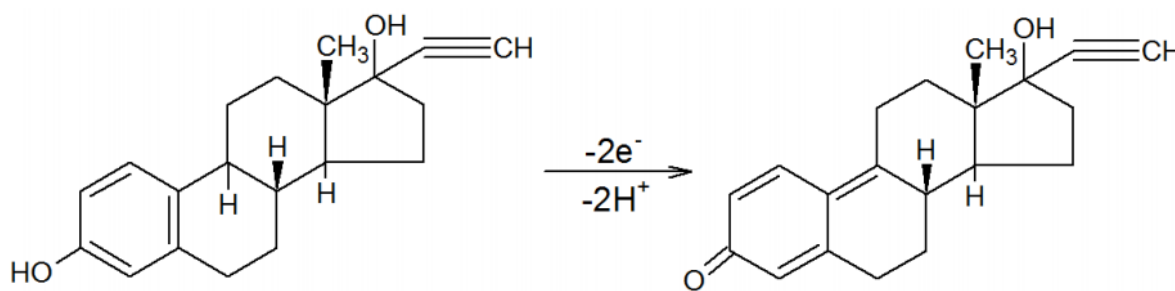


Figure V.6. Mécanisme probable de l'électrooxydation de l'EE<sub>2</sub>

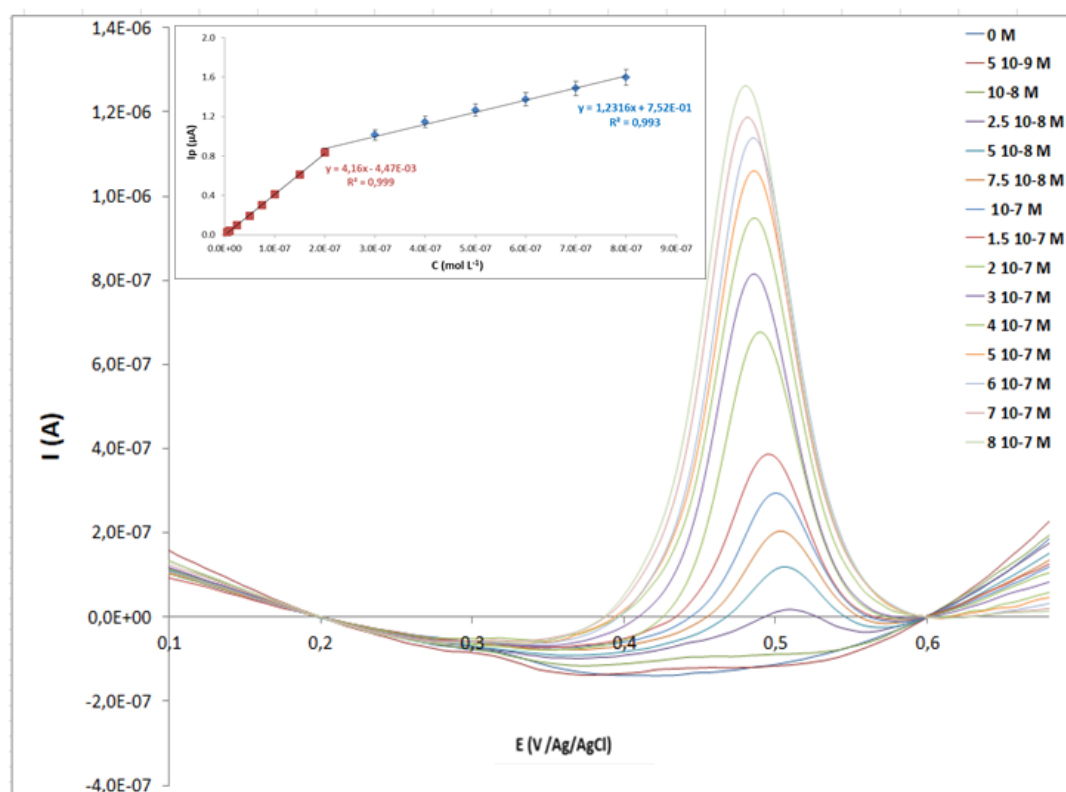
## 2.3 Validation analytique de la méthode de quantification de EE<sub>2</sub> proposée

### 2.3.1 Performances du capteur (CG-NC)-μEPC

La courbe d'étalonnage a été obtenue dans les conditions optimales: une solution aqueuse contenant un tampon phosphate 0,01 M (pH = 7,4) comme électrolyte de support, la gamme de potentiel est de 0 à 1 V par rapport à Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 50 mV s<sup>-1</sup> et un temps de préconcentration de 5 min sous agitation (300 rpm). Des voltampérogrammes enregistrés pour différentes concentrations de l'EE<sub>2</sub> avec la (CG-NC)-μEPC sont rassemblés sur la Figure V.7. L'intensité du courant de pic d'oxydation augmente linéairement avec la concentration de l'EE<sub>2</sub>. Le tracé de I<sub>pa</sub> = f (C) présente deux parties linéaires distinctes entre 0,005 à 0,2 μmol L<sup>-1</sup> et de 0,2 à 1 μmol L<sup>-1</sup> avec respectivement les équations de régression

suivantes :  $I_{pa} (A) = 4,16 C + 4,47 \cdot 10^{-9}$  ( $R^2 = 0,999$ ) et  $I_{pa} (A) = 1,23 C + 7,52 \cdot 10^{-7}$  ( $R^2 = 0,993$ ).

La meilleure sensibilité a été obtenue pour les plus faibles concentrations (pente de 4,16 A.mol<sup>-1</sup>.L). C'est cette droite qui est considérée pour déterminer la LOD et la LOQ à l'aide des relations définies dans le chapitre III ( $LOD = 3S / m$  et  $LOQ = 10S / m$ ) [21, 22]. La LOD et la LOQ de détection calculées sont respectivement de 1,4 nmol L<sup>-1</sup> et 4,9 nmol L<sup>-1</sup>.



**Figure V.7.** Voltammogrammes et courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la concentration de l'EE, obtenus à l'électrode (CG-NC)-μEPC avec un tampon phosphate 0,01 (pH = 7,4) pour différentes concentrations d'EE2 qui variant de 5 à 800 nmol L<sup>-1</sup> ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ )

### 2.3.2 Répétabilité et reproductibilité de la méthode proposée

La répétabilité et la reproductibilité du capteur proposé (CG-NC)-μEPC ont été évaluées en utilisant trois concentrations de l'EE2: 5 ; 7,5 et 10 .10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>. Les intensités de courants ont été mesurées à partir des voltampérogrammes enregistrés dans les conditions optimales (tampon phosphate 0,01 M (pH = 7,4), gamme de potentiel est de 0 à 1 V par rapport à Ag/AgCl, une vitesse de balayage de 50 mV s<sup>-1</sup> et un temps de préconcentration de 5 min) en utilisant la même solution standard de l'EE2. La précision des deux paramètres a été calculée en fonction du coefficient de variation (RSD) sur une gamme d'essais de quatre répliques (n=4) en utilisant la formule de l'équation III.1 citée dans le troisième chapitre.

La répétabilité de la (CG-NC)- $\mu$ EPC a été évaluée en utilisant la microélectrode à cavité avec un même remplissage. En revanche la reproductibilité a été étudiée à l'aide de quatre capteurs (4 remplissages différents), préparés indépendamment selon la même procédure et dans les mêmes conditions optimisées. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau V.1. Nous avons obtenu pour les différentes concentrations, des écarts types relatifs (RSD) qui n'excèdent pas 3,8 % pour la répétabilité et 4,8% pour la reproductibilité. Ces résultats montrent que la microélectrode modifiée (CG-NC)- $\mu$ EPC jouit de bonne répétabilité et reproductibilité.

**Tableau V.1.** Étude de la répétabilité et de la reproductibilité de la (CG-NC)- $\mu$ EPC (tampon phosphate 0,01 mol L<sup>-1</sup>) (pH = 7,4), dans la gamme de concentration de l'EE<sub>2</sub> de 5 10<sup>-8</sup> - 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>,  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup>

Concentration de l'EE ( $\times 10^{-8}$ mol L <sup>-1</sup> )	Répétabilité de $I_p$ RSD* (%)	Reproductibilité de $I_p$ RSD* (%)
5	3,8	4,8
7,5	1,1	2,9
10	1,3	3,7

\* n= (4)

### 2.3.3 Effet des interférences

L'influence de diverses substances en tant que composés susceptibles d'interférer potentiellement avec la détermination de l'EE<sub>2</sub> dans l'eau ou l'urine a été étudiée dans les conditions optimales (tampon phosphate 0,01 M (pH = 7,4), gamme de potentiel de 0 à 1 V/Ag/AgCl, vitesse de balayage de 50 mV s<sup>-1</sup> et un temps de préconcentration de 5 min). Des mesures de voltampérométrie ont été effectuées avec des solutions contenant 9.10<sup>-8</sup> mol.L<sup>-1</sup> de l'EE<sub>2</sub> en présence des ajouts de 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, , BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> et de 10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup> de sulfaméthazine, amoxicilline, métronidazole, danofloxacin, ofloxacin, atrazine, ketoprofène, propazine, glyphosate, ampicilline, acide urique, urée et glucose.

La Figure V.8 représente les intensités des pics obtenus par l'exploitation des voltampérogrammes enregistrés avec la (CG-NC)- $\mu$ EPC en absence et en présence de composés testés. Pour la majorité des composés, aucune variation n'a été enregistrée. Pour les autres composés (métronidazole, kétoprofène, propazine, ampicilline) nous n'avons observé que de légères variations de moins de 7% de l'intensité de courant initial. Ces résultats ont révélé que la (CG-NC)- $\mu$ EPC est très sélective vis-à-vis d'un mélange d'interférents chimiques organiques et inorganiques.

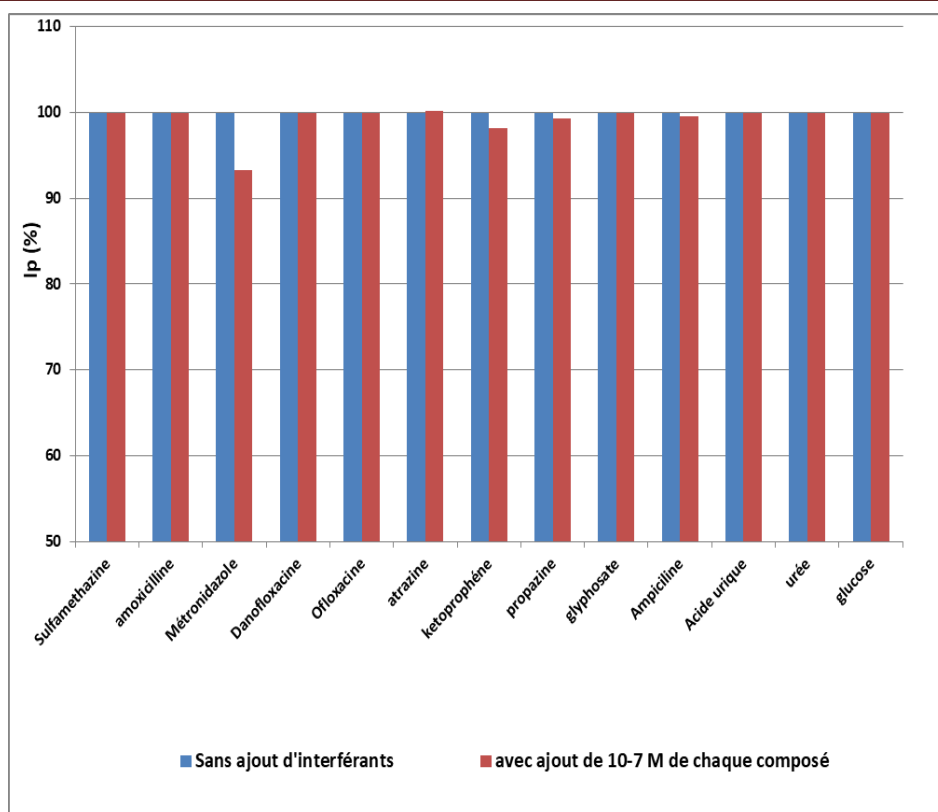


Figure V.8. Histogramme illustre l'influence des composés interférents sur le courant de pic d'oxydation de l'EE<sub>2</sub>

### 2.3.4 Analyse d'échantillons réels

Pour évaluer la validité de la méthode proposée, la (CG-NC)- $\mu$ EPC a été appliquée pour la détermination de l'EE<sub>2</sub> dans l'urine synthétique et dans deux échantillons d'eau provenant de station locale (Betton(35)) de traitement biologique d'eaux usées (eaux usées sorties de STEP traitées avec un procédé membranaire (ESTEP-M) et eaux usées sorties de STEP traitées avec un procédé de décantation (ESTEP-D)). Dans les trois échantillons, aucune trace de l'EE<sub>2</sub> n'a été détectée avec l'électrode modifiée ( $< \text{LOD}$ , c'est-à-dire  $1,4 \text{ nmol.L}^{-1}$  soit  $0,4 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ). L'analyse a été effectuée avec des échantillons d'eau et d'urine enrichis de quelques dizaines à quelques centaines de nanomoles de l'EE<sub>2</sub>. Les mesures de concentrations de EE<sub>2</sub> ont été obtenues par la méthode des ajouts dosés (Chapitre II) dans des conditions optimales ; tampon phosphate  $0,01 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 7,4$ ), gamme de potentiel est de  $0$  à  $1 \text{ V/Ag/AgCl}$ , une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  et un temps de préconcentration de  $5 \text{ min}$  sous agitation.

Les tableaux V.2, V.3 et V.4, regroupent les valeurs numériques obtenues pour les deux échantillons d'eaux (dopés à  $0,05 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ) et l'échantillon d'urine (dopés à  $0,1 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ). Les moyennes et les écarts-types ont été obtenus par rapport aux courants de pics mesurés pour chaque ajout de l'EE<sub>2</sub>.



**Tableau V.2.** Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout de l'EE<sub>2</sub> dans le premier échantillon (ESTEP-D) (dopée à 0,05  $\mu\text{mol L}^{-1}$ )

[EE <sub>2</sub> ] $\mu\text{mol L}^{-1}$	Ip <sub>1</sub> (A)	Ip <sub>2</sub> (A)	Ip <sub>3</sub> (A)	Ip <sub>moy</sub> (A)	Écart-type (A) %
0,0	6,05E-08	5,72E-08	5,79E-08	5,85E-08	1,7E-09 3,0
0,05	1,16E-07	1,15E-07	1,12E-07	1,14E-07	2,1E-09 1,8
0,1	1,76E-07	1,70E-07	1,67E-07	1,71E-07	4,6E-09 2,7
0,15	2,80E-07	2,69E-07	2,84E-07	2,30E-07	6,6E-09 2,9

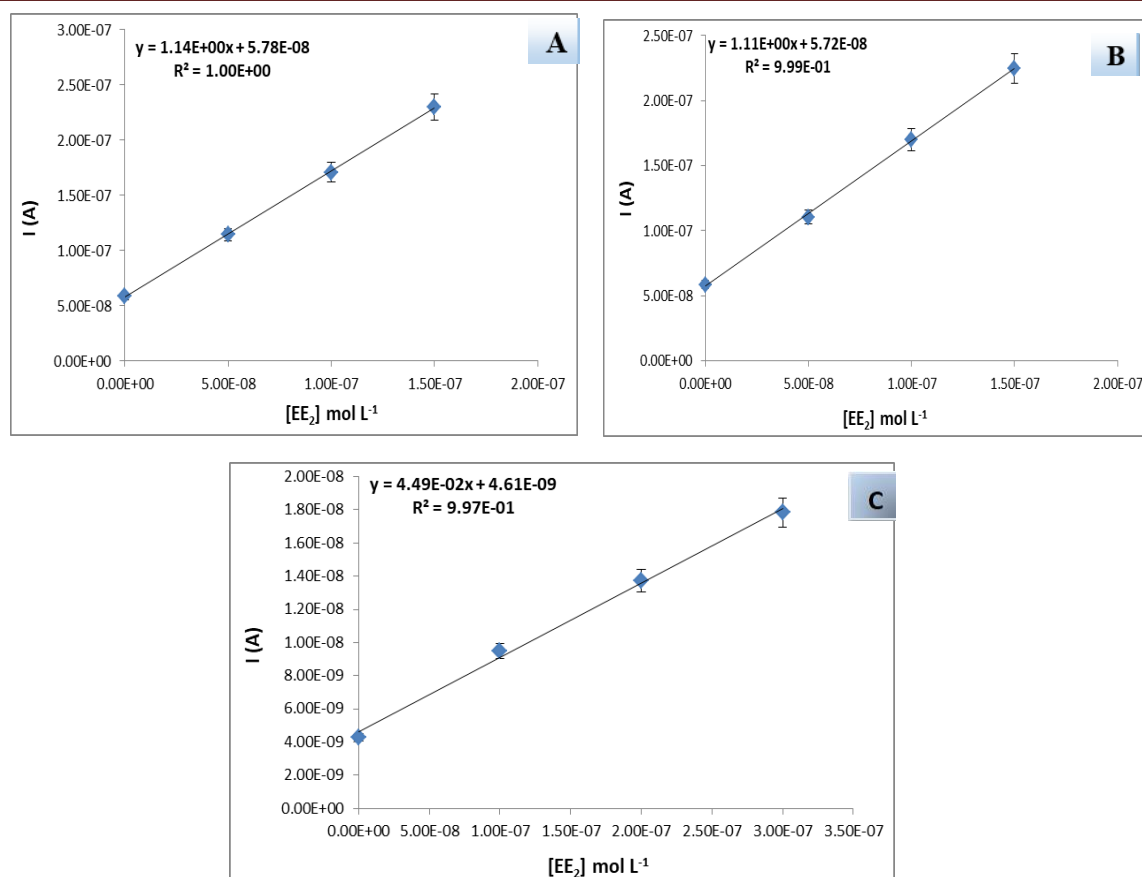
**Tableau V.3.** Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout d'EE<sub>2</sub> dans le deuxième échantillon (ESTEP-M) (dopée à 0,05  $\mu\text{mol L}^{-1}$ )

[EE <sub>2</sub> ] $\mu\text{mol L}^{-1}$	Ip <sub>1</sub> (A)	Ip <sub>2</sub> (A)	Ip <sub>3</sub> (A)	Ip <sub>moy</sub> (A)	Écart type (A) %
0,0	5,79E-08	5,89E-08	5,87E-08	5,85E-08	5,3E-10 0,9
0,05	1,10E-07	1,11E-07	1,10E-07	1,10E-07	5,8E-10 0,5
0,1	1,69E-07	1,71E-07	1,70E-07	1,70E-07	1,0E-09 0,6
0,15	2,27E-07	2,19E-07	2,27E-07	2,24E-07	4,7E-09 2,1

**Tableau V.4.** Les valeurs numériques obtenues pour chaque ajout d'EE<sub>2</sub> dans l'échantillon d'urine (dopée à 0,1  $\mu\text{mol L}^{-1}$ )

[EE <sub>2</sub> ] $\mu\text{mol L}^{-1}$	Ip <sub>1</sub> (A)	Ip <sub>2</sub> (A)	Ip <sub>3</sub> (A)	Ip <sub>moy</sub> (A)	Écart type (A) %
0,0	4,19E-09	4,29E-09	4,40E-09	4,29E-09	1,1E-10 2,5
0,1	9,00E-09	9,52E-09	9,95E-09	9,49E-09	4,8E-10 5,0
0,2	1,34E-08	1,37E-08	1,41E-08	1,37E-08	3,5E-10 2,6
0,3	1,73E-08	1,76E-08	1,86E-08	1,78E-08	6,8E-10 3,8

D'après ces données, quel que soit le niveau de dopage nous observons une très bonne répétabilité des mesures avec un faible écart type pour les 3 mesures effectuées pour chaque point de concentration (< 5%). Ces résultats ont permis de tracer les trois graphes (A), (B) et (C) obtenus respectivement pour les échantillons (ESTEP-D), (ESTEP-M)) et l'urine synthétique (Figure V.9) en appliquant la méthode des ajouts dosés.



**Figure V.9.** Représentation graphique de l'étalonnage par ajouts dosés des échantillons ESTEP-D (A), ESTEP-M (B) et l'urine synthétique (C)

Les équations de régressions linéaires obtenues pour chaque droite d'étalonnage, pour chaque essai, ont permis de calculer les concentrations initiales  $C_x$  pour chaque échantillon (Chapitre II). Ensuite les valeurs obtenues ont permis de calculer les écarts-types relatifs RSD (%) et les taux de recouvrement pour chaque échantillon. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V.5. Les valeurs des taux de recouvrement et les RSD (%) obtenus (avec 3 répétitions) pour les échantillons (ESTEP-M), (ESTEP-D) et d'urine sont respectivement de 101,3% (1,4%), 101,1% (1,3%) et 103,3% (2,3%) indiquant qu'il n'y avait aucune interférence sur la réponse de la (CG-NC)- $\mu$ EPC qui pourrait être due à des effets de matrice ou à la présence dans les échantillons réels d'eaux de STEP de polluants interférents. Il apparaît donc que l'électrode modifiée proposée pourrait être appliquée avec succès pour la quantification de l'EE<sub>2</sub> dans l'analyse réelle.

**Tableau V.5.** Analyse d'échantillons d'eau de STP et d'urine enrichie avec l'EE<sub>2</sub> à la (CG-NC)-μEPC avec la méthode des ajouts dosés

Échantillons	Concentration dopage de l'EE <sub>2</sub> (μmol L <sup>-1</sup> )	Concentration moyenne trouvée de l'EE <sub>2</sub> (μmol L <sup>-1</sup> )	RSD* (%)	recouvrement (%)
(ESTEP-M)	non dopée	< LOD	-	-
	0,05	0,0506 ± 0,001**	1,4	101,3
(ESTEP-D)	non dopée	< LOD	-	-
	0,05	0,0505 ± 0,001**	1,3	101,1
urine	non dopée	< LOD	-	-
	0,1	0,103 ± 0,003**	2,3	103,3

\* n= (3) \*\* Intervalle de confiance pour α= 0,05

### 2.3.5 Comparaison avec les travaux ultérieurs

Le Tableau V.6 regroupe quelques exemples de capteurs électrochimiques destinés à la détection de l'EE<sub>2</sub> et les données du tableau permettent de comparer les performances (la composition de la matrice d'électrode, la gamme de linéarité et la limite de détection) du capteur présenté dans ce chapitre avec ceux issus de la littérature. Ainsi il apparaît que le capteur développé se place bien au-dessus comparé à ceux rapportés vu ses performances analytiques, en particulier, une limite de détection très faible (0,0014 μmol L<sup>-1</sup>). Seules les méthodes de polarographie par adsorption utilisant une électrode à goutte tombante de mercure (HMDE) donnent des performances comparables. Toutefois elles utilisent du mercure qui tend à ne plus pouvoir être utilisé dans certains pays comme matériau d'électrode du fait de sa toxicité aiguë. Ainsi, on peut conclure que le capteur proposé peut être potentiellement compétitif et peut être appliqué dans la détection et la quantification des ultra-traces d'EE<sub>2</sub> dans des échantillons réels (environnement et urines).

**Tableau V.6.** Comparaison de différents capteurs pour la détection de l'EE<sub>2</sub>

Technique / électrode	Gamme de linéarité (μmol L <sup>-1</sup> )	Limite de détection (μmol L <sup>-1</sup> )	Réf
SWV (Chi/CNTs) <sup>7</sup>	0,05 - 20	0,09	[23]
SWV (BDD) <sup>2</sup>	0,99 - 5,2	0,77	[24]
LSV (CPE) <sup>3</sup>	0,05 - 20	0,03	[25]
DPV (CBGC) <sup>4</sup>	0,25 - 3,0	0,13	[26]
CV (NTC) <sup>5</sup>	0,2 - 60	0,12	[27]
SCV (AgNP-SAE) <sup>6</sup>	0,64 - 7,8	0,103	[28]
DPAdSV (HMDE) <sup>7</sup>	0,0048 - 0,23	0,0012	[29]
SWV (BDDE) <sup>8</sup>	0,99 - 5,2	0,24	[4]
LSV (CPE) <sup>9</sup>	0,05 - 20	0,03	[5]
SWAdSV (HMDE) <sup>10</sup>	0,0019 - 0,6	0,0006	[30]
DPV (Au/ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TA/ MWNT/GCE) <sup>11</sup>	0,01 – 120,0	0,0033	[31]
DPV (NTC/ aptamère) <sup>12</sup>	0,05 – 1,6	0,05	[8]
((CG-NC)-μEPC	0,005 – 0,7	0,0014	Ce travail

1/ Voltammétrie à onde carrée avec chitosane /MWCNT; 2 / Voltammétrie à onde carrée avec électrode diamant dopée au bore; 3/ LV avec électrode en pâte de carbone; 4/ Voltammétrie d'impulsion différentielle avec du carbone vitreux noir de carbone électrode; 5/ CV /électrode composite à base de NTC; 6/ Voltammétrie d'escalier / électrode d'amalgame solide fabriqué avec des nanoparticules d'argent; 7/ Voltammétrie de dénudage par adsorption à impulsion différentielle / électrode suspendue à goutte de mercure; 8/ voltammétrie à onde carrée / électrode en diamant dopé au bore; 9/ LV / EPC; 10/ Voltammétrie de dénudage par adsorption à onde carrée / électrode à goutte de mercure suspendue; 11/ Voltammétrie d'impulsion différentielle/ MWCNT/ nanoparticules magnétiques fonctionnalisées avec de l'acide tannique et des nanoparticules d'or; 12/ Voltammétrie d'impulsion différentielle/ NTC aptasensor.

### 3. Conclusion

En résumé, un nouveau capteur ((CG-NC)-μEPC) a été conçu avec succès pour la détermination de l'EE<sub>2</sub>. En effet, dans des conditions optimales (un tampon phosphate 0,01 M (pH = 7,4), une gamme de potentiel de 0 à 1 V par rapport à Ag/AgCl, une vitesse de balayage de 50 mV s<sup>-1</sup> et un temps de préconcentration de 5 min sous agitation), le capteur

fabriqué à partir d'une microélectrode à cavité révèle une réponse voltampérométrique rapide avec une sélectivité et une sensibilité remarquables. De plus, le capteur proposé présente des avantages par rapport aux électrodes précédemment mentionnées, il possède une limite de détection très basse, une large plage de concentration linéaire, une bonne répétabilité et reproductibilité, une facilité de préparation, une portabilité facile et un faible coût (Coût de la préparation d'une pâte de carbone pour 8 remplissages a été estimé à 0,1 euro (15 DA), cf. Annexe 1). Le capteur proposé a été appliqué avec succès pour la quantification de l'EE<sub>2</sub> dans des échantillons environnementaux et urinaires indiquant ainsi une bonne spécificité du capteur sans interférence observable qui auraient pu provenir des échantillons réels étudiés.

## Références

- [1] A. L. Oropesa, D. Martín-Hidalgo, C. Fallola, et M. C. Gil, « Effects of exposure to 17- $\alpha$ -ethynylestradiol on sperm quality of tench (*Tinca tinca*) », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 120, p. 318- 325, 2015.
- [2] C. P. Silva, M. Otero, et V. Esteves, « Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review », *Environ. Pollut.*, vol. 165, p. 38- 58, 2012.
- [3] T. A. Ternes, M. Stumpf, J. Mueller, K. Haberer, R.-D. Wilken, et M. Servos, « Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants — I. Investigations in Germany, Canada and Brazil », *Sci. Total Environ.*, vol. 225, p. 81- 90, 1999.
- [4] C. Perez, F. R. Simões, et L. Codognoto, « Voltammetric determination of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol hormone in supply dam using BDD electrode », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 20, p. 2471- 2478, 2016.
- [5] C. Li, « Voltammetric determination of ethynylestradiol at a carbon paste electrode in the presence of cetyl pyridine bromine », *Bioelectrochemistry*, vol. 70, p. 263- 268, 2007.
- [6] R. O. Pereira, C. Postigo, M. L. de Alda, L. A. Daniel, et D. Barceló, « Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products », *Chemosphere*, vol. 82, p. 789- 799, 2011.
- [7] B. W. Schwab, E. P. Hayes, J. M. Fiori, F. J. Mastrocco, N. M. Roden, D. Cragin, R. D. Meyerhoff, V. J. D'Aco et P. D. Anderson, « Human pharmaceuticals in US surface waters: A human health risk assessment », *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 42, p. 296- 312, 2005.
- [8] H. Y. Zheng, O. A. Alsager, C. S. Wood, J. M. Hodgkiss, et N. O. V. Plank, « Carbon nanotube field effect transistor aptasensors for estrogen detection in liquids », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 33, p. 06F904, 2015.
- [9] M. Nodehi, M. Baghayeri, R. Ansari, et H. Veisi, « Electrochemical quantification of 17 $\alpha$  – Ethynylestradiol in biological samples using a Au/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TA/MWNT/GCE sensor », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 244, p. 122687, 2020.
- [10] J. Chen et C. Cha, « Detection of dopamine in the presence of a large excess of ascorbic acid by using the powder microelectrode technique », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 463, p. 93–99, 1999.
- [11] C. Cachet-Vivier, B. Tribollet, et V. Vivier, « Cavity microelectrode for studying manganese dioxide powder as pH sensor », *Talanta*, vol. 82, p. 555–559, 2010.

- [12] A. Terbouche, C. A. Ramdane-Terbouche, D. Hauchard, et S. Djebbar, « Evaluation of adsorption capacities of humic acids extracted from Algerian soil on polyaniline for application to remove pollutants such as Cd(II), Zn(II) and Ni(II) and characterization with cavity microelectrode », *J. Environ. Sci.*, vol. 23, p. 1095- 1103, 2011.
- [13] C. Ait-Ramdane-Terbouche, A. Terbouche,, M. Khalfaoui, C. L. Douib,H. Lakhdari,D. Lerari, K. Bachari,D. Mezaoui, J. PaulGuegan et D. Haucharde, « Synthesis, characterization and molecular modeling of binuclear Pd(II) and Ir(IV) complexes with bis [4-hydroxy-6-methyl-3-{(1E)-N-[2-(ethylamino)ethyl]ethanimidoyl}-2H-pyran-2-one]: Application to detection of glucose », *J. Mol. Struct.*, vol. 1170, p. 119- 130, 2018.
- [14] T. A. Silva, F. C. Moraes, B. C. Janegitz, et O. Fatibello-Filho, « Electrochemical Biosensors Based on Nanostructured Carbon Black: A Review », *J. of Nanomaterials*, vol. 2017, p. 14, 2017.
- [15] F. C. Vicentini, P. A. Raymundo-Pereira, B. C. Janegitz, S. A. Machado, et O. Fatibello-Filho, « Nanostructured carbon black for simultaneous sensing in biological fluids », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 227, p. 610–618, 2016.
- [16] F. Arduini, S. Cinti, V. Mazzaracchio, V. Scognamiglio, A. Amine, et D. Moscone, « Carbon black as an outstanding and affordable nanomaterial for electrochemical (bio)sensor design », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 156, p. 112033, 2020.
- [17] X. Kang, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, et Y. Lin, « A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol », *Talanta*, vol. 81, p. 754- 759, 2010.
- [18] E. Laviron, « General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 101, p. 19- 28, 1979.
- [19] A. A. Ensafi, M. Izadi, et H. Karimi-Maleh, « Sensitive voltammetric determination of diclofenac using room-temperature ionic liquid-modified carbon nanotubes paste electrode », *Ionics*, vol. 19, p. 137- 144, 2013.
- [20] N. C. Honakeri, S. J. Malode, R. M. Kulkarni, et N. P. Shetti, « Electrochemical behavior of diclofenac sodium at coreshell nanostructure modified electrode and its analysis in human urine and pharmaceutical samples », *Sens. Int.*, vol. 1, p. 100002, 2020.
- [21] A. Pavinatto, L. A. Mercante, C. S. Leandro, L. H. C. Mattoso, et D. S. Correa, « Layer-by-Layer assembled films of chitosan and multi-walled carbon nanotubes for the

- electrochemical detection of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol », J. Electroanal. Chem., vol. 755, p. 215- 220, 2015.
- [22] R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko, L. R. Zagitova, V. Y. Guskov, et D. I. Dubrovsky, « Chiral voltammetric sensor for warfarin enantiomers based on carbon black paste electrode modified by 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid », J. Electroanal. Chem., vol. 861, p. 113986, 2020.
- [23] A. Pavinatto, L. A. Mercante, C. S. Leandro, L. H. C. Mattoso, et D. S. Correa, « Layer-by-Layer assembled films of chitosan and multi-walled carbon nanotubes for the electrochemical detection of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol », J. Electroanal. Chem., vol. 755, p. 215- 220, 2015.
- [24] C. Perez, F. R. Simões, et L. Codognoto, « Voltammetric determination of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol hormone in supply dam using BDD electrode », J. Solid State Electrochem., vol. 20, p. 2471- 2478, 2016.
- [25] C. Li, « Voltammetric determination of ethinylestradiol at a carbon paste electrode in the presence of cetyl pyridine bromine », Bioelectrochemistry, vol. 70, p. 263- 268, 2007.
- [26] J. Smajdor, R. Piech, M. Pięk, et B. Paczosa-Bator, « Sensitive Voltammetric Determination of Ethinyl Estradiol on Carbon Black Modified Electrode », J. Electrochem. Soc., vol. 164, p. H885, 2017.
- [27] X. Liu, H. Feng, X. Liu, et D. K. Y. Wong, « Electrocatalytic detection of phenolic estrogenic compounds at NiTPPS|carbon nanotube composite electrodes », Anal. Chim. Acta, vol. 689, p. 212- 218, 2011.
- [28] V. O. de Jesus, V. S. Ferreira, et B. G. Lucca, « Electrochemical study and simultaneous voltammetric determination of contraceptives ethinylestradiol and cyproterone acetate using silver nanoparticles solid amalgam electrode and cationic surfactant », Talanta, vol. 210, p. 120610, 2020.
- [29] C. N. Nunes, L. E. Pauluk, M. L. Felsner, V. Egéa dos Anjos, et S. P. Quináia, « Rapid screening method for detecting ethinyl estradiol in natural water employing voltammetry », J. Anal. Methods Chem., vol. 2016, 2016.
- [30] E. M. Ghoneim, H. S. El-Desoky, et M. M. Ghoneim, « Adsorptive cathodic stripping voltammetric assay of the estrogen drug ethinylestradiol in pharmaceutical formulation and human plasma at a mercury electrode », J. Pharm. Biomed. Anal., vol. 40, p. 255- 261, 2006.



- [31] M. Nodehi, M. Baghayeri, R. Ansari, et H. Veisi, « Electrochemical quantification of  $17\alpha$  – Ethinylestradiol in biological samples using a Au/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TA/MWNT/GCE sensor », Mater. Chem. Phys., vol. 244, p. 122687, 2020.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse est la conception d'électrodes sensibles et sélectives pour la détection de micropolluants organiques émergents. Ils s'inscrivent dans un contexte plus général de recherche de solutions permettant la surveillance sur site de la qualité de l'eau. Les objectifs dans ce domaine sont de réduire à la fois les seuils de détection, les coûts de fabrication, la taille, mais aussi d'augmenter la sensibilité et la sélectivité des dispositifs utilisés. Pour cela, plusieurs nanomatériaux ont été mis à contribution et ont conduit à la réalisation de trois capteurs différents conçus pour la détection de l'Isoproturon (ISO) (Chapitre III), du Diclofénac (DCF) (Chapitre IV) et du 17 $\alpha$ -éthynylestradiol (EE<sub>2</sub>) (Chapitre V). En effet, le choix de ces analytes repose sur leurs grandes utilisations, leurs effets toxiques sur la santé humaine et animale et de leurs persistances dans l'environnement.

Le principe de ces capteurs repose sur l'intégration de nanomatériaux dans la fabrication d'électrodes à pâte de carbone afin d'assurer une nanostructuration de la surface sensible des capteurs, d'augmenter leurs surfaces spécifiques et de faciliter le transfert électronique. Les propriétés de ces capteurs associées au choix d'un milieu électrolytique adapté doivent conduire à une adsorption la plus spécifique possible afin de détecter à l'état de traces les micropolluants ciblés dans un cocktail de polluants ou de substrats potentiellement interférents. Lors de nos travaux, nous avons fait varier la surface électroactive des électrodes à base de carbone graphite en ajoutant d'autres matériaux tels que les NTC, MWNTC, noir de carbone ou les oxydes métalliques comme CuO que nous avons synthétisé. Ces associations se sont révélées être très intéressantes pour la détection des trois micropolluants ciblés (ISO, DCF et EE<sub>2</sub>).

Les mesures électrochimiques ont été assurées par voltampérométrie cyclique. Nous avons examiné pour chaque capteur l'influence des facteurs suivants sur la sensibilité, la répétabilité et la reproductibilité de la méthode :

- Pour la composition de la surface sensible de l'électrode, nous avons constaté pour les trois capteurs développés que l'intensité des pics est fortement dépendante de la composition de la pâte utilisée. En gardant les mêmes conditions opératoires, l'incorporation de nanomatériaux a permis l'obtention de pics d'oxydation avec des courants exaltés par rapport au graphite seul. Ainsi la nanostructuration évite le compactage des feuillets de graphite permettant ainsi une accessibilité à une surface plus importante pour les micropolluants étudiés,

- Pour la vitesse de balayage des potentiels concernant la détection voltampérométrique, les résultats obtenus pour les trois capteurs montrent que les courants de pic d'oxydation obtenus augmentent linéairement avec la vitesse de balayage  $v$  indiquant clairement que les réactions électrochimiques de l'ISO, le DCF et l'EE<sub>2</sub> à la surface de ces capteurs sont principalement contrôlées par adsorption.
- Comme nous avons montré que l'oxydation électrochimique de traces d'ISO, de DCF et de l'EE<sub>2</sub> à la surface des électrodes est limitée par l'adsorption de l'analyte, il est nécessaire d'effectuer une préconcentration sous agitation. Ce temps de préconcentration permettant d'atteindre l'équilibre d'adsorption est relativement court (respectivement de 8, 5 et 18 minutes pour l'ISO, le DCF et l'EE<sub>2</sub>) indiquant une cinétique d'adsorption rapide. Par ailleurs l'agitation permet également une régénération des sites d'adsorption qui pourraient être occupés par les produits d'oxydation des analytes au cours de la voltampérométrie ainsi une réutilisation du même capteur pour une nouvelle analyse.
- Pour la nature de l'électrolyte support et son pH, le choix est dépendant de l'analyte étudié et de ses propriétés physicochimiques. Pour l'ISO le milieu optimum est une solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, pour le DCF un milieu d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M et de KCl 0.5 M et pour l'EE<sub>2</sub> un milieu tampon phosphate 0,01 M (pH=7,4).

Les protocoles opératoires mis en place dans ces travaux ont conduit à l'obtention de capteurs très performants. En effet, les capteurs proposés présentent des limites de détection basses de l'ordre de nmol L<sup>-1</sup> (0,5nM, 4nM et 1,4 nM respectivement pour l'ISO, le DCF et l'EE<sub>2</sub> dans les eaux), des larges plages linéaires de concentrations (3 à 4 décades), une bonne répétabilité et reproductibilité (globalement inférieure à 8%) une facilité de préparation et un faible coût dû aux faibles quantités de matériaux utilisés pour réaliser les pâtes de carbone. De plus, une bonne sélectivité a été observée pour les trois capteurs développés. En fait, aucune adsorption non spécifique ni aucune reconnaissance entre le récepteur et un substrat n'ont été observées après l'ajout de différentes molécules susceptibles d'interférer la réponse des capteurs développés. Par ailleurs, les capteurs proposés ont été appliqués pour la détermination électrochimique de polluants étudiés dans des échantillons réels avec des résultats très satisfaisants avec des pourcentages de recouvrement pour les échantillons dopés très proches de 100% ( $\pm 2\%$  au maximum). Ce projet présente donc un intérêt réel pour la réalisation de capteurs capables de quantifier ces micropolluants dans des échantillons d'intérêts.

En effet, en raison de faible coût de fabrication de ces capteurs. Leur utilisation dans des dispositifs sur le terrain est donc envisageable. D'autant plus que l'utilisation de la microélectrode à cavité pour le capteur de l'EE<sub>2</sub> permet d'envisager la miniaturisation de dispositifs intégrés et des mesures directement dans les urines. Donc, en perspective de ce travail, l'objectif futur est d'utiliser des systèmes intégrant la cellule électrochimique avec des microcavités et la création d'un système microélectronique spécifique pour alimenter, récolter, amplifier et transmettre les signaux générés par le capteur. Il peut également être possible d'envisager des plateformes de détection grâce à la miniaturisation du système afin de réaliser un appareil portable pour une détection multi-analytes directement sur le terrain).

# **Annexe 1 : L'estimation du Coût des différents capteurs développés**

## Annexe 1 : L'estimation du Coût des différents capteurs développés

**Tableau 1.** L'estimation du Coût des matériaux utilisés pour la conception des différents capteurs développés

Matériaux	Marque	Quantité	Prix (€)	Prix (DA)
<b>CG (20 µm)</b>	Aldrich	12 kg	300	45000
<b>CG' (4 µm)</b>	Prographite Shop	50 g	57	8550
<b>NTC (&lt; 100 nm)</b>	Sigma-Aldrich	5 g	427	64050
<b>MWCNT (&lt; 100 nm)</b>	Sigma-Aldrich	25 g	271	40650
<b>CuO (&lt; 100 nm)</b>	Sigma-Aldrich	25 g	112	16800
<b>NC</b>	Sigma-Aldrich	25 g	406	60900
<b>Huile de paraffine</b>	Fluka chemika	900 g	45	6750

**Tableau 2.** L'estimation du Coût des différents capteurs développés

Capteur	Analyte	% de chaque matériau utilisé dans la composition de la pâte				Masse totale de chaque préparation	Nombre de remplissage	Prix en (€)	Prix en (DA)
<b>(CG-NTC-CuO)-EPC</b>	ISO	CG (60%)	l'huile (15%)	NTC (10%)	CuO (15%)	0,1 g	3	1	150
<b>(CG-MWCNT)-EPC</b>	DCF	CG (50%)	l'huile (20%)	MWCNT (10%)		0,1 g	3	0,35	53
<b>(CG-NC)-µEPC</b>	EE2	CG' (50%)		NC (50%)		0,01 g	8	0,1	15

## **Annexe 2: Publications scientifiques**



# Nanostructured Modified Carbon Paste Electrode as Voltametric Sensor for Isoproturon Trace Analysis in Water

Siham Amra,<sup>[a, b]</sup> Thierry Bataille,<sup>[b]</sup> Saliha Bourouina Bacha,<sup>[c]</sup> Mustapha Bourouina,<sup>[a]</sup> and Didier Hauchard<sup>\*[b]</sup>

**Abstract:** A new electrochemical sensor based on nanostructured carbon paste electrodes (CPEs) is developed for the sensitive detection of Isoproturon in water. The CPEs were nanostructured by incorporation of carbon nanotubes (NTCs) and synthesized copper oxide nanoparticles (CuO). They were characterized using the X-ray diffraction spectroscopy (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and voltammetric methods. Electrochemical experiments showed that the adsorption of Isoproturon on to (GC-NTC-CuO)-CPE, associated with nanomaterials

(NTCs and CuO), provided remarkable analytical performances of the sensor such as a large quantification range from 1 to 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  with a detection limit of 0.1  $\mu\text{g L}^{-1}$  of Isoproturon and no interferences of some another pesticides tested (specificity of ISO adsorption in acidified water). The tests carried out on real samples of water are conclusive. The analytical performances of the sensor showed that it is suitable for the specific determination of pesticide traces in water.

**Keywords:** Carbon Paste Electrode · nanostructured composite material · trace analysis · Isoproturon · cyclic voltammetry

## 1 Introduction

The use of pesticides, although necessary to protect crops and minimize losses, is detrimental to the ecosystem and human health by the pollution it generates. Because of their physicochemical properties, these compounds can migrate to groundwater and surface water and alter the quality of water and food. Among others, Isoproturon (ISO) is an herbicide of the substituted urea family, widely used in cereal agriculture to control weeds. It is a toxic product, likely to harm human health [1]. WHO recommends a threshold concentration of 9  $\mu\text{g L}^{-1}$  of ISO for water quality [2]. In addition, the European Union has set its maximum allowable concentration at 0.1  $\mu\text{g L}^{-1}$  in drinking water [3]. Many pesticide analysis techniques have been developed such as capillary electrophoresis [4,5], chromatographic techniques [6,7,8–10] and chromatography coupled to mass spectroscopy. Although they are very sensitive and reliable but have strong drawbacks such as complex and long processing samples and can only be performed by highly qualified personnel.

In this context, electrochemical based sensing devices are a promising alternative, offering great potentials for a broad range of analytical applications. These tools are very sensitive and reliable, selective, fast, inexpensive and are suitable for on-site analysis.

Most of the research developed in pesticides analysis has focused on enzymatic quantification [11–13], while current works are moving towards direct detection [14,15]. Moreover, the development of nanotechnology has paved the way for the manufacture of new, efficient and inexpensive electrode materials [16,17]. Indeed,

electrochemical sensors have increasingly used nanoparticles because of their special properties that increase the surface area of electrodes, accelerate mass transport, control the microenvironment of electrodes and allow efficient catalysis [16,17]. The use of carbon, in its various forms (graphite, nanotubes, graphene, etc.), in the design of electrochemical sensors and biosensors is widespread [18–20]. In order to improve their properties, particularly the selectivity towards target analytes, nanostructured materials can be mixed with carbon-based materials. Furthermore, it is well documented that materials containing nanocomposites such as copper oxide (CuO), zinc oxide (ZnO), manganese oxide ( $\text{MnO}_2$ ) and others [21–23] are exploited in the detection of pesticides in order to interact specifically with the analyte and to facilitate the charge transfer.

The aim of this work is to develop a new sensor based on carbon paste consisting of a GC powder nanostructured by NTC and CuO in order to enhance the sensitive

[a] S. Amra, M. Bourouina  
Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université A. Mira, Bejaia 06000, Algérie

[b] S. Amra, T. Bataille, D. Hauchard  
Univ Rennes, ENSC Rennes, CNRS, ISCR-UMR6226, F-35000 Rennes, France  
E-mail: didier.hauchard@ensc-rennes.fr

[c] S. Bourouina Bacha  
Département de Génie des procédés, Faculté de technologie, Université A. Mira, Bejaia 06000, Algérie

and selective Isoproturon analysis in aqueous solution using the CV method.

## 2 Materials and Methods

### 2.1 Reagents and Materials

All reagents used are of analytical grade. Nujol (mineral oil), graphite powder ( $<20\text{ }\mu\text{m}$ ), carbon nanotubes ( $D\times L$ :  $110\text{--}170\text{ nm}\times 5\text{--}9\text{ }\mu\text{m}$ ), sulfuric acid (for analysis EM-SURE, 98 %), ethanol (99 %), acetone, Isoproturon (analytical standard 99.9 %) were purchased from Sigma-Aldrich, and ammonium carbonate  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , copper sulphate pentahydrate  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , sodium hydroxide NaOH were provided by Prolabo. All aqueous solutions were prepared with deionized (DI)  $18.2\text{ M}\Omega\text{cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) water from Millipore Direct-Q Water system. Stock solutions of Isoproturon (0.1 M) were prepared with ethanol and subsequent dilutions were prepared daily with ultrapure water and stored at  $4^\circ\text{C}$  in the dark. Standard solutions of pesticides used as potential interferences of Isoproturon detection were prepared with deionized water and employed during the interference study. All experiments were performed at room temperature ( $20\pm 1^\circ\text{C}$ ). All reagents were used as received.

### 2.2 Instrumentation

X-ray powder pattern was collected with a Panalytical Empyrean powder diffractometer ( $\theta\text{--}\theta$  Bragg–Brentano geometry) working with the  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda\text{ K}\alpha_1=1.5406\text{ \AA}$ ,  $\lambda\text{ K}\alpha_2=1.5444\text{ \AA}$ ) selected with a flat multilayer X-ray mirror (Bragg–Brentano HD<sup>®</sup>). Data were collected with a Pixel 1D silicon-strip detector, in the angular range  $10\text{--}80^\circ$  ( $2\theta$ ) (step size  $\sim 0.013^\circ$  ( $2\theta$ )). The surface morphology of the prepared samples was characterized by scanning electron microscope (JEOL JSM-7100F, Detector EDS Oxford Instrument  $50\text{ mm}^2$ ). All electrochemical experiments were performed with a PGSTAT20 Metrohm potentiostat/galvanostat in combination with the NOVA 2.1 software, at room temperature, using a traditional three-electrode electrochemical cell with a working electrode, Ag/AgCl (3 M KCl) as reference electrode, and a platinum wire counter electrode.

### 2.3 CuO Nanoparticles Synthesis

The CuO nanoparticles were synthesized by the hydrothermal method described by M. Ben Ali et al [23].  $10\text{ mL}$  of a freshly prepared solution of copper sulfate  $1\text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) was added dropwise to a stirred solution of  $5\text{ mL}$  of  $1\text{ M}$  ammonium carbonate solution in  $35\text{ mL}$  of deionized water. Then,  $1\text{ mol L}^{-1}$  sodium hydroxide aqueous solution was added dropwise to the previous mixture to form a white precipitate at  $\text{pH}=11$ . After 30 minutes of magnetic stirring, the mixture was transferred to a teflon-coated stainless steel autoclave of  $45\text{ mL}$  capacity for 16 hours at  $160^\circ\text{C}$ . The nanoparticles ob-

tained were washed and then dried at  $90^\circ\text{C}$  for 24 hours. The powder obtained was then calcined at  $600^\circ\text{C}$  for 4 hours.

### 2.4 Preparation of the CPEs

The carbon pastes (CPs) have been prepared by mixing the components in desired proportions with a binder (Nujol) for about thirty minutes to have a homogeneous mixture. The resulting paste was then packed into the cavity ( $2\text{ mm}$  deep) at the end of homemade Teflon cylindrical tube of  $3\text{ mm}$  (internal diameter) surrounding hermetically a graphite bar acting as electrical contact. The surface was smoothed off by rubbing the electrode several times slowly across a paper. Four CPs of different compositions were prepared: and composed in mass % of (i) graphite powder (85 %) and binder (15 %) (GC-CP), (ii) graphite powder (60 %), binder (15 %) and carbon nanotubes (25 %) (GC-NTC)-CP, (iii) graphite powder (60 %), binder (15 %) and nanoparticles of copper oxide (25 %) ((GC-CuO)-CP) and (iv) graphite powder (60 %), binder (15 %), carbon nanotubes (10 %) and copper oxide nanoparticles (15 %) ((GC-NTC-CuO)-CP. The percentage of added binder was previously optimized and the value of 15 % allowed maintaining the compacted pastes in the electrode cavity while retaining its electrical properties. In order to compare the different nanostructured pastes the proportion of graphic powder was kept at 60 %.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Characterization of CuO Nanoparticles and (GC-NTC-CuO)-CP

Figure 1 shows the collected X-ray powder diffraction pattern of the synthesized CuO. Dirac peaks below the pattern indicate the positions of the reflexions of CuO tenorite from the ICDD PDF-2 database. No additional diffraction line neither angular shift are observed, which clearly indicates the purity of the crystallized compound.

The morphology of the components of the CPs was studied by scanning electron microscopy and in the mixture for (GC-NTC-CuO)-CP (see Figure 2). The synthesized CuO material (SEM image (C)) shows as clusters of roughly spherical particles at sub-micrometric sizes. In the SEM image (A) graphite carbon appears as particles of graphite sheets with dispersed sizes lower than  $20\text{ }\mu\text{m}$ . In the SEM image (B) the carbon nanotubes are looking tangled. For (GC-NTC-CuO)-CP, SEM image (D) clearly shows that the paste is composed of a mixture of GC, CNTs and CuO nanoparticles closely linked insuring electrical contact between all the components in (GC-NTC-CuO)-CP. It can also be seen that this mixture gives a very rough and spongy surface of the CP which could provide a large contact area for subsequent interaction with the analyzed pesticides.

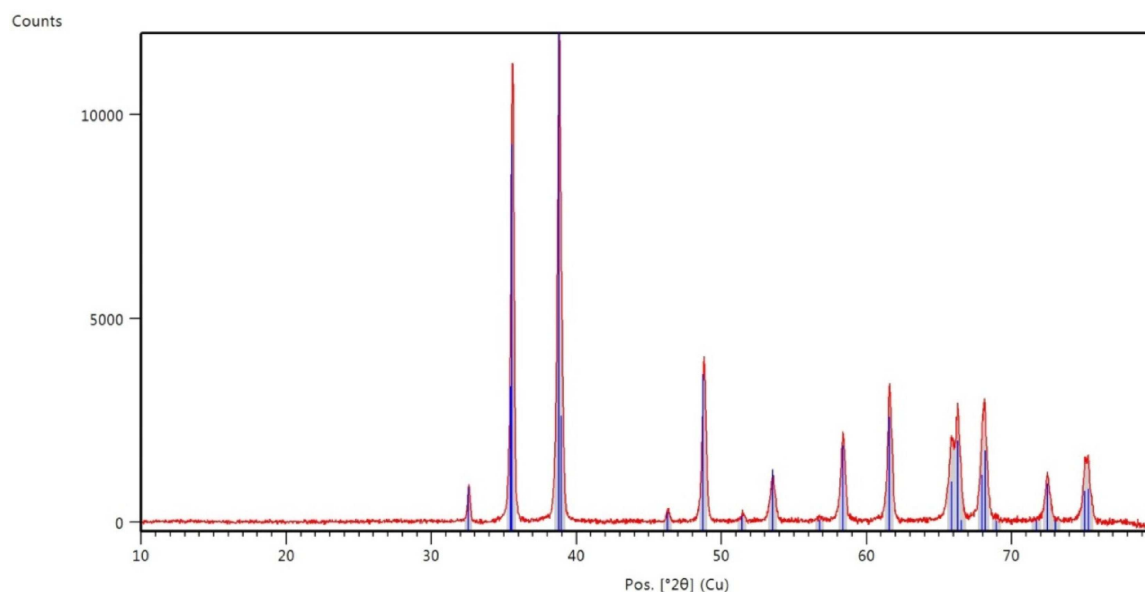


Fig. 1. XRD pattern of the synthesized CuO powder (red) compared to the theoretical pattern of CuO tenorite (blue).

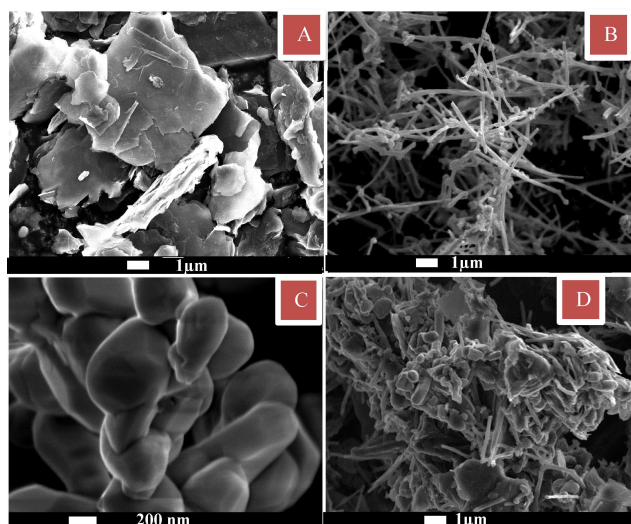


Fig. 2. SEM images of the various compounds used for the CPEs preparation, CG (A), NTC (B), CuO (C) and constituent mixtures (CG-NTC-CuO)-CP (D).

### 3.2 Cyclic Voltammetric Studies at CPEs

#### 3.2.1 Effect of the Paste Composition on CPE Response of Isoproturon

The electrochemical behavior of Isoproturon (ISO) on different CPEs was investigated by CV. Figure 3 presented the CVs of the GC-CPE (curve 1), (GC-NTC)-CPE (curve 2), (GC-CuO)-CPE (curve 3) and (GC-NTC-CuO)-CPE (curve 4) in  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  electrolyte solution in the presence of  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  of Isoproturon. This electrolyte with a pH about 1, was the optimized composition given a quasi-rapid electron transfer (well defined peak) with an optimum current intensity.

As can be seen, all the recorded voltammograms show an oxidation peak around 1.0 V of variable intensity without reduction peak at the reverse scan (non-reversible electrochemical system). The current response depends on the composition of the paste. Indeed, the most intense current intensities were recorded when CuO nanoparticles were incorporated in the CPE, indicating that adsorption of ISO is favored by CuO. In addition, by comparison of curve 1 and 2, we can observe a significant increase in the oxidation current due to the presence of NTC in the paste. This enhancement of sensitivity is probably brought out by the increase of the specific active surface of the electrode and by the paste nanostructuration which improves the electrical contact of the powder material and facilitates the charge transfer. This effect of the NTCs was also observed for CPEs integrating CuO nanoparticles (curve 3 and 4). The best response is thereby obtained by (CG-NTC-CuO)-CPE with a gain of about 30 in sensitivity in comparison with classical CP-CPE.

The peak shape in CV (in particularly with the presence of CuO nanoparticles in the paste) is characteristic of the oxidation of adsorbed Isoproturon on electrode material (see Figure 3).

A first study for a large range of 3 Isoproturon concentrations ( $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  and  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) indicates a good linearity of the peak current versus concentration in this 3 decades range (insert on Figure 4). The best sensitivity is recorded for the (CG-NTC-CuO)-CPE indicating the promising use of nanostructured materials for the sensitive voltammetric detection of Isoproturon.

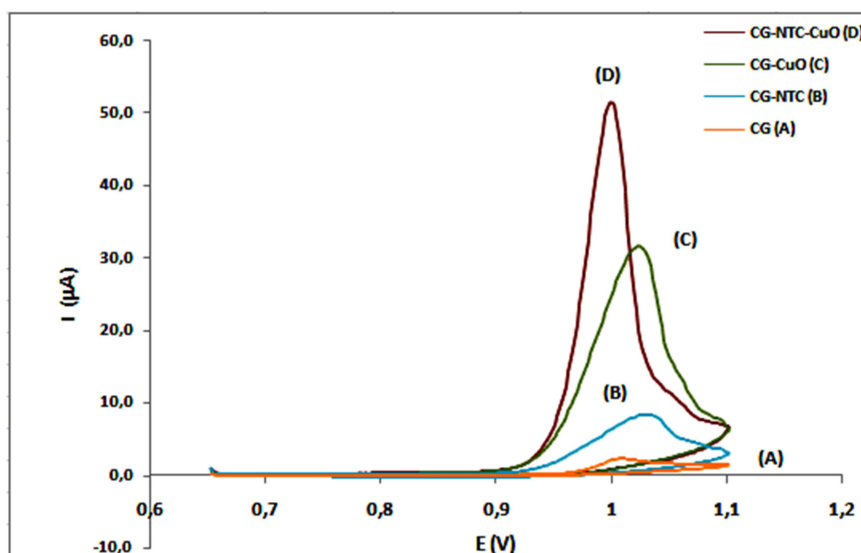


Fig. 3. Cyclic voltammetry obtained with the (GC)-CPE (A), (CG-CNT)-CPE (B), (CG-CuO)-CPE (C) and (CG-NTC-CuO)-CPE (D) for  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ISO in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) with scan rate of  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

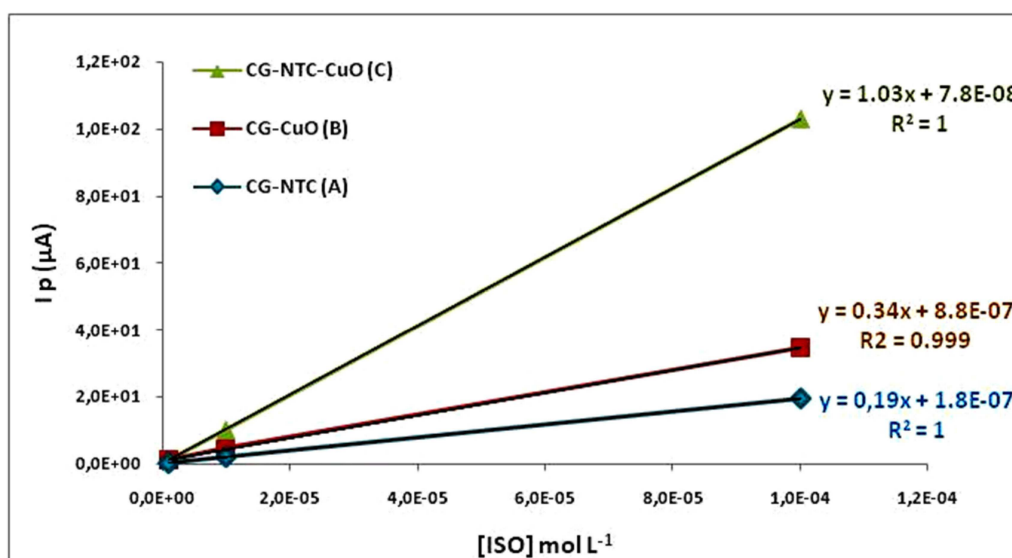


Fig. 4. variation of current intensity as a function of the ISO concentration ( $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  and  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), for the different paste electrodes (CG-NTC)-CPE (A), (CG-CuO)-CPE (B) and (CG-NTC-CuO)-CPE (C) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) with scan rate of  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.2.2 Influence of the Scan Rate in CV

The effect of the potential scan rate on the CV peak currents for a solution of Isoproturon  $5.10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) was examined over the range of 5–40  $\text{mV s}^{-1}$ , upper scan rates implicates CV distortion due to the ohmic drop and greater capacitive currents. As displayed by the Figure 5, the voltammograms (only the forward scan presented) present the same shape for the oxidation of the Isoproturon with an increasing of the capacitive current. The variation of the anodic peak currents ( $I_p$ ) as a function of the scan rates ( $v$ ) (Figure 5) shows linear relation ( $r^2=0.999$ ) in this scan rate range

indicating that the process at the electrode is not controlled by the diffusion of Isoproturon but by the oxidation of a quantity of Isoproturon on the electrode surface. This suggests an adsorption step of Isoproturon before its oxidation on the electrode (typical electrochemical behavior of thin layer adsorbed compounds [25]).

### 3.2.3 Effect of Pre-Concentration Time

Since the detection of Isoproturon trace levels depends on its adsorption on CPE, the waiting time before the

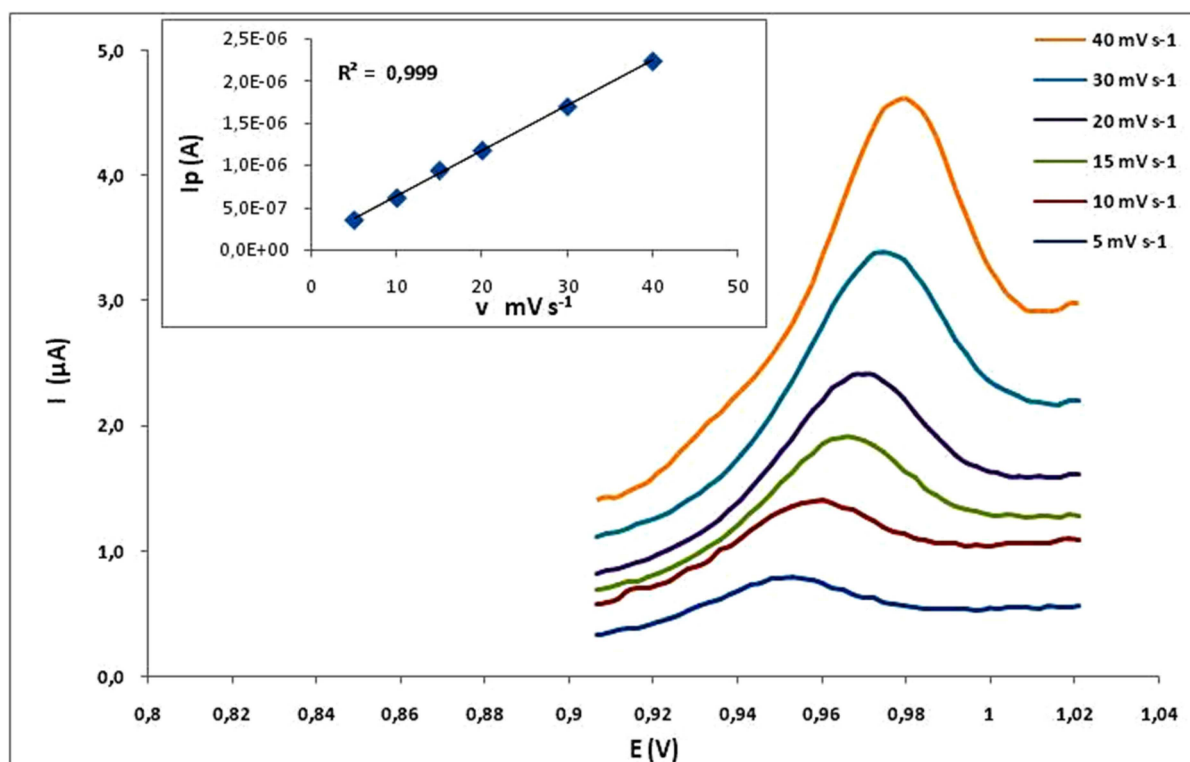


Fig. 5. Cyclic voltammetry for different potential scan rates at the (CG-NTC-CuO)-CPE electrode in 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for [iso] = 5.10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>. Insert: oxidation peak current in function of scan rate.

analysis in CV can significantly affect the current intensity of ISO oxidation. Figure 6 exhibits the effect of the adsorption time under magnetic stirring (300 rpm) before the CV analysis on the sensor response for an Isoproturon concentration of 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> in solution. The current

intensity of the oxidation peak increases in function of the adsorption time, and reaches a maximum after 12 minutes (no change for the current intensity at 12 and 17 minutes) indicating the obtain of adsorption equilibria of Isoprotur-

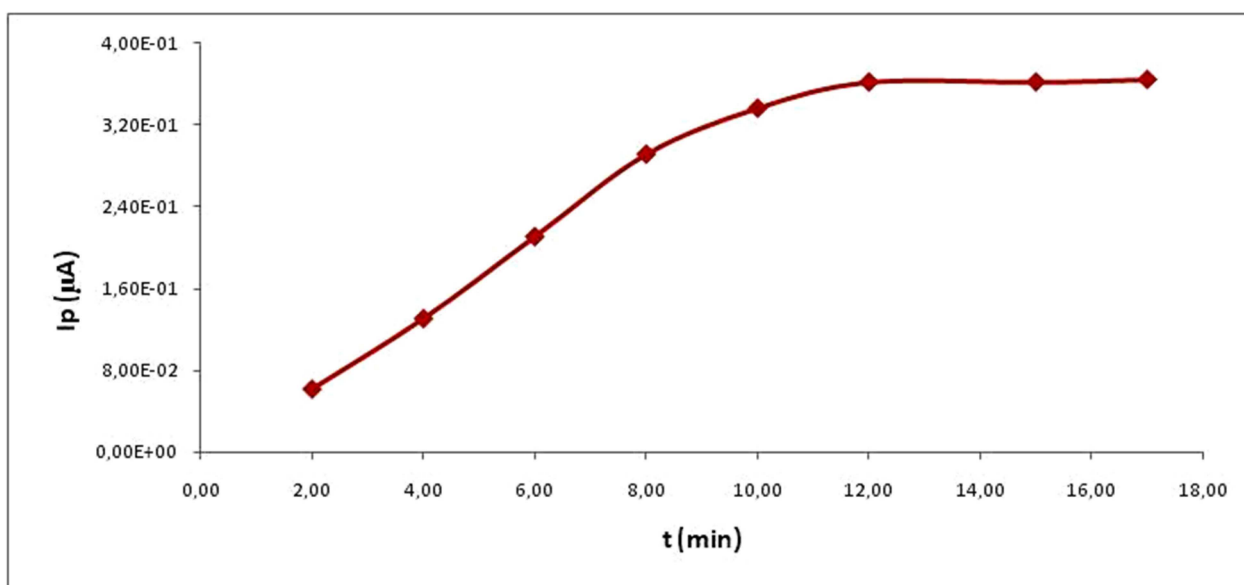


Fig. 6. Influence of the adsorption time under stirring on the peak current intensity obtained in CV for Isoproturon oxidation at (CG-NTC-CuO)-CPE in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5 mol L<sup>-1</sup>), [ISO] = 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, *v* = 10 mV s<sup>-1</sup>.



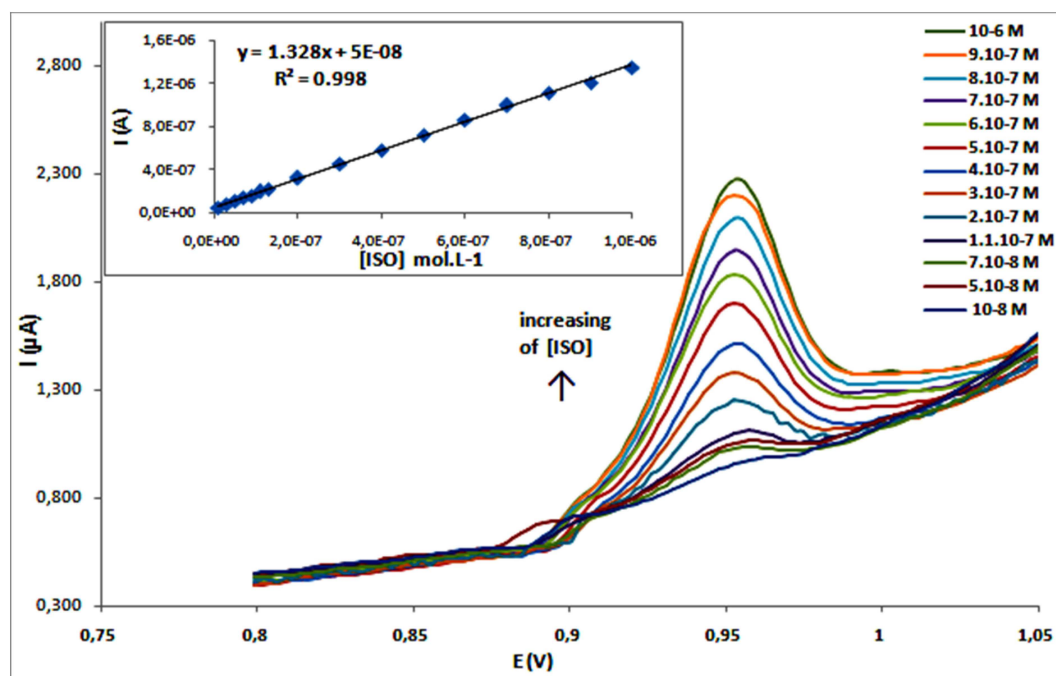


Fig. 7. Cyclic voltammograms at (CG-NTC-CuO)-CPE in  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  ( $v=0.01 \text{ V s}^{-1}$ ) and Calibration curves for different Isoproturon concentrations from  $10^{-8}$  to  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

on at (CG-NTC-CuO)-CPE. It is near the same for lower concentrations than  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.3 Sensor Application to Isoproturon Analysis

#### 3.3.1 Performances of the (CG-NTC-CuO)-CPE Sensor

The calibration of the CG-NTC-CuO sensor was investigated using cyclic voltammetry, under optimized conditions (potential range:  $0.65\text{--}1.1 \text{ V}$ ; sweep rate  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; waiting time 12 min under stirring  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) as the supporting electrolyte). Figure 7 shows a well-defined peak with an oxidation current linearly proportional to the concentration of Isoproturon, in the concentration range of  $10^{-8}\text{--}10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  ( $r^2=0.998$ ). The detection and quantification limits, calculated as the concentration of ISO that gave a signal equal to respectively three and ten times the standard deviation of the background current, were found to be in the nano-molar level respectively  $5.10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  and  $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ .

The interference study of the Isoproturon CG-NTC-CuO sensor was carried out by comparing the current response for  $5.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  of Isoproturon in  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  sulfuric acid solution before and after adding some potential interfering pesticide such some class of phenyl urea herbicides (linuron), other herbicides (propazine, tetrazine and metazachlore) and chlordecone at  $5.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  concentrations. The results showed negligible interferences of these substances (lower than 2% on the value of oxidation peak current) and indicated that this sensor is specific to the detection of Isoproturon.

Table 1 shows the comparison of the analytical performance of GC-NTC-CuO carbon paste sensor with other reported sensors or analytical methods in the literature. The voltammetric results from this work present a good linearity range and low detection limit for ISO. These observed analytical results indicate that the proposed electrochemical sensor seems to be attractive and suitable for trace analysis of ISO.

#### 3.3.2 Repeatability and Reproducibility Study

Repeatability and reproducibility are important criteria for any developed sensor. Therefore, the repeatability and reproducibility of the designed sensor for determination of Isoproturon were studied using four concentrations ( $1, 3, 7$ , and  $9.10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ). This was evaluated by CV by performing three determinations of peak current intensity with the same standard solutions of Isoproturon. The results are summarized in Table 2.

The repeatability of the (CG-CuO-NTC)-CPE was evaluated by using the same electrode in the optimal conditions for CV experiments. It appears that the relative standard deviations (RSD) did not exceed 3.6%. The reproducibility was estimated by using three modified electrodes independently prepared by the same procedure. In this case, the RSD of peak current intensities for ISO oxidation did not exceed 6.3%. These results indicate that the proposed sensor has good repeatability and reproducibility.

Table 1. Comparison with subsequent work.

Analytical methods	Linear range	Detection limit	Ref
Fluoro-immunosensor with enrichment in a sol-gel immunosorbent	0.05–0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$	9.7 $\text{ng L}^{-1}$	[26]
SWSV (graphene-based sensor)	0.02–10.0 $\text{mg L}^{-1}$	0.02 $\text{mg L}^{-1}$	[27]
SG-IS combined with HPLC/MS	5–2.2 $\mu\text{g L}^{-1}$	5 $\text{ng L}^{-1}$	[28]
Flow Injection Analysis with Amperometric immunosensor	1–3000 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.84 $\mu\text{g L}^{-1}$	[29]
SWSV with montmorillonite clay-modified electrode	1–300 $\mu\text{g L}^{-1}$	1 $\mu\text{g L}^{-1}$	[30]
DPSV (PANI/MWCNT/GCE)	0.01–100 $\text{mg L}^{-1}$	0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$	[31]
CV ((CG-NTC-CuO)-CPE)	0.3–200 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$	This work

SWSV: square wave stripping voltammetric; SG-IS: sol-gel immunosorbent; DPSV: Differential pulse stripping voltammetry; PANI/MWCNT: Polyaniline/multi-walled carbon nanotubes

Table 2. Study of repeatability and reproducibility for the proposed CV method with (CG-NTC-CuO)-CPE in the Isoproturon concentration range of  $10^{-8}$ – $10^{-7}$   $\text{mol L}^{-1}$ .

Concentration of Isoproturon ( $\times 10^{-8}$ $\text{mol L}^{-1}$ )	Repeatability of Ip values RSD* (%)	Reproducibility of Ip values RSD* (%)
1	2.1	3.4
3	3.6	5.1
7	3.6	5.7
9	2.0	6.3

\* (n=3)

### 3.3.3 Application to Real Samples

To illustrate the practical application of (CG-CuO-NTC)-CPE, the electrode was applied to Isoproturon detection in local tap water. As the voltammograms in CV of acidified tap water ( $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) did not give an observable peak in the potential window corresponding to ISO oxidation ( $< 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ ), two tap water samples were spiked at 0.2 and  $0.6 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Voltammetric studies under the optimum experimental conditions were carried out to determinate ISO in these water samples. The standard addition method was used for the quantification of ISO in these spiked samples and three replicates were done. The presented data in Table 3 show excellent recovery rates that are in the 96.4–101.7 range with RSD  $< 4\%$ . This indicates that the proposed method with (CG-CuO-NTC)-CPE was successfully applied for determination of Isoproturon in tap water samples as indicated.

## 4 Conclusion

In this present work, an electrochemical sensor was developed for ISO detection in water. It consists of a carbon paste mixed with nano-materials (NTCs and CuO) in order to produce a nanostructured sensitive surface of the CPE. The CV method was used to detect ISO following the measurement of the oxidation peak current at  $E_p = 0.89 \text{ V/Ag/AgCl}$ . This sensor is characterized by a wide concentration range, a good sensitivity and a low detection limit due to the adsorption of ISO onto this nanostructured carbon paste. The tests carried out on contaminated real samples of water are conclusive, thus the developed sensor could be used for the trace detection of ISO in water as a sensitive, selective and inexpensive device.

## Acknowledgements

Gratefully acknowledgements to the Algerian Ministry of higher education and scientific research for their financial

Table 3. Analysis of two tap water samples spiked with Isoproturon by applying CV method with (CG-NTC-CuO)-CPE. Standard addition determination for 3 replicates.

Samples (spiked Tap water)	Spiked concentration of ISO ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Mean founded concentration of ISO ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	RSD*Recovery from spiked water sample (%)
A	0.2	$0.18 \pm 0.01^{**}$	3.1 96.7
B	0.6	$0.61 \pm 0.03^{**}$	3.7 101.4

\* (n=3); \*\*Confidence interval for  $\alpha=0.05$ .

supports; FEDER, Région Bretagne and Rennes Métropole for their contribution to the purchase of the in-situ X-ray powder diffractometer and CMEBA center of ISCR-CNRS 6226 for the MEB analysis.

## References

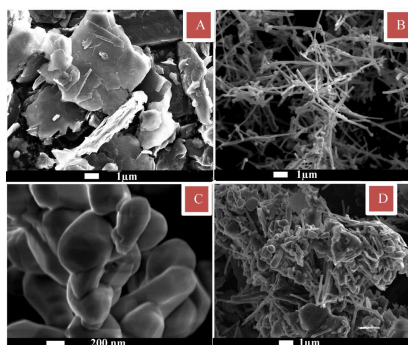
- [1] P. J. John, A. Prakash, *Environ. Contam. Toxicol.* **2003**, *70*, 1013–1016. *Guidelines for Drinking-water Quality*, 4th ed., World Health Organization press **2011**, pp 183.
- [2] A. C. Johnson, T. J. Besien, C. Lal Bhardwaj, A. Dixon, D. C. Goody, A. H. Haria, C. White, *J. Contaminant Hydrology* **2001**, *53*, 101–117.
- [3] Y. Wang, L. Xiao, M. Cheng, *J. Chromatog. A* **2011**, *1218*, 9115–9119.
- [4] J. Dominguez-Alvarez, M. Mateos-Vivas, D. Garcia-Gomez, E. Rodriguez-Gonzalo, R. Carabias-Martinez, *J. Chromatog. A* **2013**, *1278*, 166–174.
- [5] X.-M. Xu, S. Yu, R. Li, J. Fan, S. H. Chen, H.-T. Shen, J.-L. Han, B.-F. Huang, Y.-P. Ren, *Food Chem.* **2012**, *135*, 161–169.
- [6] C. Anagnostopoulos, G. E. Miliadis, *Talanta* **2013**, *112*, 1–10.
- [7] M. Godejohann, J.-D. Berset, D. Muff, *J. Chromatog. A* **2011**, *1218*, 9202–9209.
- [8] J. Vichapong, R. Burakham, S. Srijaranai, K. Grudpan, *J. Sep. Sci.* **2011**, *34*, 1574–1581.
- [9] Y. Wen, J. Li, F. Yang, W. Zhang, W. Li, C. Liao, L. Chen, *Talanta* **2013**, *106*, 119–126.
- [10] M. Shi, J. Xu, S. Zhang, B. Liu, J. Kong, *Talanta* **2006**, *68*, 1089–1095.
- [11] A. Attar, A. Amine, F. Achi, S. Bourouina-Bacha, M. Bourouina, L. Cubillana-Aguilerac, J. M. Palacios-Santander, A. Baraket, A. Errachid, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2016**, *96*, 515–529.
- [12] A. Amine, H. Mohammadi, I. Bourais, G. Palleschi, *Biosens. Bioelectron.* **2006**, *21*, 1405–23.
- [13] S. J. Shahtaheri, F. Faridbod, M. Khadem, *Procedia Technology* **2017**, *27*, 96–97.
- [14] D. J. E. Costa, J. C. S. Santos, F. A. C. S. Brandão, W. F. Ribeiro, G. R. Salazar-Banda, M. C. U. Araujo, *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *789*, 100–107.
- [15] J. Gong, L. Wang, X. Miao, L. Zhang, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1658.
- [16] H. Li, C. Xie, S. Li, K. Xu, *Colloids Surf. B/ Biointerfaces* **2012**, *89*, 175–181.
- [17] Z. J. Papp, V. J. Guzsvany, S. Kubiak, A. Borowski, L. J. Bjelica, J. Serbian, *Chem. Soc.* **2010**, *75*, 681–687.
- [18] M. Sbaï, H. Essis-Tome, U. Gombert, T. Breton, M. Pontié, *Sens. Actuators B* **2007**, *124*, 368–375.
- [19] K. P. Prathish, M. M. Barsan, D. Geng, X. Sun, C. M. A. Brett, *Electrochim. Acta.* **2013**, *114*, 533–542.
- [20] M. Wang, Z. Li, *Sens. Actuators B* **2008**, *133*, 607–612.
- [21] D. Huo, Q. Li, Y. Zhanga, C. Houa, Y. Leib, *Sens. Actuators B* **2014**, *199*, 410–417.
- [22] M. Nithya, *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *6*, 1–9.
- [23] M. Ben Ali, F. Barka-Bouaifel, B. Sieber, H. Elhouichet, A. Addad, L. Boussekey, M. Ferid, R. Boukherroub, *Superlattices Microstruct.* **2016**, *91*, 225–237.
- [24] P. Manisankar, G. Selvanathan, C. Vedhi, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **2005**, *85*, 409–422.
- [25] P. Pulido-Tofino, J. M. Barrero-Moreno, M. C. Perez-Conde, *Anal. Chim. Acta.* **2006**, *562*, 122–127.
- [26] P. Noyrod, O. Chailapakul, W. Wonsawat, S. Chuanuwatanakul, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *719*, 54–59.
- [27] X. Zhang, D. Martens, Petra M. Krämer, A. Kettrup, X. Liang, *J. Chromatog. A* **2006**, *1102*, 84–90.
- [28] E. H. Damian, F. Baskeyfield, N. Magan Davis, E. I. Tothill, *Anal. Chim. Acta.* **2011**, *699*, 223–231.
- [29] P. Manisankar, G. Selvanathan, C. Vendhi, *Talanta* **2006**, *68*, 686–692.
- [30] P. Manisankar, P. L. AbiramaSundari, R. Sasikumar, S. P. Palaniappan, *Talanta* **2008**, *76*, 1022–1028.

Received: February 3, 2020

Accepted: February 10, 2020

Published online on ■■, ■■





*S. Amra, T. Bataille, S. Bourouina Bacha, M. Bourouina, D. Hauchard\**

1 – 9

**Nanostructured Modified Carbon Paste Electrode as Voltametric Sensor for Isoproturon Trace Analysis in Water**

# Preconcentration and Successful Selective Detection of Traces of Diclofenac in Water using a Nanostructured Modified Carbon Paste Electrode

Siham Amra,<sup>\*,[a],[b]</sup> Mustapha Bourouina,<sup>[a]</sup> Saliha Bourouina Bacha,<sup>[c]</sup> and Didier Hauchard<sup>[b]</sup>

**Abstract:** A highly sensitive, simple and low cost sensor for the quantification of the diclofenac has been constructed. This sensor consists of a carbon paste nanostructured by Multi-Walled Carbon Nanotubes (G-MWCNT)-CPE. Scanning electron microscopy (SEM) and voltammetry technique were used to characterize the electrode material and to determine the analytical performances of the sensor in comparison with those obtained at a G-CPE. The electrochemical oxidation of diclofenac on both G-CPE and (G-MWCNT)-CPE electrodes is mainly controlled by adsorption, presenting a maximum peak current intensity in  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ . The carbon nanotubes, as well as they provide higher conductivity of the paste, act as spacers between the flake graphite particles and avoid their stacking in order to

make the surface of graphite particles more accessible to DCF adsorption. The voltammetric measurements of diclofenac on (G-MWCNT)-CPE provide a large quantification range from  $0.02$  to  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ , a detection limit of  $0.004 \mu\text{mol L}^{-1}$  and quantification limit of  $0.014 \mu\text{mol L}^{-1}$  under the optimized operating conditions ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.25 \text{ M}$  +  $\text{KCl}$   $0.25 \text{ M}$ , scan rate of  $30 \text{ mV s}^{-1}$ , preconcentration time  $18 \text{ min.}$  and  $\text{MWNTC\%}$  ( $30 \%$ )). The (G-MWCNT)-CPE sensor was successfully applied to natural water samples, just acidified with sulfuric acid ( $\text{pH} < 1$ ). These samples were doped with diclofenac in sub-micromolar range and the developed method was validated with excellent recoveries (within a maximum of  $3 \%$  difference from  $100 \%$ ) for all samples indicating no interference effects of the water matrix.

**Keywords:** Carbon Paste Electrode • Multi-walled carbon nanotubes • diclofenac • trace analysis • voltammetry

## Highlights

- Development of a simple and sensitive sensor (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> for the detection of traces of diclofenac in water.
- In order to produce a nano-structured sensitive surface of the CPE the Nano-Materials (NWCNT) was incorporated into the carbon paste.
- The higher sensitivity, good selectivity (due to specific adsorption in acidified water), repeatability and reproducibility are the main features of the proposed electrochemical sensor.
- This proposed method was successfully used to detect diclofenac in contaminated local tap water and lake water.
- An 100-fold lower limit of DCF detection preconcentrated on the surface modified carbon paste electrodes.

## 1 Introduction

Diclofenac (DCF), 2-(2,6-dichloranilino) phenylacetic acid (Scheme 1), anti-inflammatory drug with strong antipyretic and analgesic effect [1], is one of the most commonly used pain killers, in the form of sodium salt [2]. This medicine is widely used in a variety of medical treatment. It's prescribed as an analgesic for postoperative conditions, musculoskeletal

injuries, chronic inflammations, degenerative diseases and rheumatic conditions [3,4].

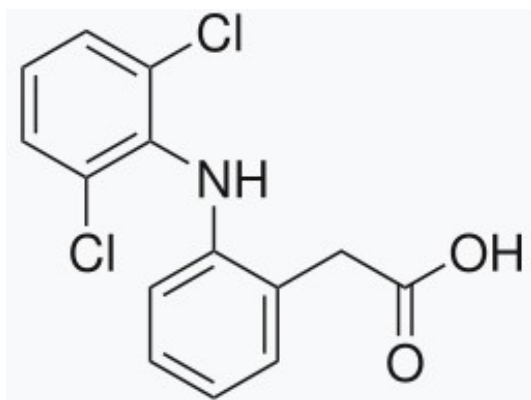
Due to its intensive use, diclofenac causes diffuse pollution, difficult to treat, it is weakly eliminated in treatment plants. It is present in waters at very low concentrations between  $1$  and  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  [5]. These residues can be regularly detected in the surface waters of the world [6]. Diclofenac is one of the pharmaceutical products added to the watch list defined by the WFD of the European Union [7]. Studies show that prolonged exposure leads to deterioration in the overall health of fish, causing damage to the kidneys and gills even at very low concentrations of  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  [8].

Therefore, its monitoring in the environment and the control of water quality is of major importance. Indeed, several techniques are already used for the quantification

[a] S. Amra, M. Bourouina  
Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université A. Mira, Bejaia 06000, Algérie  
+33 629 618 654  
E-mail: stytye@hotmail.fr

[b] S. Amra, D. Hauchard  
Univ Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, ISCR – UMR6226, F-35000 Rennes, France

[c] S. Bourouina Bacha  
Département de Génie des procédés, Faculté de technologie, Université A. Mira, Bejaia 06000, Algérie



Scheme 1. Chemical structure of diclofenac.

of diclofenac, in between others, HPLC [9,10], HPLC-MS [11,12], GC [13], GC-MS [14], spectrophotometry [15], capillary electrophoresis [16], etc. In addition, electrochemical techniques are very interesting for their high sensitivity, selectivity, low cost, short response time and easy implementation. These advantages have particularly encouraged the development of sensors for the assessment of diclofenac in various liquid samples.

Among others, carbon paste electrodes (CPEs) are widely used for the analysis of residues of various pollutants because of the possibility of modifying them with nanostructure materials such as multiwall carbon nanotubes (CNTs) [18,19]. Indeed, the particular chemical, electrical, mechanical and structural properties of CNTs have led to the development of a variety of detection applications. CNTs promote charge transfer reactions and therefore improve the analytical characteristics of the sensor [20–22].

In the current study, modified CPEs incorporating multi-walled carbon nanotubes ((G-MWCNT)-CPE) were applied for the trace detection and quantification of diclofenac in aqueous solution, using voltammetry technique. It appears that the method developed is simple, selective, fast and very sensitive for the determination of traces of diclofenac in real water samples with good repeatability and reproducibility.

## 2 Experimental

### 2.1 Reagents and Materials

All reagents used were of analytical quality (highest available purity) and were used as received. Graphite powder (G) (<20  $\mu\text{m}$ ), multiwalled carbon nanotubes ( $D \times L$ : 110–170 nm  $\times$  5–9  $\mu\text{m}$ ), Nujol (mineral oil), sulfuric acid (for analysis EMSURE, 98 %), ethanol (99 %), diclofenac (analytical standard 99.9 %) were purchased from Sigma-Aldrich, potassium chloride (EMSURE for analysis, Supelco). The pH value of aqueous solutions was adjusted using NaOH (Sigma-Aldrich, 98 %) and controlled with a Metrohm pH meter (pH Lab 827 and

combined glass electrode). All aqueous solutions were prepared with ultrapure water at 18.2 M $\Omega\text{cm}$  (20 °C). Stock solutions of diclofenac (0.1 M) were prepared with ethanol and the daughter solutions were prepared with ultrapure water and then stored at 4 °C in the dark.

All experiments performed in this work were carried out at room temperature (20  $\pm$  1 °C).

### 2.2 Instrumentation

All electrochemical experiments were carried out using a PGSTAT 220 Metrohm potentiostat/galvanostat in combination with NOVA 2.0 software. The electrochemical measurements were carried out using a conventional three-electrode electrochemical cell, consisting of a platinum wire as auxiliary electrode and an Ag/AgCl (3 M KCl) as reference electrode. The working electrode consists of a conventional carbon paste electrode (CPE) without or with the incorporation of multi-walled carbon nanotubes in various proportions.

The material morphology of Carbon graphite (G), multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and their mixture (G-MWCNT)-CP<sub>3</sub> was characterized using a scanning electron microscope (JEOL JSM-7100F, EDS detector Oxford Instrument 50 mm<sup>2</sup>).

### 2.3 CP Electrodes Preparation

The carbon paste electrodes (CPE) were made by hand mixing its components in the desired proportions with the desired amount of binder (Nujol) until a well homogeneous paste was obtained (about 30 minutes). The resulting paste was then transferred into the cavity at the end of a home-made teflon cylindrical tube (2 mm deep and 3 mm internal diameter) hermetically surrounding a graphite bar acting as an electrical contact. Subsequently, the surface was smoothed by rubbing the electrode several times slowly on paper.

Four carbon pastes (CPs) of different composition (% by weight) were prepared: (i) graphite powder (80 %) and binder (20 %) (G-CP), (ii) graphite powder (70 %), binder (20 %) and multiwalled carbon nanotubes (10 %) ((G-MWCNT)-CP<sub>1</sub>), (iii) graphite powder (60 %), binder (20 %) and Multiwalled carbon nanotubes (20 %) ((G-MWCNT)-CP<sub>2</sub>) and (iv) graphite powder (50 %), binder (20 %) and multiwalled carbon nanotubes (30 %) (G-MWCNT)-CP<sub>3</sub>).

### 2.4 Real Samples Preparation

The (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> was applied for the determination of diclofenac in local tap water and lake water (Dezedeul pond in Cesson-Sevigne, Brittany France). The two samples were filtered with a syringe filter (0.45  $\mu\text{m}$ ,  $\Phi$ =0.33 mm) and enriched with hundreds of nanomolar diclofenac concentration and then stored in the dark at 4 °C. Before measurements by voltammetry, concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KCl salt were added to have for each electro-

lyte a concentration of 0.25 M (measured pH=0.5). The diclofenac concentration measurements were determined by a standard addition method under optimal conditions.

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 SEM Characterization of G, MWCNT and (G-MWCNT)-CP<sub>3</sub>

The morphologies of modified electrodes have been explored using scanning electron microscope (SEM). Figure 1 displays SEM images of G (A), MWNTC (B) and their mixture in the (G-MWCNT)-CP (C). One can see on the image (A) the typical flake morphology of the graphite particles and on the image (B) entangled nanotubes (MWCNT). While on the SEM image (C) appears a mixture composed of G particles and MWCNT ensuring electrical contact between all components of the so prepared carbon paste. Moreover, it can be clearly seen that the mixture (C) provides us with a very rough and spongy surface; this provided us with a large contact surface and a more important interaction with the analysed compounds.

#### 3.2 Voltammetric Studies

##### 3.2.1 Effect of the Paste Composition on CPE Response of Diclofenac

The electrochemical behavior of diclofenac was investigated at the CP- electrode by using voltammetry

technique in the potential range of 0–1.1 V vs. Ag/AgCl at a scanning rate of 30 mVs<sup>-1</sup>.

The voltammograms were recorded for  $5.0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> diclofenac solution at a (G)-CPE (Figure 2-a) and (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> (Figure 2-b). As one can observe the current of the oxidation peak (*I<sub>p</sub>*) increases significantly thanks to the presence of multi-walled carbon nanotubes MWCNT (30%) in the paste. This enhancement in sensitivity is probably due to the increase in the active surface of the electrode assuring a better electron transfer and consequently an improvement of the electrochemical properties [22]. The peak shape of the CV, in the presence of MWCNT in the carbon paste, is a characteristic of the oxidation of the diclofenac adsorbed on the electrode material.

To optimize the amount of MWCNT in the sensor, various mass compositions including 50–80 % graphite, 20 % of paraffin and an amount of 10–30 % by mass of MWCNTs were examined. The voltammograms of the Diclofenac solution at modified CP electrodes with different MWCNT masses were obtained in an aqueous solution containing H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25 M + KCl 0.25 M and recorded in the potential range 0–1.1 V vs Ag/AgCl at a scan rate of 30 mVs<sup>-1</sup> for four levels of Diclofenac concentration ( $5 \cdot 10^{-8}$ ;  $5 \cdot 10^{-7}$ ;  $3 \cdot 10^{-6}$ ;  $5 \cdot 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup>; Figure 3).

A linear relationship between *I<sub>p</sub>* and DCF concentration was observed ( $R^2 > 0.998$ ) in this large concentration range of four decades for the different proportions MWCNTs in the paste. The best sensitivity is recorded for

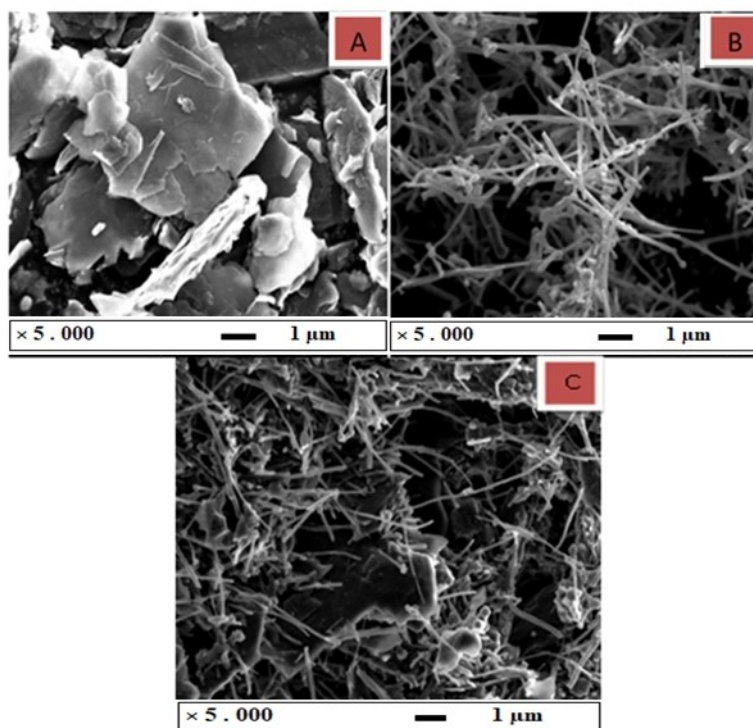


Fig. 1. SEM images of G (A), MWCNT (B) and (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> (C).

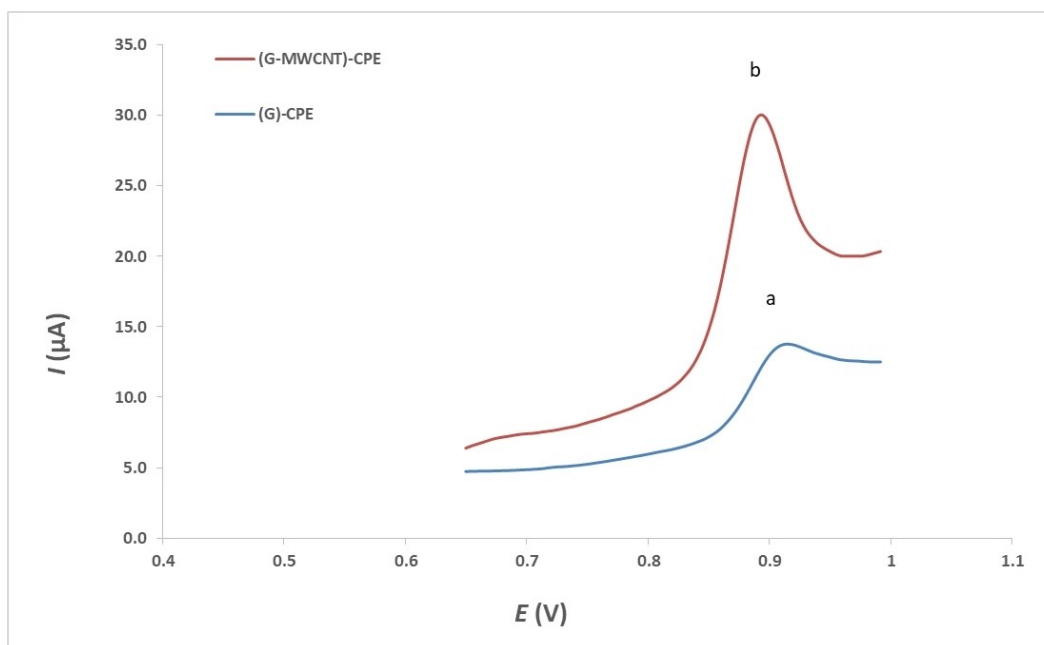


Fig. 2. Voltammograms obtained using the (G)-CPE and (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> for  $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  diclofenac in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0.25 M with scan rate of  $30 \text{ mV s}^{-1}$ ; preconcentration time 10 min.

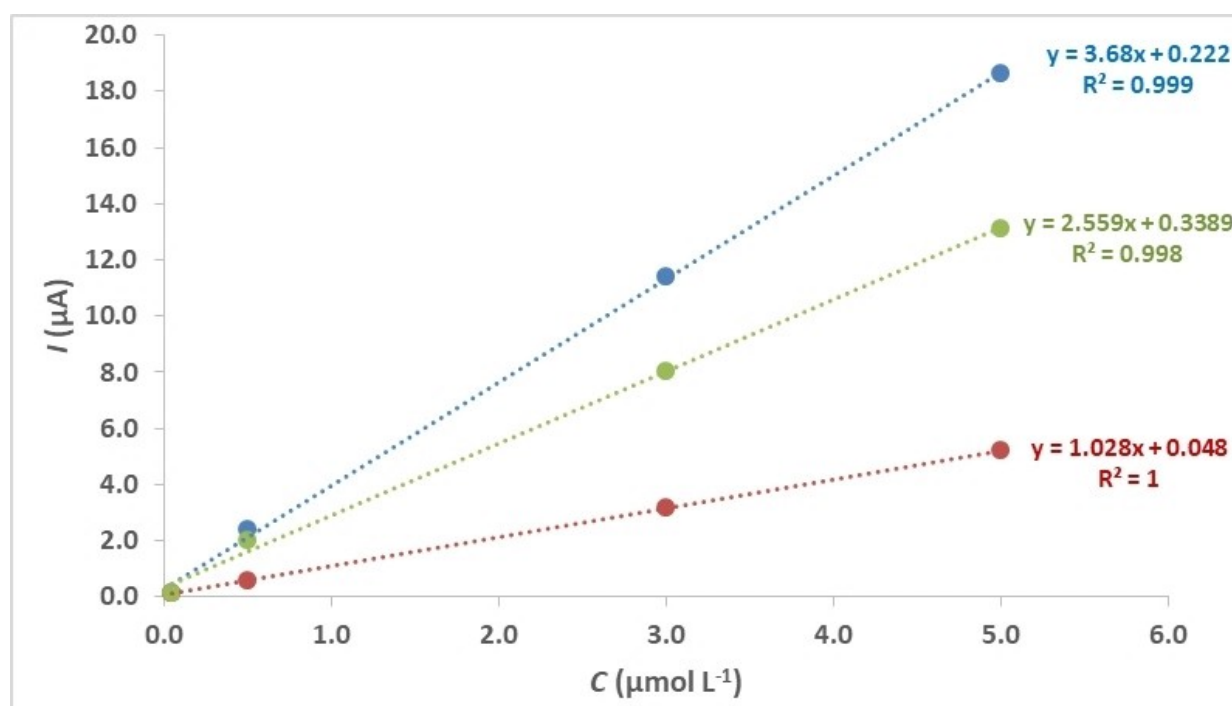


Fig. 3. Variation of the intensity of peak current  $I_p$  as a function of diclofenac concentration ( $5 \times 10^{-8}$ ,  $5 \times 10^{-7}$ ,  $3 \times 10^{-6}$  and  $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), for the different carbon pastes (G-MWCNT)-CPE<sub>1</sub> (a), (G-MWCNT)-CPE<sub>2</sub> (b) and (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> (c) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0.25 M with scan rate of  $30 \text{ mV s}^{-1}$ ; preconcentration time 10 min.

the (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub>, which indicates that the addition of the MWCNTs (30 %) has considerably improved the electrochemical signal thanks to their very interesting characteristics such as good electrical conductivity, high surface area and high chemical stability [23]. Moreover,

the carbon nanotubes, as well as they provide higher conductivity of the paste can play a role of spacers between the flake graphite particles and avoid their stacking in order to make the surface of graphite particles more accessible.



### 3.2.2 Influence of Pre-concentration Time

Detection of traces of diclofenac depends on its adsorption on the CPE, so the waiting time before the voltammetry analysis can significantly affect the current intensity of diclofenac oxidation. Indeed, the influence of the waiting time on the sensor response was examined in an aqueous solution containing a concentration of  $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  of diclofenac under magnetic stirring (300 rpm). As can be seen in Figure 4, the oxidation peak current increases with time and reaches a maximum at 18 minutes. Beyond and up to 22 minutes no change was observed indicating that the absorption equilibrium of diclofenac on the electrode (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> is reached in less than 20 minutes with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0.25 M electrolyte.

### 3.2.3 Effect of Potential Scan Rate

The dependence of the response of the oxidation current of diclofenac on the potential sweep rate was examined at the electrode (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> by a voltammetry technique for  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  of diclofenac, in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0.25 M, for five potential scan rates in the range  $10\text{--}50 \text{ mV s}^{-1}$  (Figure 5) (higher scan rates leading to voltammograms distortion). DCF oxidation current peaks increased with increasing scan rate  $\nu$ . The linear relationship ( $R=0.999$ ) between  $I_p$  and  $\nu$  (curve-Figure 5) indicates that the electrode process is a surface controlled process.

### 3.2.4 Effect of pH

A study to determine the best supporting electrolyte for the proposed method was carried out with 4 electrolytes:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , HCl  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , phosphate buffer  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH}=1$ ) and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0.25 M. The best resulting responses for diclofenac were obtained with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as acidic electrolyte and addition of KCl allow to minimize the residual (capacitive) current. Therefore this supporting electrolyte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0.25 M) was chosen for further analysis. Indeed, the presence of KCl salt improved the response of the sensor as indicated elsewhere [17]. The effect of pH on the diclofenac oxidation at (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> electrode was carried out by voltammetric method in the pH range of 0.5–4.0 and for different concentrations of diclofenac ( $0.4$ ,  $0.7$  and  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) in aqueous solution, containing  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0.25 M. Three concentrations have been used in order to compare the sensitivity of the linear variation of  $I_p$ . As shown in Figure 6, the lower the pH the sensitivity of the sensor (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> increases. Therefore, the best sensitivity was recorded at  $\text{pH} < 1$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0.25 M), indicating that the acidity of the electrolyte has a positive impact on the adsorption of diclofenac on carbon paste and in accordance with involving of protons in the electro-oxidation reaction of diclofenac [24]. Thus, the 0.25 M sulfuric acid solution at  $\text{pH} < 1$  was considered the optimal support electrolyte and then used for all experiments. In addition, the anodic peak potential ( $E_{\text{pa}}$ ) for the diclofenac oxidation at (C-

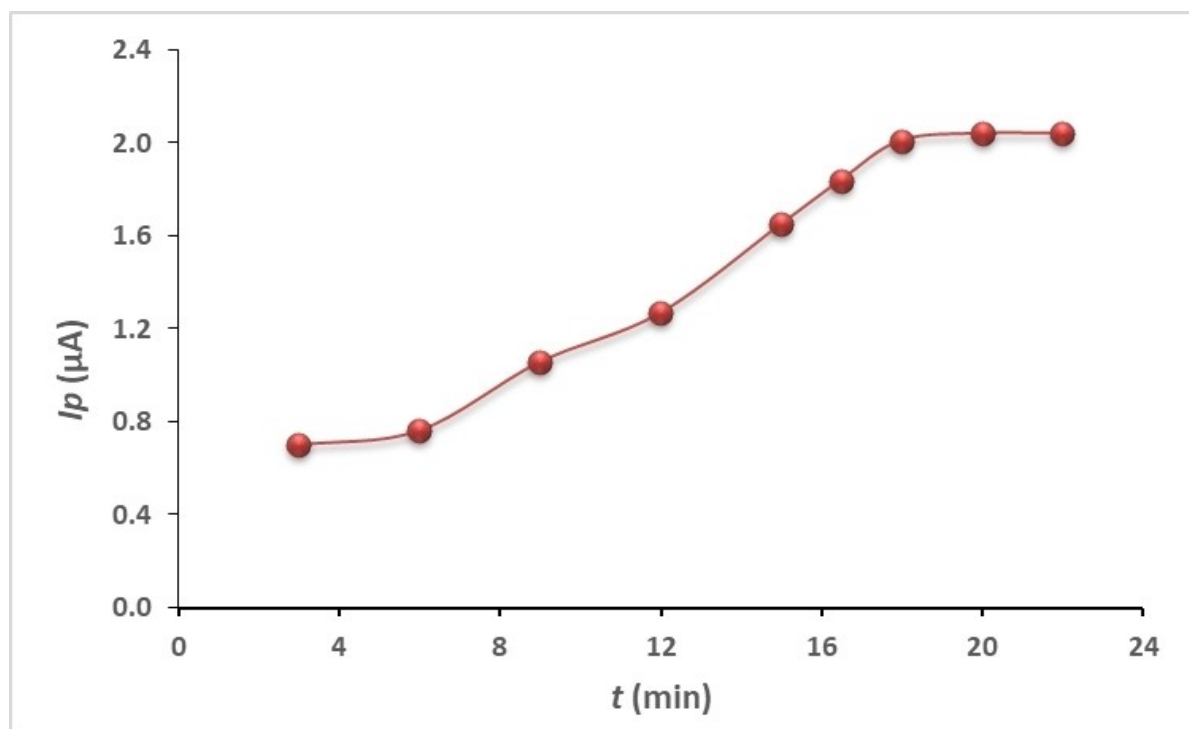


Fig. 4. Effect of pre-concentration time on the peak current response at (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> in  $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  of diclofenac in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0.25 M with scan rate of  $30 \text{ mV s}^{-1}$ , under magnetic stirring (300 rpm).

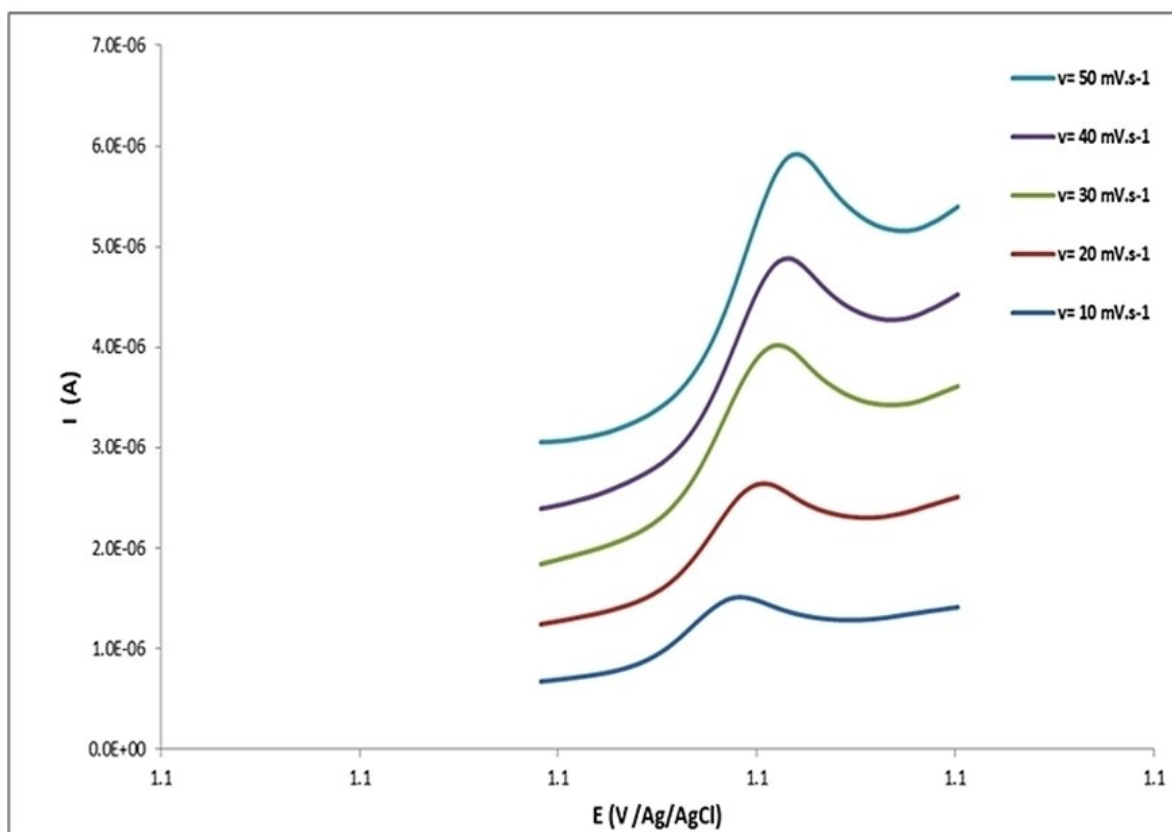


Fig. 5. Effect scan rate potential ( $10\text{--}50\text{ mVs}^{-1}$ ) on the (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> voltammetric response in  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.25\text{ M}$  +  $\text{KCl}$   $0.25\text{ M}$  containing  $1\text{ }\mu\text{mol.L}^{-1}$  of diclofenac.

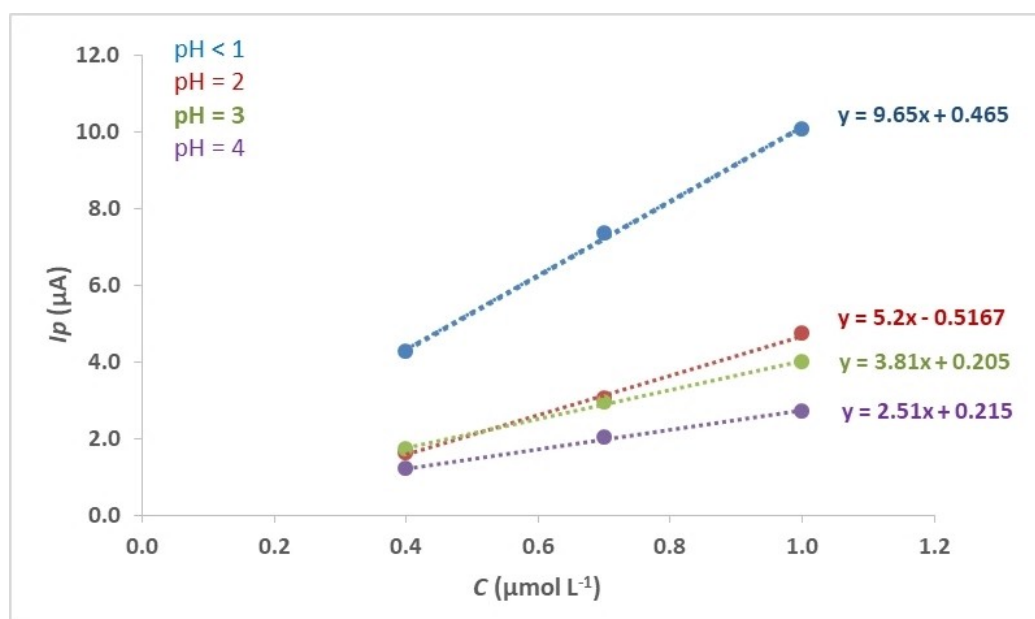


Fig. 6. pH effect on the voltammetric response of the (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> electrode for different concentrations of diclofenac ( $0.4$ ,  $0.7$  and  $1.0\text{ }\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.25\text{ M}$  +  $\text{KCl}$   $0.25\text{ M}$  electrolyte at scan rate of  $30\text{ mVs}^{-1}$ , preconcentration time  $18\text{ min}$  ( $300\text{ rpm}$ ).

MWCNT)-CPE<sub>3</sub> showed a linear relationship with the pH  $E_{pa} = -0.051\text{ pH} + 0.939$  ( $R^2 = 0.990$ ) (Figure 7). Which could be expressed as follows:

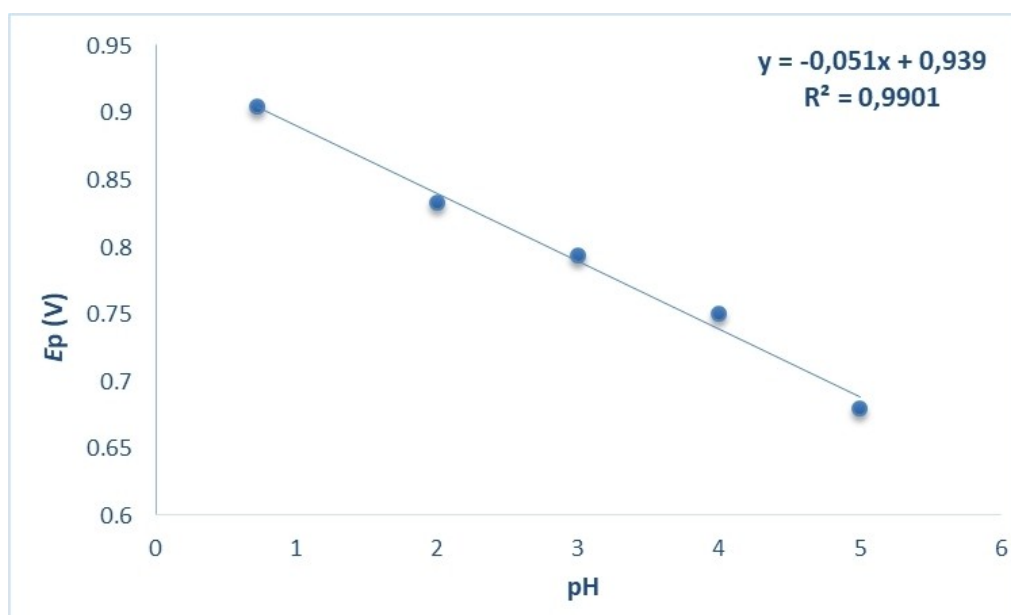


Fig. 7. Variation of the peak potential  $E_p$  for different pH (0,7–5) for voltammetry of  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  DCF in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0.25 M electrolyte with (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> at scan rate of  $30 \text{ mV s}^{-1}$ .

The slope value is close to the theoretical value  $0.059 \text{ V/pH}$  (Nernstian behavior at 293 K) [25] in accordance with an equal number of electrons ( $n$ ) and protons ( $m$ ) involved in the electrochemical oxidation of diclofenac (slope of  $2,3 \text{ RT (m/n)/pH}$  for the Nernstian equation of  $E_p$  (V). This confirms the reaction mechanism proposed by different authors for the electro-oxidation of DCF at the electrode (G-MWCNT)-CPE (Figure 8) [29,30]. With the intervention of two electrons and two protons [27,28].

## 4 Analytical Validation of the Proposed Method

### 4.1 Calibration Plots and Detection Limit (LOD)

Calibration curve was constructed under optimal conditions: 0–1.2 V; sweep rate  $30 \text{ mV.s}^{-1}$  and preconcentration time of 18 min under stirring of the supporting electrolyte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0,25 M). Figure 9 shows the voltammograms obtained for different concentrations of diclofenac at (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> electrode. As can be seen in Figure 9 the peak oxidation current increased linearly with the diclofenac concentration from 0.02– $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ . The corresponding linear regression equation was expressed as  $I_p (\mu\text{A}) = 10.25 C + 0.053$  ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) ( $R^2 = 0.999$ ).

The detection limit (LOD) and quantification limit (LOQ) were calculated using the equation,  $\text{LOD} = 3S/m$  and  $\text{LOQ} = 10S/m$ , respectively [29]. Where  $S$  is the standard deviation of peak current and  $m$  is the slope of the calibration curve. The LOD and LOQ values were found to be  $0.004 \mu\text{mol L}^{-1}$  and  $0.014 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectively. With a LOD of 4 nanomolar (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub>,

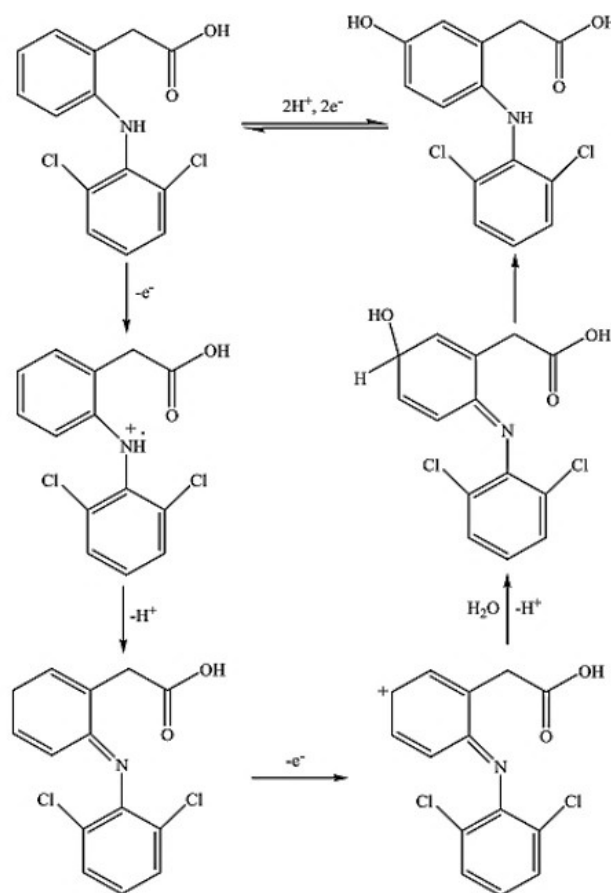


Fig. 8. Probable mechanism of electrooxidation of diclofenac.



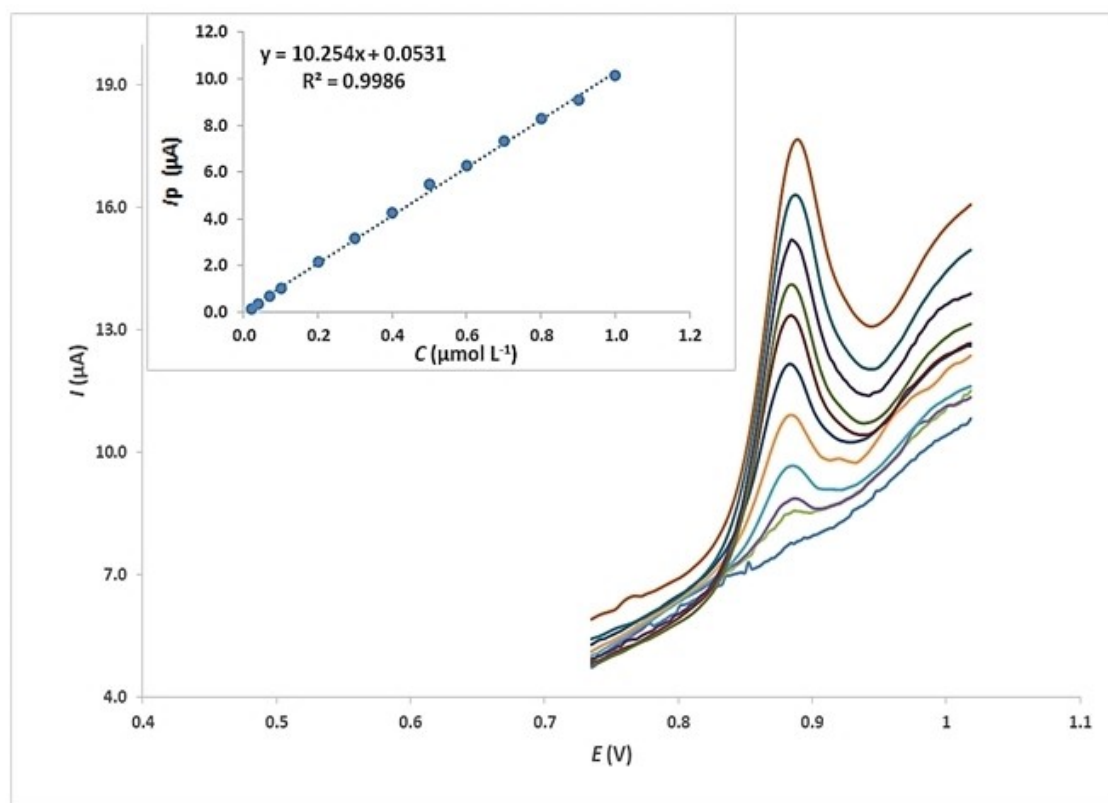


Fig. 9. Voltammograms and calibration curve obtained at (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25 M + KCl 0.25 M for diclofenac concentrations from 0.02–1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ); preconcentration time: 18 min. (300 rpm).

associated with an electrolyte favorable to the adsorption of DCF, appears as a suitable sensor for DCF trace analysis.

#### 4.2 Repeatability and Reproducibility of the Proposed Method

An evaluation of the repeatability of the proposed sensor (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> was performed using four concentrations of diclofenac with a maximum of 1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (1, 4, 7 and 10  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ). Four measurements with the same standard diclofenac solutions were obtained by voltammetry method under optimal operating conditions by using the same electrode and the mean values of  $I_p$  are summarized in Table 1.

A good repeatability for four concentrations, expressed as a relative standard deviation (RSD) was obtained and with RSD didn't exceed 3.5 %. The reproducibility of the current response for the four diclofenac concentrations was studied using four sensors, prepared independently by the same procedure under the same previously optimized operating conditions. The highest value of RSD (8.4 %) was obtained for 0.1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (table 1) indicating an acceptable reproducibility (RSD < 10 %) of the developed analytical method with the (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> sensor.

Table 1. Study of repeatability and reproducibility at (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> electrode (in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25 M + KCl 0.25 M), in the diclofenac concentration range of 0.1 and 1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Concentration of diclofenac ( $\times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ )	Repeatability of $I_p$ RSD* (%)	Reproducibility of $I_p$ RSD* (%)
1	2.4	8.4
4	3.5	5.3
7	2.2	4.5
10	1.3	2.4

\* n = (4).

#### 4.3 Interferences Effect

Some compounds may be potential interferers and thus interfere with the analytical response of the developed sensor. (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> if they are in the sample to be analyzed. Thus, for the study of interference, various compounds were selected and tested: glucose, fructose, urea, sulfamethazine, ascorbic acid, vanilin, oxalic acid, caffeine; inorganic ions ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ); other organic pollutants among which glyphosate, chlordecone, epoxiconazol, propazine, tebuconazol, atrazine and bisphenol A.

In order to evaluate potential interferences, voltammetric measurements were made under optimal operating

conditions, with solutions containing a concentration of  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  of diclofenac and  $1 \text{ mol L}^{-1}$  of  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and also in the presence of different organic compounds as potential interferences.

The presence of  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  has no influence on the sensor current response. While, when  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  of glucose, sulfamethazine, urea, ascorbic acid, valine, oxalic acid or caffeine was added to the solution, we observed a slight change less than 5 % in the current intensity as could be seen on Figure 10. However, the addition of  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  glucose, ascorbic acid and caffeine decrease the current intensity over than 5 % and less than 18 %. Thus, for these compounds the tolerated limit should not exceed  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  which is never achievable concentration levels in water. In addition, when analyzing  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  of glyphosate, chlorodecone, epoxiconazole, propazine, tebuconazole, atrazine and bisphenol A, no signal was detected with (G-MWCNT)-EPC<sub>3</sub> in same operating conditions applied for the analysis of diclofenac. These results revealed that the proposed electrode, in this acidic electrolyte, present a high sufficient selectivity in the presence of excessive concentrations of organic and inorganic chemicals interferences. Even if we have not tested all the molecules that could oxidized in the potential range of DCF oxidation, we have not observed significant influence on the DCF peak current with the tested potentially interferents like ascorbic acid, caffeine, sulfamethazine. These molecule normally oxidize in the potential range 0.4–1.1 V but are rather hydrophilic molecules ( $\log K_{ow} \leq 1.5$ ) in comparison with dichlofenac which has a hydrophobic character

( $\log K_{ow} = 4.51$ ). This is probably not the own reason that could explain this selectivity ( $\log K_{ow} > 2$  for propazine, tebuconazole, atrazine with respectively 2.93, 3.7, 2.61). Indeed, the possibility of charge on molecule, in relation with pKa value for amine function, could be unfavorable to adsorption. Thus, the tested potential interferents (propazine, tebuconazole, atrazine) have pKa<sub>1</sub> higher than 1 (respectively 1.7; 2.3; 1.6) which indicates that they are positively charged in the protonated form for the case of our electrolyte ( $\text{pH} < 1$ ). These arguments are in accordance with the good selectivity of the modified CPE observed towards the detection of diclofenac in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0.25 M electrolyte.

#### 4.4 Analysis of Real Samples

To evaluate the validity of the proposed method, the (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> was applied for the determination of diclofenac in samples of local tap water and lake water (Pond of Dezedoul in Cesson-Sevigne, Brittany France), after the addition of concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and solid KCl in order to obtain a concentration of  $0.25 \text{ mol L}^{-1}$  each. No traces of diclofenac were detected with the modified electrode in voltammetry (lower than LOD  $0.004 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Therefore, water samples were doped with hundreds nanomolar of diclofenac concentration level to validate voltammetric analysis in real samples. The measurements of diclofenac concentration in the doped samples were obtained by standard addition method under optimal conditions. The results were summarized in Table 1, the quantitative recoveries (%)

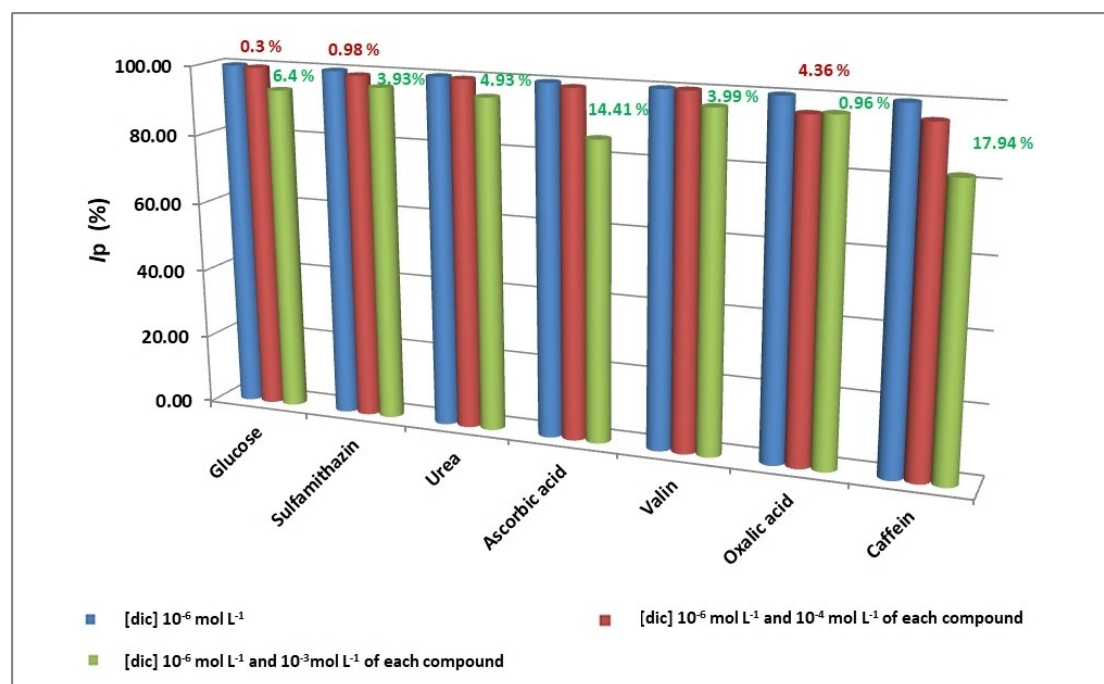


Fig. 10. Influence of interfering compounds on DCF oxidation peak current obtained for voltammetric determination of diclofenac under optimized experimental conditions ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0.25 M;  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ; preconcentration time: 18 min. (300 rpm).

recovery) and RSD (% for 4 replicates) for tap water and lake water samples were respectively 101.9 %, 2.5 % and 98.9 %, 0.6 %, indicating no interference effects of the water matrix on the precision of DCF concentration values. Therefore, the proposed modified electrode could be applied directly in environmental samples for analysis of DCF with satisfactory results, just after acidification with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

■■■Dear Author, Table 2 is not mentioned in the text■■■

## 5 Comparison with Other Reported Methods

The performances of the developed sensor have been compared to those of the other sensors used for the DCF quantification by different modified electrodes in the literature. The obtained analytical performances were resumed in Table 3. The Comparison of the data showed the superiority of the developed method compared to some previously reported methods, especially with regard to the range of linearity and the detection limit, revealing that the proposed sensor may be a good alternative method for the quantification of diclofenac trace analysis.

## 6 Conclusion

In the present study, a simple and sensitive electrochemical method for the determination of diclofenac was developed using a carbon paste electrode nanostructured with 30 % multiwalled carbon nanotubes (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub>. Voltammetry technique was used to study the influence of pH on the anodic peak current of diclofenac and the electrolytic solution ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M + KCl 0.25 M) was chosen as suitable carrier electrolyte in which diclofenac exhibit the more sensitive adsorption control. The combination of a MWCNT nanostructured carbon paste sensor and the acidic  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte ensure an interesting sensitivity and selectivity of the developed method. Furthermore, the proposed sensor presents a low detection limit of the order of  $4 \text{ nmol L}^{-1}$ , wide linear concentration range (3 decades), acceptable selectivity, good repeatability and reproducibility (overall less than 8.4 %), ease of preparation and low cost. In addition, the proposed sensor has been applied for the electrochemical determination of diclofenac in real samples with very satisfactory results with recovery percentages for spiked samples very close to 100 % (difference of 2 % maximum). This project is therefore of real interest for the realization of sensors able to quantify traces of diclofenac in real

Table 2. Analysis of tap and lake water samples spiked with diclofenac at (G-MWCNT)-CPE<sub>3</sub> electrode with standard addition determination ( $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ; preconcentration time: 18 min. (300 rpm)).

Samples	Added diclofenac (nM)	Found diclofenac (nM)	RSD* (%)	Recovery (%)
Tap water	200	$204 \pm 7^{**}$	2.5	101.9
Lake water	300	$296 \pm 3^{**}$	0.6	98.9

\*  $n = (4)$  \*\* Confidence interval for  $\alpha = 0.05$ .

Table 3. Comparison of analytical performances with subsequent work.

Electrode	Linear range ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	LOD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Ref
Graphite	2.56–9.5	0.76	[30]
Carbon paste/CNTs	2–100	0.8	[31]
AuNPs/MWCNT/CCE	0.03–200	0.02	[32]
TCPE	10–140	3.28	[33]
MCNT/Cu(OH) <sub>2</sub>	0.18–119	0.04	[34]
IL/CNTPE	0.3–750	0.09	[35]
Cu-ZEGE	3–15	0.3	[36]
DCF-MIP	0.005–0.54	0.0016	[37]
NHMN	196–2650	31.7	[38]
EPPGE	0.025–1.5	0.02	[27]
HN/f-MWCNTs/GC	0.05–1.00	0.012	[39]
GCE/APTES-Amino-AT-Silica	0.3–20	0.053	[40]
P (rGO)-t/IP	16–270	3	[41]
COOH-(f-MWCNTs)/(GCE)	2–15	0.1	[42]
Au–Pt b/MWCNT	0.5–1000	0.03	[44]
(G-MWCNT)-CPE	0.02–1	0.004	This work

TCPE : Tyrosine-modified carbon paste electrode; NHMN: nickel hydroxide-modified nickel; EPPGE: *edge-plane pyrolytic graphite electrode*; HN: Hybrid nanocellulose; P (rGO)-t /IP Polyaniline-reduced graphene oxide-triphenylamin/Imprinted polymer; COOH-(f-MWCNTs)/(GCE): COOH-functionalized multi-walled carbon nanotubes film coated on the glassy carbon electrode; Au–Pt b/ MWCNT: Au–Pt bimetallic nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes.

water samples. The low interfering substances like important concentrations of urea and glucose, allow to use this sensor for the determination of dichlofenac in urine.

## Acknowledgements

My thanks go to the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research for their financial support; ERDF, Brittany Region and Rennes Métropole for their contribution and the CMEBA center of ISCR-CNRS6226 for the SEM analyses.

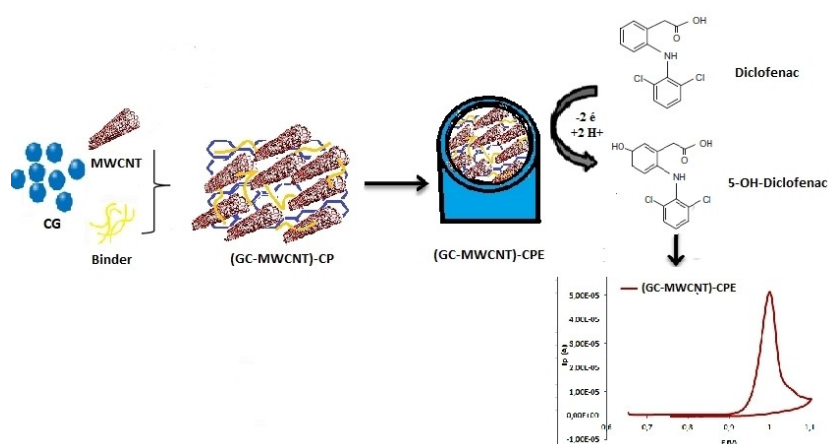
## Data Availability Statement

Data sharing not applicable to this article as no datasets were generated or analysed during the current study. ■■■Please carefully check the Data Availability Statement in your manuscript. Slightly different versions were detected upon export to production, we need you to confirm that the correct version appears.■■■

## References

- [1] M. Tunçay, S. Çaliş, H. S. Kaş, M. T. Ercan, İ. Peksoy, A. A. Hincal, *Int. J. Pharm.* **2000**, *195*, 179–188.
- [2] M. M. Sein, M. Zedda, J. Tuerk, T. C. Schmidt, A. Golloch, *C. Von Sonntag* **2008**, *42*, 6656–6662. ■■■Please check journal-title!!■■■
- [3] X. Yang, F. Wang, S. Hu, *Mater. Sci. Eng. C* **2008**, *28*, 188–194.
- [4] M. Suwalsky, C. Schneider, H. D. Mansilla, p. 6. ■■■Please check this journal. Title is missing!!■■■
- [5] A. Larsson, J. Angbrant, J. Ekeröth, P. Månsson, B. Liedberg, *Sens. Actuators B* **2006**, *113*, 730–748.
- [6] B. Hoeger, B. Köllner, D. R. Dietrich, B. Hitzfeld, *Aquat. Toxicol.* **2005**, *75*, 53–64.
- [7] K. Kern, *J. Eur. Environ.* **2014**, *11*, 31–48.
- [8] D. Stülten, S. Zühlke, M. Lamshöft, M. Spiteller, *Sci. Total Environ.* **2008**, *405*, 310–316.
- [9] A. J. Al-Rajab, L. Sabourin, D. R. Lapen, E. Topp, *Sci. Total Environ.* **2010**, *409*, 78–82.
- [10] D. J. Perisic, M. Kovacic, H. Kusic, U. L. Stangar, V. Marin, A. L. Bozic, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2016**, *118*, 451–462.
- [11] A. Chmielewska, L. Konieczna, A. Plenis, H. Lamparczyk, *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life. Sci.* **2006**, *839*, 102–111. ■■■Please check journal-title!!■■■
- [12] B. T. Alquadeib, *Saudi Pharm. J.* **2019**, *27*, 66–70.
- [13] M. C. Blanco-López, L. Fernández-Llano, M. J. Lobo-Castañón, A. J. Miranda-Ordieres, P. Tuñón-Blanco, *Anal. Lett.* **2004**, *37*, 915–927.
- [14] R. Bhushan, D. Gupta, A. Mukherjee, *Biomed. Chromatogr.* **2007**, *21*, 1284–1290.
- [15] M. E. M. Hassouna, H. O. Salem, *J. Pharm. Res. Int.* **2019**, *1*, 21. ■■■Please check this journal!!■■■
- [16] Z. Malá, P. Gebauer, P. Boček, *Anal. Chim. Acta* **2016**, *907*, 1–6.
- [17] M. Burç, S. Köytepe, S. T. Duran, N. Ayhan, B. Aksoy, T. Seçkin, *Measurement* **2020**, *151*, 107103.
- [18] T. Alizadeh, S. Nayeri, *Anal. Bioanal. Chem.* **2020**, *412*, 657–667.
- [19] J. Li, et al., *Microchim. Acta* **2020**, *187*, 80.
- [20] J. C. Anike, J. L. Abot, Ed. *Woodhead Publishing* **2020**, ■■■??■■■, 213–241. ■■■Dear author, please abbreviate the journal-title■■■
- [21] M. A. Chamjangali, N. Goudarzi, G. Bagherian, A. A. Reskety, *Measurement* **2015**, *71*, 23–30.
- [22] A. Mokhtari, H. Karimi-Maleh, A. A. Ensafi, H. Beitollahi, *Sens. Actuators B* **2012**, *169*, 96–105.
- [23] F. Stan, R. T. Rosculet, C. Fetecau, *Measurement* **2019**, *136*, 345–355.
- [24] P. Daneshgar, P. Norouzi, M. Ganjali, R. Dinarvand, A. Moosavi-Movahedi, *Sensors* **2009**, *9*, 7903–7918.
- [25] A. A. Ensafi, M. Izadi, H. Karimi-Maleh, *Ionics* **2013**, *19*, 137–144.
- [26] K. Sarhangzadeh, A. A. Khatami, M. Jabbari, S. Bahari, *J. Appl. Electrochem.* **2013**, *43*, 1217–1224.
- [27] R. N. Goyal, S. Chatterjee, A. R. S. Rana, *Carbon* **2010**, *48*, 4136–4144.
- [28] N. C. Honakeri, S. J. Malode, R. M. Kulkarni, N. P. Shetti, *Sens. Int.* **2020**, *1*, 100002. ■■■Please check journal-title!!■■■
- [29] N. P. Shetti, et al., *Surf. Interface Anal.* **2017**, *9*, 107–113.
- [30] A.-L. Gy, et al., *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *794*, 182–188.
- [31] A. Ambrosi, R. Antiochia, L. Campanella, R. Dragone, I. Lavagnini, J. Hazard, *Mater.* **2005**, *122*, 219–225. ■■■Please check journal-title!!■■■
- [32] A. Afkhami, A. Bahiraei, T. Madrakian, *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *59*, 168–176.
- [33] B. K. Chethana, S. Basavanna, Y. Arthoba Naik, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 10287–10295.
- [34] M. Arvand, T. M. Gholizadeh, M. A. Zanjanchi, *Mater. Sci. Eng. C* **2012**, *32*, 1682–1689.
- [35] M. F. Guzmán, L. H. Mendoza Huizar, C. A. Galán Vidal, G. R. Morales, G. A. Álvarez Romero, *Curr. Anal. Chem.* **2019**, *15*, 294–304.
- [36] F. Manea, M. Ilios, A. Remes, G. Burtica, J. Schoonman, *Electroanalysis* **2010**, *22*, 2058–2063.
- [37] L. Fernández-Llano, M. C. Blanco-López, M. J. Lobo-Castañón, A. J. Miranda-Ordieres, P. Tuñón-Blanco, *Electroanalysis* **2007**, *19*, 1555–1561.
- [38] M. Hajjizadeh, A. Jabbari, H. Heli, A. A. Moosavi-Movahe-di, S. Haghgoo, *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1766–1774.
- [39] M. Shalauddin, S. Akhter, W. J. Basirun, S. Bagheri, N. S. Anuar, M. R. Johan, *Electrochim. Acta* **2019**, *304*, 323–333.
- [40] S. L. Z. Jiokeng, I. K. Tonle, A. Walcarius, *Sens. Actuators B* **2019**, *287*, 296–305.
- [41] M. Mostafavi, M. R. Yaftian, F. Piri, H. Shayani-Jam, *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *122*, 160–167.
- [42] C. Slim, N. Tlili, C. Richard, S. Griveau, F. Bedioui, *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, *107*, 107454.
- [43] M. M. Eteya, G. H. Rounaghi, B. Deiminia, *Microchem. J.* **2019**, *144*, 254–260.

Received: August 12, 2020  
Accepted: November 10, 2020  
Published online on ■■■, ■■■



*S. Amra\*, M. Bourouina, S. Bourouina Bacha, D. Hauchard*

1 – 12

**Preconcentration and Successful Selective Detection of Traces of Diclofenac in Water using a Nanostructured Modified Carbon Paste Electrode**

## Résumé

Au cours de ces dernières décennies, la détection électrochimique environnementale s'est développée et passe par la mise en œuvre de capteurs qui peuvent, de façon simple et peu onéreuse, cibler et quantifier spécifiquement des pesticides et des produits pharmaceutiques directement sur le terrain. Ce travail de thèse contribue au développement de ces capteurs en mettant en œuvre des électrodes à base de pâtes de carbone modifiées pour des applications en électroanalyse d'ultra-traces de pesticides et de produits pharmaceutiques. L'originalité des capteurs ainsi développés réside dans la nano-structuration de pâtes de carbone avec des nanomatériaux carbonés (nanotubes de carbone, noir de carbone) pouvant être associés à des nanoparticules d'oxyde métallique (CuO). Cette nano-structuration conduit à favoriser une adsorption rapide des analytes ciblés et d'amplifier les signaux voltampérométriques résultant de leur détection après cette étape de préconcentration. Trois capteurs ont été réalisés pour effectuer l'analyse spécifique : d'un herbicide, l'Isoproturon (ISO) et d'un anti-inflammatoire largement consommé, le diclofénac (DCF) dans les eaux ainsi qu'un perturbateur endocrinien oestrogénique, le 17 $\alpha$ -éthynyl estradiol (EE<sub>2</sub>) dans les eaux usées traitées et les urines. Les capteurs proposés, présentent des limites de détection basses de l'ordre du nmol L<sup>-1</sup>, des larges plages de concentration linéaires (3 à 4 décades), une bonne répétabilité et reproductibilité des mesures, une bonne sélectivité, ainsi qu'une facilité de préparation et un faible coût.

## Abstract

In recent decades, environmental electrochemical detections have been developed and require the implementation of simple and inexpensive sensors that can specifically target and quantify pesticides and pharmaceuticals directly on the site. This PhD work contributes to the development of these sensors by using electrodes based on modified carbon pastes for applications in the electrochemical analysis of pesticides and pharmaceutical products. The originality of the developed sensors is based on the nanostructuring of carbon pastes with carbon nanomaterials (carbon nanotubes, carbon black) that can be associated with metal oxide nanoparticles (CuO). This nanostructuring promotes rapid adsorption of the targeted analytes and amplifies the voltammetric signals resulting from their detection after the preconcentration step. Thus, three sensors were performed to analyze selectively an herbicide, Isoproturon (ISO) and a widely consumed anti-inflammatory, diclofenac (DCF), in water as well as an estrogenic endocrine disruptor, 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol (EE<sub>2</sub>) in treated wastewaters and urine. The proposed sensors have low detection limits of the order of nmol L<sup>-1</sup>, wide linear ranges of concentration (3 to 4 decades), good repeatability and reproducibility of measurements, good selectivity, ease of preparation and low cost.

## ملخص

لقد تم تطوير التحاليل الكهروكيميائية البيئية خلال العقود الأخيرة، حيث تستخدم أجهزة استشعار يمكنها بطريقة بسيطة وغير مكلفة ان تكشف وتقيم كمية المبيدات والمستحضرات الصيدلانية بطريقة مباشرة. نساهم من خلال هذه الأطروحة، في تطوير مستشعرات باستخدام (أقطاب كهربائية) الكترودات تتكون من عجائن كربون معدلة لتوظيفها في التحاليل الكهربائي لتركيزات جد منخفضة من المبيدات والمستحضرات الصيدلانية. يكمن اصل هاته المستشعرات في البنية النوية لعجائن الكربون بمواد نوية كربونية (نانو انابيب كربونية، اسود الكربون) الممكن ارتباطها بجسيمات اوكسيد معادن ثانوية (CuO). تعزز هذه البنية الثانوية امتزازات سريع للملوثات المستهدفة وتضخيم الإشارات الفولتامترية الناتجة عن الكشف عليها بعد مرحلة تركيز مسبقة. لقد تم تحضير 3 مستشعرات لتحليل مخصص لمبيد Isoproturon ومضاد الالتهابات، مستعمل بنطاق واسع Diclofénac، بالإضافة الى مضطرب غدد صماء الاستروجين EE<sub>2</sub> في مياه الصرف الصحي المعالجة وفي البول. تتميز المستشعرات المقترحة بحدود الكشف جد منخفضة (nm)، ومجالات تركيز خطية واسعة، (3-4 عقود) وقابلية جيدة للتكرار واستنساخ القياسات، انتقائية جيدة وكذلك سهولة التحضير وكلفة منخفضة.