



Mémoire de Master

Présenté par :

BOUAOUDIA Alicia

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

**Conception d'un capteur électrochimique à base de
pâte de carbone modifiée pour la détection du
paracétamol dans l'eau**

Soutenu le : 29/06/2024

Devant le jury composé de :

| Nom & Prénom | Département d'affiliation | Qualité |
|---------------------|---------------------------|-----------|
| Pr. TOUATI Djahida | Département chimie | Président |
| Pr. AIT-AHMED Nadia | Département chimie | Examineur |
| Dr. AMRA Siham | Département chimie | Encadrant |

Année Universitaire : 2023-2024

Remerciements

Je remercie le bon dieu tout puissant de m'avoir donné la force et la volonté d'entamer et de finir ce projet de fin d'étude.

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrante de mémoire, **SIHAM AMRA**, pour son encadrement, sa patience et sa confiance tout au long de ce travail de recherche. Ses précieux conseils, son expertise et son soutien inébranlable ont été d'une aide inestimable et ont grandement contribué à l'aboutissement de ce projet.*

*Mes remerciements vont également à l'ensemble des professeurs du département de Chimie de l'Université **A. MIRA** de Bejaïa, pour leur enseignement de qualité et les connaissances qu'ils m'ont transmises durant mes années d'études. Leur passion et leur dévouement pour la recherche m'ont inspiré et motivé à poursuivre mes propres questionnements scientifiques.*

*Je souhaite remercier professeur **MUSTAPHA BOUROUINA**, ainsi que Mr **DIDIER HAUCHARD**, pour leurs guidances et pour leurs soutiens tout au long de ce mémoire. Je tiens à adresser un grand merci à M. **LYNDA IDJOUEDIENE** pour avoir toujours cru en moi.*

Merci également aux membres du jury de ma soutenance de mémoire pour avoir accepté de faire partie du jury. Leurs remarques et suggestions ont été précieuses et m'ont permis d'en améliorer la qualité.

*Un merci spécial à mes camarades de classe et amis, **KAHINA YOUSFI, SARAH AHMEDKHOUDA, SARRA SEDDAOUI, YACINE TÍMERIDJINE**, pour leurs encouragements, leurs échanges intellectuels stimulants et pour tous les moments partagés.*

*Je tiens à adresser un grand merci à madame **OUEZNA HAMMOUMA** et la directrice du laboratoire de recherche pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire, je remercie aussi les deux doctorantes **TAGELMIMT LYDIA** et **KATIA NASRI** pour leurs aide et conseils précieux.*

Je ne saurais oublier ma famille, pour leur soutien indéfectible et pour avoir toujours cru en moi. Leurs encouragements ont été mon refuge et ma motivation durant tout le parcours académique.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire. Que ce soit à travers des discussions enrichissantes, des conseils ou simplement par leur présence, leur contribution a été précieuse.

Ce mémoire est le fruit d'un travail collectif autant que personnel, et je suis profondément reconnaissant envers tous ceux qui m'ont accompagné.



- B.Alicia -

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

À ma petite maman d'amour ZOULIKHA HASSANE,

Pour ton amour incommensurable et ton soutien indéfectible tout au long de ce voyage. Tes sacrifices, tes encouragements et ta foi en moi m'ont permis de franchir chaque étape avec confiance et détermination. Tu es ma plus grande source d'inspiration et ce travail est le reflet de ton dévouement. Tu m'as transmis des valeurs essentielles : le courage, la persévérance et l'importance de l'intégrité. Chaque étape de ce voyage a été marquée par tes conseils avisés et ton exemple inspirant. Tu m'as montré la voie par ton propre dévouement et ta ténacité.

À mon cher père DJAMAL BOUAOUDIA,

Pour ton amour inébranlable et ton soutien constant. Tes sacrifices, tes encouragements et ta foi inébranlable en moi ont été les piliers sur lesquels j'ai construit ce parcours académique. Ce mémoire est le fruit de tes enseignements et de ton amour. Je te le dédie avec une profonde gratitude et une admiration sans bornes. Merci pour tout ce que tu as fait pour moi, pour chaque instant de soutien et pour chaque mot d'encouragement. Ta présence et ton soutien ont été essentiels à la réalisation de ce projet.

À mes chères sœurs LYDIA ET SAFA :

Pour votre amour incommensurable et votre soutien indéfectible. Vous avez été mes rocs, mes confidentes et mes plus fervents supporters à chaque étape de ce voyage. Vos encouragements constants, votre compréhension et votre inébranlable foi en moi ont été des sources inestimables de force et de motivation. Chaque sourire, chaque éclat de rire et chaque mot de réconfort ont illuminé mon chemin et m'ont permis de surmonter les moments de doute et de fatigue. Vous avez partagé mes joies et mes peines, et vous avez cru en moi même quand je peinais à croire en moi-même. Ce

mémoire est le reflet de notre lien unique et de l'amour qui nous unit. Je vous le dédie avec une gratitude profonde et une affection infinie. Merci pour vos sacrifices, votre patience et votre inlassable soutien. Vous avez été mes sources d'inspiration et mes piliers tout au long de cette aventure.

*À mes chères tantes **NADIA, DJAMILA, YAMINA, ZAHRA, NASSIMA :***

Pour votre amour et votre soutien sans faille tout au long de mon parcours. Vous avez été des modèles de force, de sagesse et de générosité, m'inspirant à donner le meilleur de moi-même. Vos encouragements, vos conseils avisés et votre présence rassurante ont été des sources inestimables de motivation et de réconfort.

*À mes chères cousins ; **SALIM, MOHAMED, ZOHÉIR, RAMI, WANDY, TARIK, AMINA, YASMINE, KAHINA, DIHIA :***

Pour votre amitié sincère et votre soutien indéfectible tout au long de ce voyage. Vous avez été mes compagnons de route, partageant avec moi des moments de joie, de doute et de découverte. Votre présence a rendu ce parcours académique bien plus enrichissant et agréable. Vos encouragements, vos conseils et votre humour ont été des sources constantes de motivation et de réconfort.

*À mes défens grands parents **SALAH HASSANE et LOUIZA SADEK :***

Pour votre amour éternel et votre sagesse infinie. Même si vous n'êtes plus physiquement parmi nous, votre présence se fait ressentir dans chaque pas que je fais et dans chaque décision que je prends. Vos enseignements, vos histoires et vos valeurs continuent de guider et d'inspirer ma vie quotidienne. Vous m'avez transmis le courage, la persévérance et l'importance de l'amour familial. Vos sacrifices et votre dévouement m'ont montré la voie, et je vous en suis éternellement reconnaissante. Chaque succès que je réalise est un hommage à tout ce que vous m'avez appris.

À Símba :

Mon compagnon fidèle et aimant, tu as été une source constante de joie et de réconfort tout au long de ce voyage. Ta présence apaisante, tes ronronnements réconfortants et ton affection inconditionnelle m'ont aidé à traverser les moments les plus stressants et difficiles. Chaque jour passé à tes côtés a été un rappel de l'importance de la simplicité et de l'amour pur. Ton énergie, ta curiosité et ton esprit joueur ont illuminé mes journées et m'ont donné le courage de persévérer. Tu as été bien plus qu'un animal de compagnie, tu as été un véritable ami.

À mon encadrante SIHAM AMRA :

Pour votre guidance précieuse, votre soutien inébranlable et votre inspiration constante tout au long de mon projet de mémoire. Votre expertise, votre patience et votre dévouement ont été des piliers essentiels dans l'accomplissement de ce travail académique. Vous avez su m'encourager à aller au-delà de mes limites, à explorer de nouvelles idées et à persévérer face aux défis. Vos conseils éclairés, votre écoute attentive et votre expertise ont fait de vous bien plus qu'une encadrante : vous avez été une mentor exceptionnelle.

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire, je vous exprime ma profonde gratitude. Ce travail est le fruit de nombreux efforts collectifs et je vous en suis éternellement reconnaissante.

 *- B. Alicia -*

Sommaire

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Sommaire

Liste d'abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale..... 1

Chapitre I

Études bibliographiques

| | |
|---|----|
| Introduction | 4 |
| Généralité sur les capteurs..... | 4 |
| Définition..... | 4 |
| Composantes d'un capteur..... | 5 |
| Récepteur | 5 |
| Transducteur | 5 |
| Classification des capteurs..... | 6 |
| Capteurs physiques | 6 |
| Capteurs chimiques | 6 |
| Capteur potentiométrique | 7 |
| Capteur conductimétrie..... | 7 |
| Capteur impédimétrique | 7 |
| Capteurs ampérométrique..... | 7 |
| Caractéristiques météorologiques des capteurs électrochimiques..... | 8 |
| L'étalonnage | 9 |
| Résolution..... | 9 |
| Reproductibilité | 9 |
| Sensibilité | 9 |
| Sélectivité | 10 |
| Temps de réponse du capteur | 10 |
| Limite de détection | 10 |
| La limite de quantification (LOQ)..... | 10 |
| Capteur électrochimique à base de matériaux carbonés..... | 11 |
| Capteur à base de matériaux carbonés..... | 11 |
| Électrodes a pâte de carbone (EPC) | 11 |

Sommaire

| | |
|---|------------------------------------|
| Les électrodes modifiées | 12 |
| Les électrodes à pâte de carbone modifiées (EPCm) | 12 |
| Nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) | 13 |
| Oxyde de Zinc (ZnO) | 14 |
| Structure et propriétés des ZnO | Erreur ! Signet non défini. |
| Structure et propriétés des ZnO | 14 |
| La pollution des systèmes aquatiques..... | 15 |
| Les polluants émergents | 15 |
| Les produits pharmaceutique (PP)..... | 16 |
| Détections des produits pharmaceutiques | 17 |
| Paracétamol (PAR) | 18 |
| Propriétés physico-chimiques du paracétamol | 18 |
| Toxicité et détection du PAR | 19 |
| Conclusion | 20 |

Chapitre II

Matériels et méthodes

| | |
|--|----|
| Introduction | 22 |
| Caractérisation physico-chimique | 22 |
| Voltammétrie Cyclique (VC) | 22 |
| Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)..... | 24 |
| Microscope électronique à balayage (MEB) | 25 |
| Diffraction des rayons X (DRX) | 26 |
| Conditions expérimentales | 27 |
| Produits chimiques | 27 |
| Électrodes et appareils électrochimiques..... | 28 |
| Électrode de travail (EPC)..... | 28 |
| Électrode de référence (ER) | 28 |
| Contre-Electrode (CE)..... | 29 |
| Cellule électrochimique..... | 29 |
| Potentiostat | 30 |
| Techniques expérimentales..... | 31 |
| Synthèse hydrothermale des nanoparticules ZnO | 31 |
| Préparation des solutions | 31 |
| Préparation des électrodes | 32 |

Sommaire

| | |
|---------------------------------------|----|
| Préparation des pâtes | 32 |
| Remplissage des électrodes | 33 |
| Principe général de la détection..... | 34 |
| Conclusion..... | 34 |

Chapitre III

Résultats et discussion

| | |
|--|------------------------------------|
| Introduction | 36 |
| Résultats et discussion..... | 36 |
| Caractérisation structurale par le MEB de CG, ZnO et (CG-ZnO) –PC | 36 |
| Caractérisation structurale des nanoparticules ZnO par la DRX..... | 37 |
| Étude électrochimique | 38 |
| Caractérisation des nanoparticules par impédance de (CG)- PC et (CG-ZnO) –PC | 38 |
| Études électrochimiques | Erreur ! Signet non défini. |
| Effet de la composition de la pâte sur la réponse | 40 |
| Effet du pourcentage de ZnO..... | 42 |
| Effets du pH..... | 43 |
| Effets du taux de balayage..... | 46 |
| Courbe d'étalonnage..... | 47 |
| Répétabilité et reproductibilité | 50 |
| Comparaison avec les travaux ultérieurs | 51 |
| Conclusion..... | 52 |
| Conclusion Générale | 53 |
| Références bibliographiques..... | 56 |

Liste d'abréviation

Liste d'abréviation

A : Ampère

Ag : Argent

AgO : Oxyde d'argent

Au : Or

CE : Contre-électrode

CG – SM : La Chromatographie en phase Gazeuse - Spectrométrie de Masse

CG : Carbone graphite

CL – SM : La Chromatographie Liquide - Spectrométrie de Masse

CLHP : La Chromatographie Liquide à Haute Performance

COVID-19 : Corona virus

CRAPC : Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques

CuO : Oxyde de cuivre

DRX : Diffractométrie des Rayons X

E : potentiel

EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique

EPC : Électrode à pâte de carbone

EPCm : Électrodes à pâte de carbone modifiées

ET : Électrode de travail

Ip : courant de pic

Ipa : courant de pic anodique

IUPAC : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry)

LECVE : Laboratoire d'Électrochimie, Corrosion et de Valorisation Énergétique

LOD : Limites de détection

LOQ : Limites de quantification

M : Molaire (mol/L)

MEB : Microscope Électronique à Balayage

mmol: Milimol

MWNTC : Nanotubes de Carbone à Multi-Parois (Multi Walled Carbon NanoTubes)

NC : Noir de Carbone

NTC : Nanotubes de Carbone

OM : Les oxydes métalliques

OMS : Organisation mondiale de la santé

Liste d'abréviation

PAR: Paracétamol

PC : Pâte de Carbone

PP: Produits pharmaceutiques

Pt : Platine

R_{ct} : Résistance de transfert de charge

RE: Électrode de référence

SWCNT : Nanotubes de Carbone à Simple-Parois (Single Walled Carbon NanoTubes)

v : Vitesse

V : Volts

VC : Voltammétrie cyclique (Cyclic Voltammetry)

ZnO : Oxyde de Zinc

(CG- MWNTC)- PC : Pâte de carbone graphite modifiée à base de Nanotubes de Carbone Multi-Parois

(CG- MWNTC)-EPC : Électrode modifiée à base de Nanotubes de Carbone Multi-Parois

(CG)-EPC : Électrode à pâte de carbone graphite

(CG)-PC : Pâte de carbone graphite

(CG-ZnO)- PC : Pâte de carbone graphite modifiée à base d'Oxyde de Zinc

(CG-ZnO)-EPC : Électrode modifiée à base d'Oxyde de Zinc

μA : micro-ampère

Ω : Ohm

Liste des tableaux

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I-1: Propriétés physico-chimiques du PAR..... | 19 |
| Tableau II-1: Liste des produits chimiques. | 27 |
| Tableau III-1: Étude de répétabilité et de reproductibilité du (GC-ZnO)-EPC pour différentes concentrations du PAR dans du tampon phosphate 1 M (pH = 7,4), V = 50 mV/s de 0,0 à 0,7 V..... | 50 |
| Tableau III-2: Comparaison de différentes électrodes modifiées rapportées pour la détection électrochimique du PAR. | 51 |

Liste des figures

Liste des figures

| | |
|--|----|
| <i>Figure I-1</i> : Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un capteur..... | 5 |
| <i>Figure I-2</i> : Classification du transducteur en fonction des types de capteurs chimique. ... | 6 |
| <i>Figure I-3</i> : Schéma de détection par ampérométrie..... | 8 |
| <i>Figure I-4</i> : Courbe d'étalonnage d'un capteur. | 9 |
| <i>Figure I-5</i> : Exemple de SWCNT et MWCNT..... | 14 |
| <i>Figure I-6</i> : Les principales sources de pollution de l'eau..... | 16 |
| <i>Figure I-7</i> : Les principales sources des PP dans l'eau..... | 17 |
| <i>Figure I-8</i> : Illustration de la formule chimique du PAR..... | 18 |
| <i>Figure II-1</i> : Évolution du potentiel en fonction du temps en VC. | 22 |
| <i>Figure II-2</i> : Voltampérogramme pour un système réversible..... | 24 |
| <i>Figure II-3</i> : Diagramme de Nyquist..... | 25 |
| <i>Figure II-4</i> : Schéma descriptif de la microscopie électronique à balayage. | 26 |
| <i>Figure II-5</i> : Diffractomètre de rayon X de type PanAlytical. | 27 |
| <i>Figure II-6</i> : Électrode classique à cavité..... | 28 |
| <i>Figure II-7</i> : Électrode de référence..... | 29 |
| <i>Figure II-8</i> : Contre électrode en platine. | 29 |
| <i>Figure II-9</i> : Cellule électrochimique..... | 30 |
| <i>Figure II-10</i> : Dispositif électrochimique AUTOLAB. | 30 |
| <i>Figure II-11</i> : Schématisation de la synthèse hydrothermale des nanostructures de ZnO | 31 |
| <i>Figure II-12</i> : Image d'un mortier en agate..... | 33 |
| <i>Figure II-13</i> : Les différentes étapes effectuées pour le remplissage de l'électrode..... | 33 |
| <i>Figure III-1</i> : Images MEB de CG utilisé pour la préparation des EPC (A), des nanoparticules de ZnO synthétisées (B) et le mélange des composants (CG-ZnO) –PC (C), obtenues à un grossissement de $\times 8000$ | 36 |
| <i>Figure III-2</i> : Diffractogramme des nanoparticules de ZnO..... | 37 |
| <i>Figure III-3</i> : Tracés de Nyquist de différentes électrodes pour l'électrode en pâte de carbone non modifiée (GC)-EPC et modifiée (GC-ZnO)-EPC dans une solution de KCl 0,1 M contenant 10 mmol/L de $Fe[(CN)_6]^{3- / 4-}$ | 39 |
| <i>Figure III-4</i> : VC de différentes électrodes pour l'électrode en pâte de carbone non modifiée (GC)-EPC et modifiée (GC-ZnO)-EPC dans une solution de KCl 0,1mol/L contenant 10 mmol/L de $Fe[(CN)_6]^{3- / 4-}$ | 40 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure III-5 : Voltammogrammes obtenus en utilisant le (CG)-EPC (CG-ZnO)-EPC et (CG-MWCNT)-EPC dans 1M de PBS contenant 10^{-4} M de PAR avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. | 41 |
| Figure III-6 : Histogramme des différences pâtes (CG)-EPC (CG-ZnO)-EPC et (CG-MWCNT)-EPC dans 1M de PBS contenant 10^{-4} M de PAR avec une vitesse de balayage de 50 mV/s de 0 à 0,7V. | 42 |
| Figure III-7 : Les voltammogrammes de la variation des différents pourcentages de ZnO obtenus dans 1M de PBS contenant 10^{-4} M de PAR avec une vitesse de balayage de 50mV/s de 0 à 0,7V. | 43 |
| Figure III-8 : Histogramme illustre l'influence du pourcentage de ZnO sur la réponse du capteur, les teste voltammétrique ont été réalisés dans 1M de PBS contenant 10^{-4} M de PAR avec une vitesse de balayage de 50mV/s de 0 à 0,7V. | 43 |
| Figure III-9 : Différents voltamogrammes sur l'influence de pH sur la réponse dans 1M de PBS contenant 10^{-4} M de PAR avec une vitesse de balayage de 50mV/s de 0 à 0,7 V. | 44 |
| Figure III-10 : La variation de l'intensité du courant pic anodique I_{pa} en fonction du pH. | 45 |
| Figure III-11 : La variation du E_{pa} en fonction du pH. | 45 |
| Figure III-12 : Schéma du mécanisme réactionnel de l'électro-oxydation du PAR. | 46 |
| Figure III-13 : Voltamogrammes cycliques de 10^{-4} M PAR à différentes valeurs de vitesses de balayage de 20 à 90 mV/s. | 46 |
| Figure III-14 : Variation du I_p (A) en fonction de $V^{1/2}$ (mV/s) $^{1/2}$ | 47 |
| Figure III-15 : Voltammogrammes obtenus pour différentes concentrations de PAR (10^{-8} à 10^{-6} mol.L $^{-1}$). | 48 |
| Figure III-16 : Le tracé de $I_{pa} = f(C)$ dans la gamme des concentrations de PAR qui varient de 10^{-8} à 10^{-6} mol.L $^{-1}$ | 48 |
| Figure III-17 : Voltammogrammes obtenus pour différentes concentrations de 10^{-6} à 10^{-4} mol L $^{-1}$ | 49 |
| Figure III-18 : Le tracé d' $I_{pa} = f(C)$, dans la gamme des concentrations de PAR qui varient de 10^{-6} à 10^{-4} mol. L $^{-1}$ | 49 |

Introduction Générale

Introduction Générale

Dans l'environnement aquatique, l'eau joue un rôle essentiel en tant que ressource qui circule de manière continue et naturelle [1]. Cependant, l'évolution de la médecine et l'utilisation mondiale de différents médicaments pharmaceutiques n'a cessé d'augmenter, ce qui a entraîné la contamination des eaux de surface par des composés xénobiotiques dont la bio-activité varie considérablement. En effet, la présence de produits pharmaceutiques (PP) dans ces écosystèmes peut engendrer des conséquences et des réactions écologiques inattendues, ainsi que des conséquences sur la santé humaine. Donc, afin de préserver l'environnement, il est crucial d'identifier et de quantifier ces substances toxiques [2]. Cependant, parmi ces produits pharmaceutiques, le paracétamol (acétaminophène, PAR) est l'un des médicaments les plus couramment employés pour soulager la fièvre et la douleur. Il a été détecté dans diverses masses d'eau, ce qui a suscité des préoccupations à travers le monde et a conduit à la nécessité de disposer d'outils d'analyse performants qui peuvent suivre sa présence dans l'environnement[3].

Les techniques chromatographiques traditionnelles, telles que l'électrophorèse capillaire, la chromatographie liquide - spectrométrie de masse (CL - SM), la chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse (CG - SM), la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) sont sensibles et précises, mais présentent certains inconvénients tels que leur coût élevé, leur procédure d'échantillonnage complexe et leur encombrement. Ces dernières décennies, la détection électrochimique gagne en popularité dans les mesures qualitatives et quantitatives en raison de sa simplicité, sa sensibilité élevée, de sa rapidité d'exécution et de son coût abordable [4].

Parmi les électrodes existantes, la pâte de carbone (PC), qui est un mélange de poudre de carbone et d'un liant, est devenue l'un des matériaux d'électrode les plus couramment utilisés pour la fabrication de différents types d'électrodes. De nos jours, on utilise des électrodes en pâte de carbone (EPC) modifiée pour améliorer la sensibilité, la sélectivité et la limite de détection de l'EPC. Par exemple, dans la composition de l'électrode, on peut employer différents matériaux tels que des échangeurs d'ions ou des nanoparticules fonctionnalisées en tant qu'éléments modificateurs [5]. Parmi les matériaux modificateurs des EPC, les nanomatériaux occupent une place croissante dans l'évolution des capteurs. Effectivement, lorsqu'on passe d'un matériau macroscopique à un matériau à l'échelle nanométrique, de nouvelles caractéristiques sont mises en œuvre et peuvent être utilisées pour développer des capteurs plus performants [4].

Introduction Générale

Les oxydes métalliques (OM), notamment les nanocristaux d'OM de transition, ont suscité une grande interactivité non seulement dans le domaine de la recherche scientifique fondamentale, mais également dans de nombreuses applications pratiques en raison de leurs caractéristiques physicochimiques particulières. Parmi les OM, l'oxyde de zinc (ZnO) a attiré de nombreuses études en raison de son potentiel prometteur dans divers domaines. En effet, en raison de ses propriétés multifonctionnelles telles qu'une énergie de liaison d'excitation élevée, une synthèse abordable, un transfert d'électrons rapide, une résistance mécanique élevée et une non-toxicité, les nanostructures de ZnO sont également considérées comme l'un des matériaux modificateurs d'électrode les plus intéressantes [6].

Ainsi, cette étude de mémoire de fin d'études a été axée sur l'élaboration d'une nouvelle méthode de préparation et de mise en place d'un capteur électrochimique à base de pâte carbone graphite modifiée par des nanoparticules de ZnO pour détecter le PAR, qui est considéré comme l'un des polluants les plus dangereux et fréquemment utilisé dans la vie quotidienne.

Ce manuscrit contient trois chapitres, le premier chapitre donne un aperçu sur les capteurs électrochimiques ainsi sur les méthodes de détections électrochimiques. Il met également en évidence l'utilisation des nanoparticules comme matériaux modificateurs dans la conception de capteurs électrochimiques. Nous examinerons également la contamination des eaux par les produits pharmaceutiques, en particulier par le paracétamol.

Le deuxième chapitre décrit les conditions expérimentales mises en places pour réaliser cette recherche, mais aussi les différentes méthodes utilisées tout au long de cette étude.

Le troisième chapitre, présente les résultats de la caractérisation des pâtes de CG et CG-ZnO par la microscopie électronique à balayage (MEB), diffractométrie de rayons X (DRX) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats des tests électrochimiques réalisés sur le capteur développé seront également présentés dans ce chapitre.

En conclusion, une synthèse globale permet de résumer tous les résultats significatifs obtenus lors de cette étude, ainsi que des perspectives pour la suite du développement et la validation du capteur proposé.

Chapitre I
Études bibliographiques

I.1. Introduction

Des solutions novatrices sont nécessaires pour surveiller et réguler la qualité de l'air, de l'eau et des sols face aux défis environnementaux actuels. Les capteurs électrochimiques apparaissent comme des outils précieux parmi les technologies émergentes qui jouent un rôle crucial dans cette recherche. Ces capteurs utilisent l'électrochimie pour repérer et mesurer une large gamme de polluants, ce qui leur confère une précision, une sensibilité élevée et une portabilité exceptionnelles. Dans ce chapitre, nous présenterons le contexte de notre recherche bibliographique en deux parties séparées.

Dans la première partie, nous allons analyser en profondeur le fonctionnement des capteurs électrochimiques, en fournissant des informations générales sur les capteurs électrochimiques ainsi que sur les divers matériaux utilisés pour les électrodes, notamment les matériaux carbonés. Ensuite, nous aborderons les différentes catégories d'électrodes disponibles et examinerons en détail les électrodes à pâte de carbone (EPC). Enfin, nous allons présenter des informations générales sur la modification des électrodes carbonées par les nanomatériaux, en mettant l'accent sur les nanotubes de carbone à multiparois (MWCNT) et l'oxyde de zinc (ZnO).

En ce qui concerne la seconde partie, elle se concentrera sur la description de la pollution des milieux aquatiques par les micropolluants émergents. Les produits pharmaceutiques seront spécifiquement étudiés en examinant leur présence, leur potentiel, leurs effets toxiques et leur détection dans les environnements aquatiques.

I.2. Généralité sur les capteurs

I.2.1. Définition

Un capteur est un dispositif analytique qui se situe à l'interface entre la physique, la chimie et la biologie, conçue pour transformer un phénomène biochimique ou biologique en un signal mesurable (généralement électriques, thermiques ou optiques...).

Selon l'IUPAC, un capteur chimique est un dispositif qui convertit des données chimiques, allant de la concentration d'un seul composant de l'échantillon à une analyse complète de la composition, en un signal analytiquement utilisable [7].

I.2.2. Composantes d'un capteur

Un capteur chimique est constitué d'un récepteur et d'un transducteur physico-chimique et autres composants (voir la Figure I.1).

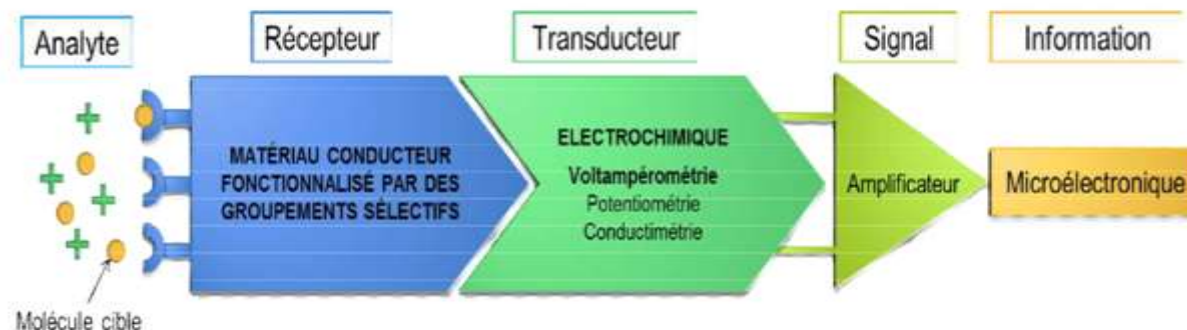


Figure I-1 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un capteur [8].

I.2.2.1. Récepteur

Le récepteur est un élément de reconnaissance qui facilite la liaison spécifique et sélective ou la réaction chimique ou biochimique avec la cible à analyser. Si le récepteur est d'origine biologique, comme l'ADN, les anticorps et les enzymes, il est appelé biocapteur. Le récepteur interagit avec l'analyte, donnant un signal de sortie prédéterminé. L'une des principales exigences des capteurs est de maintenir un haut degré de spécificité pour l'analyse visé en présence d'espèces chimiques potentiellement interférentes, afin d'éviter les résultats faussement positifs [7, 9].

I.2.2.2. Transducteur

Le transducteur est un autre élément essentiel des capteurs, car il est chargé de convertir le signal créé par l'interaction entre le récepteur et l'analyte en un signal physique quantifiable [7]. Le signal est ensuite transmis à une unité d'analyse permettant l'exploitation des données. La transduction peut se faire par différents moyens, donnant ainsi naissance à diverses familles de capteurs avec notamment les capteurs optiques, électrochimiques, piézoélectriques ou encore thermiques (voir la Figure I.2).

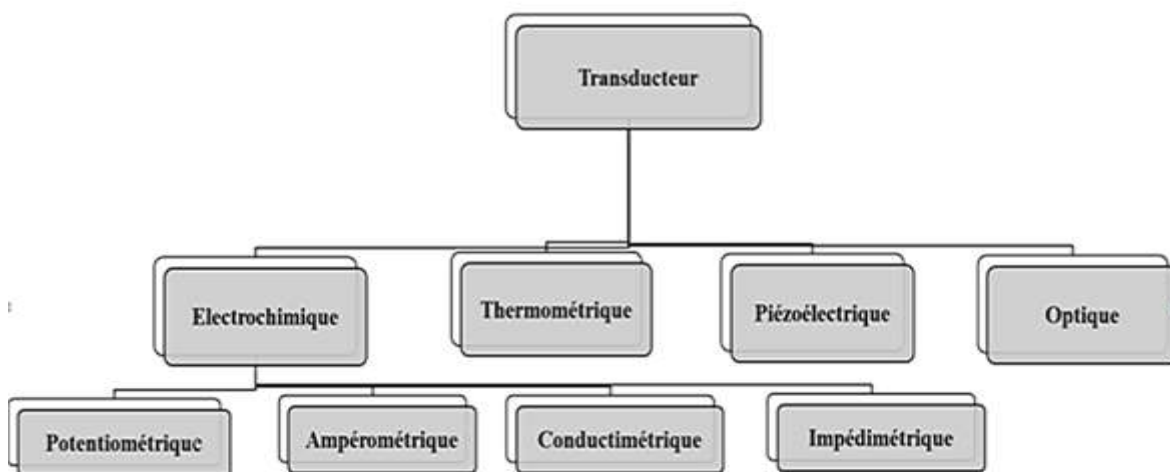


Figure I-2 : Classification du transducteur en fonction des types de capteurs chimique.

I.2.3. Classification des capteurs

On distingue deux grandes familles de capteur :

I.2.3.1. Capteurs physiques

Les capteurs physiques servent à évaluer différentes mesures physiques telles que la force, l'accélération, la position, la température, la pression, les ondes acoustiques ou les rayonnements. Leurs principes fondamentaux sont plutôt divers : les phénomènes piézo-électriques, photoélectriques ou les grandeurs électriques (résistance, capacité, self) liées au mouvement [10].

I.2.3.2. Capteurs chimiques

L'objectif d'un capteur chimique est de détecter une molécule-sonde et un polluant cible, puis de la convertir en un signal mesurable. Ainsi, le capteur chimique est formé d'un film sensible qui enveloppe les molécules-sonde peuvent utiliser différents modes de transduction tels que l'électricité, l'électrochimie, la piézoélectricité ou encore optiques [11].

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 quatre catégories, à savoir potentiométrique, conductométrique, impédimétrique et ampérométrique / capteurs voltampérométrique.

I.2.3.2.1. Capteur potentiométrique

Ce dispositif mesure la différence de potentiel à courant nul entre deux électrodes (l'électrode de travail et l'électrode de référence) plongée dans la même solution. Son résultat est en accord avec la loi Nernst. Cette méthode présente l'avantage d'être abordable, facile à utiliser et rapide, mais elle présente une sensibilité limitée et manque de reproductibilité [12].

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[A(\text{Ox})]}{[A(\text{Red})]}\right) \quad \text{Eq. I.1}$$

I.2.3.2.2. Capteur conductimétrie

Le fonctionnement de ce capteur repose sur la capacité d'une solution à transmettre le courant entre deux électrodes. En 1874, Friedrich Kohlrausch a constaté qu'un électrolyte avait une résistance électrique spécifique à sa composition. En variant la dilution de cet électrolyte et en surveillant sa conductivité, il réussit à mesurer la vitesse de transfert des ions en solution et élaborer la loi qui lui est attribuée. Cependant, le principal inconvénient de ces capteurs réside dans le fait qu'ils ne possèdent aucune sélectivité inhérente [12].

$$\sigma_i = \sum C_i \lambda_i Z_i \quad \text{Eq. I.2}$$

- σ_i : la conductivité
- C_i : concentration de l'espèce i
- λ_i : la conductivité électrique molaire de l'espèce i
- Z_i : le nombre de charges

I.2.3.2.3. Capteur impédimétrique

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est utilisée pour mesurer l'impédance électrochimique de l'électrode de travail. Cette méthode implique de créer une perturbation sinusoïdale en potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, puis de mesurer la réponse en courant. Cette mesure est pratiquement réalisée dans une cellule composée de trois électrodes, à savoir une électrode modifiée, une électrode de référence et une électrode auxiliaire [13].

I.2.3.2.4. Capteurs ampérométrique

Le fonctionnement du capteur ampérométrique repose sur l'oxydation ou la réduction d'une espèce en solution sur une électrode de travail. Cette dernière est soumise à une variation de potentiel par rapport à une électrode de référence. Ce potentiel peut être

maintenu constant (détection potentiostatique) ou balayé entre deux valeurs (détection potentiodynamique). La concentration de l'espèce étudiée est directement liée à la concentration du courant d'oxydation ou de réduction mesuré sur une troisième électrode, l'électrode auxiliaire (voir le schéma de la Figure I.3) [12]. Les capteurs ampérométriques offrent des caractéristiques plus performantes par rapport aux capteurs potentiostatiques, conductométriques et impédimétriques, telles que la diversité du matériau utilisé pour l'électrode de travail, la capacité de modifier la surface de l'électrode, l'analyse rapide et sur site, la facilité d'utilisation, la sélectivité et la sensibilité accrue pour une grande diversité de polluants [14].

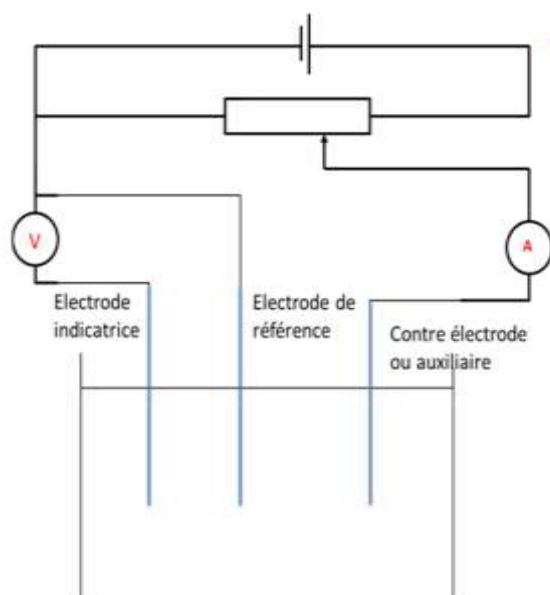


Figure I-3 : Schéma de détection par ampérométrie [12].

I.2.4. Caractéristiques météorologiques des capteurs électrochimiques

Comme dans n'importe quel instrument de métrologie, de multiples facteurs peuvent influencer ces caractéristiques. En règle générale, les critères de performance suivants sont utilisés pour évaluer la qualité d'un capteur [15, 16] :

I.2.4.1. L'étalonnage

Grâce à l'étalonnage, il est possible d'adapter et de représenter graphiquement la relation entre le mesurant et la grandeur électrique de sortie (Figure I.4).

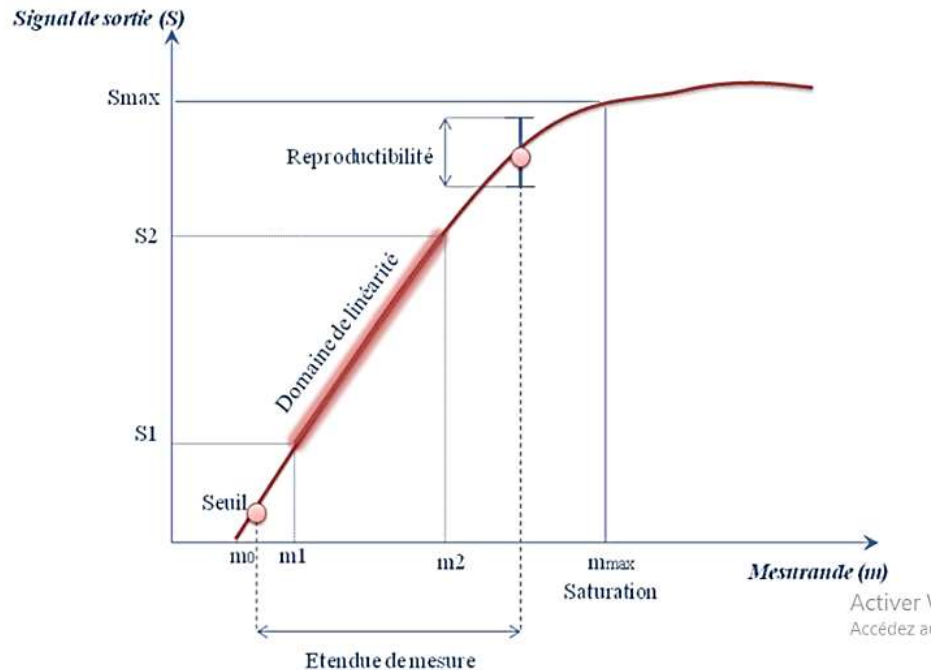


Figure I-4 : Courbe d'étalonnage d'un capteur [15].

La linéarité est le domaine pour lequel la réponse du capteur est proportionnelle à la concentration d'analyte présent en solution. Ce domaine s'étend théoriquement de la limite de détection à la concentration pour laquelle le capteur est proche de la saturation en analyte.

I.2.4.2. Résolution

Plus petit accroissement de la valeur mesurée qui puisse être mesuré de manière significative par le capteur.

I.2.4.3. Reproductibilité

Il s'agit de la capacité d'un capteur à produire des réponses très similaires lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée dans des conditions spécifiques.

I.2.4.4. Sensibilité

Ce critère définit la capacité du capteur à repérer la moindre variation de la grandeur à mesurer. Il est obtenu en multipliant l'augmentation de la réponse d'un instrument de

mesure par l'augmentation correspondante du signal d'entrée correspondant. On peut la calculer comme suite :

$$s = \frac{\Delta S}{\Delta m} \quad \text{Eq.I.3}$$

- s : c'est la sensibilité
- ΔS : c'est la variation du signal de sortie
- Δm : c'est la variation du mesurant (pente de la portion linéaire de la courbe d'étalonnage)

1.2.4.5. Sélectivité

Il s'agit de la faculté du capteur de ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est employé, ou en d'autres mots, d'être le plus insensible aux grandeurs d'influence, grandeurs qui ne sont pas mesurées, mais qui ont un impact sur la sortie du capteur.

1.2.4.6. Temps de réponse du capteur

La rapidité est déterminée par la durée nécessaire pour que le capteur réagisse à une variation soudaine du mesurant. Lors de la réalisation de mesures, il est crucial de connaître le temps de réponse d'un capteur.

1.2.4.7. Limite de détection

La limite de détection est la valeur minimale du mesurant requise pour obtenir une grandeur de sortie non nulle.

$$LOD = \frac{3.3 \times SD}{s} \quad \text{Eq. I.4}$$

- s: c'est la pente
- SD : l'écart-type de la réponse

1.2.4.8. La limite de quantification (LOQ)

Elle 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).

$$LOQ = \frac{10 \times SD}{s} \quad Eq.I.5$$

- s: c'est la pente
- SD : l'écart-type de la réponse

I.2.5. Capteur électrochimique à base de matériaux carbonés

I.2.5.1. Capteur à base de matériaux carbonés

En raison de leur inertie chimique, de leur large fenêtre de potentiel, de leur faible courant de fond et de leur adaptabilité à diverses analyses, les matériaux en carbone sont couramment employés dans les études électroanalytiques. Par exemple, les électrodes métalliques pulvérisées (l'or (Au), le platine (Pt), l'argent (Ag), etc), ont des fenêtres de potentiel et des durées de vie plus courtes que les matériaux en carbone. En effet, étant donné que le carbone peut être présent sous différentes formes, il possède des caractéristiques électrochimiques très variées. On peut citer le graphite (3D), le graphène (2D), les composites carbonés et le carbone vitreux. Toutes ces formes de carbone ont démontré des performances satisfaisantes en électrochimie. De plus, les propriétés électrochimiques exceptionnelles des nanomatériaux à base de carbone, comme le graphène, les nanotubes de carbone (NTC), le diamant cristallin et le carbone de type diamant, ont conduit à leur utilisation généralisée. Il est indéniable que ces matériaux ont un potentiel considérable dans les domaines de la détection, car les nouveaux nanomatériaux issus du carbone présentent des caractéristiques incomparables[17].

I.2.5.2. Électrodes a pâte de carbone (EPC)

Les électrodes en pâte de carbone (EPC) ont suscité l'intérêt en tant qu'électrodes en raison de leurs caractéristiques telles que l'inertie chimique, la résistance, la durabilité, la renouvelabilité, la stabilité de la réponse, la faible résistance ohmique, l'absence de solution interne et leur capacité à être utilisées dans différentes applications électroniques. De plus, les EPC font partie des produits qui ne sont pas toxiques et respectueux de l'environnement. Dans cette situation, les problèmes de passivation sont simplement résolus par un simple et rapide renouvellement de leur surface. Toutefois, les méthodes classiques ont de nombreuses faiblesses en matière de détection électrochimique, telles qu'une sensibilité et une reproductibilité réduites, une cinétique de transfert d'électrons plus lente et une stabilité moins élevée [18]. La pâte de carbone est un mélange de poudre de carbone graphite et de divers liants organiques liquides tels que l'huile de paraffine, la graisse de silicone et le

bromo-naphtalène. Elles ont reçu une grande popularité en raison de leur facilité d'élaboration, de leur prix abordable et de leur faible courant résiduel [19].

1.2.5.3. Les électrodes modifiées

Au cours des dernières décennies, les électrodes modifiées ont été largement mises en avant, car elles permettent d'améliorer la sensibilité et la sélectivité des méthodes d'analyse électrochimique. L'utilisation de modificateurs adaptés pour les électrodes permet d'améliorer la sélectivité et la sensibilité des méthodes électroanalytiques [20] L'électrode chimiquement modifiée est un terme général utilisé pour désigner toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique avec des propriétés spécifiques (groupe redox, catalyseur, complexant, adsorbant...) a été intentionnellement fixée. Lane et Hubbard ont été les pionniers dans ce domaine en 1973, quand ils ont montré l'impact significatif de la modification d'électrodes de platine par adsorption de dérivés éthyléniques sur la vitesse de réaction électrochimique. Après ces premières recherches, les techniques initialement mises au point pour fabriquer des électrodes modifiées chimiquement ont utilisé l'adsorption ou la fixation covalente (greffage) de molécules simples, ce qui a entraîné la modification de la surface de l'électrode par une seule couche de réactif utilisée[21].

1.2.5.4. Les électrodes à pâte de carbone modifiées (EPCm)

En raison de ces caractéristiques captivantes, l'électrode à pâte de carbone modifiée (EPCm) a acquis une réputation solide tant sur le plan théorique que pratique dans le domaine de l'électroanalytique. Dans la littérature, il existe de nombreux modificateurs utilisés avec les électrodes à pâte de carbone, ce qui correspond aux différentes stratégies de modification et à la variété de matériaux modificateurs disponibles. En effet, en fonction de leur nature, ces éléments peuvent jouer un rôle dans les EPC (i) en tant que sites d'interaction qui agissent sur l'analyte en le préconcentrant sur la surface de l'électrode, ce qui entraîne une reconnaissance plus sensible et sélective [22] ; (ii) en tant que médiateurs redox ou catalyseurs, accélérant ainsi l'oxydation ou la réduction de diverses analytes[23] ou (iii) en tant que supports de fonctions pour immobiliser une partie de la molécule impliquée dans les réactions électrochimiques[24].

En outre, il est envisageable d'obtenir une sensibilité accrue en utilisant des matériaux présentant des surfaces spécifiques plus importantes. Effectivement, depuis que Richard Feynman a introduit le concept de nanotechnologie en 1959 [25], les nanomatériaux ont eu une influence dans tous les domaines de la vie humaine. Dans le domaine du développement

de capteurs électrochimiques, les nanomatériaux ont suscité une attention particulière en raison de leurs caractéristiques uniques. Notamment, les nanomatériaux carbonés (comme les nanotubes, le noir de carbone, le fullerène, le graphène, le nanodiamant, etc.) et les nanoparticules de métal et d'oxyde de métal (comme CuO, AgO, ZnO, etc.) ont également été étudiés de manière approfondie en tant que nanomatériaux modificateurs des EPC [26, 27].

1.2.5.5. Nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT)

Les nanotubes de carbone (NTC) sont des structures tubulaires composées d'atomes de carbone, qui peuvent être à paroi simple (SWCNT) ou à parois multiples (MWCNT) (voir la Figure I.5). Les effets des deux nanostructures ont été bénéfiques pour les sciences appliquées, mais la seconde a suscité davantage d'intérêt en raison de sa stabilité thermochimique et de sa capacité à maintenir ou à améliorer ses propriétés électriques lorsqu'elles sont soumises à diverses fonctionnalisations. Les MWCNT ont également une surface active remarquable et une inertie chimique élevée. Dans les solutions aqueuses et non aqueuses, ils présentent une solidité remarquable et une faible résistance au transfert de charge, ce qui les rend adaptés à de nombreuses applications en tant que composants métalliques et/ou semi-conducteurs de taille nanométrique aux transistors. Les MWCNT proposent une variété de caractéristiques aux capteurs électrochimiques, ce qui en fait des outils incroyables pour l'analyse [28]. Britto et ses collègues ont utilisé les nanotubes pour la première fois en électrochimie, en utilisant une électrode à pâte de carbone fonctionnalisée par des MWNTC pour étudier l'oxydation de la dopamine. Ils ont observé que la réaction d'oxydation de la dopamine est beaucoup plus rapide à un potentiel plus faible en présence des MWNTC par rapport aux électrodes graphitiques [29]. Depuis lors, de nombreuses recherches ont démontré que les électrodes modifiées par les nanotubes de carbone présentaient des caractéristiques exceptionnelles et qu'elles étaient principalement supérieures à celles des électrodes nues [30].

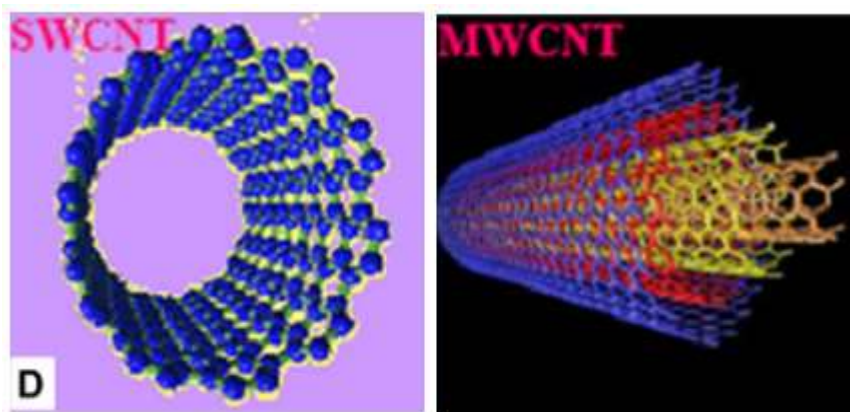


Figure I-5 : Exemple de SWCNT et MWCNT [31].

I.2.5.6. Oxyde de Zinc (ZnO)

Les nanoparticules de ZnO ont été employées dans différents domaines tels que les capteurs, les générateurs, la conversion de l'énergie solaire et la photocatalyse pour diverses applications. Il y a des recherches sur l'emploi des nanomatériaux de ZnO dans la modification de la pâte de carbone afin de déterminer différents médicaments tels que l'acide folique, le naproxène, la capécitabine, la lévodopa, l'acide gallique, la moxifloxacine et le chloramphénicol. En effet, les nanoparticules de ZnO offrent une grande polyvalence et peuvent être employées afin d'améliorer les performances des électrodes en pâte de carbone[32].

I.2.5.6.1. Structure et propriétés des ZnO

Le ZnO a suscité une grande curiosité en raison de ses qualités remarquables telles que son prix abordable, sa grande disponibilité et sa large plage interdite. L'oxyde métallique ZnO est un matériau semi-conducteur qui se compose d'une structure cristalline hexagonale de wurtzite, ce qui facilite la croissance de différents micros et nanostructurés 1D. Grâce à sa structure cristalline non centrosymétrique et à ses surfaces polaires Zn^{+2} et O^{-2} , le ZnO présente des propriétés piézoélectriques uniques qui le rendent plus attractif pour le développement de technologies intelligentes[9].

De plus, les nanoparticules de ZnO ont un rapport surface-volume élevé, ce qui permet d'améliorer la sensibilité et la détection des substances à analyser. Elles ont également une grande stabilité mécanique, garantissant ainsi la longévité de l'électrode. La conductivité électrique des nanoparticules de ZnO est élevée et elle favorise les réactions de transfert d'électrons, ce qui les rend appropriées pour les techniques de détection électrochimique.

Les propriétés catalytiques qu'elles possèdent améliorent également la performance et la sélectivité des électrodes modifiées[32].

I.3. La pollution des systèmes aquatiques

La pollution de l'eau est la présence de composants ou de facteurs chimiques, physiques ou biologiques produisant un état d'altération d'une masse d'eau donnée par rapport à une bénéfique. Le niveau de contamination nécessaire pour que la masse d'eau soit altérée dépend fortement de la quantité d'eau, de sa localisation et des types d'utilisations bénéfiques qu'elle supporte. Il est possible que l'eau jugée impropre à la consommation humaine soit utilisée pour d'autres utilisations, telles que l'habitat, l'irrigation ou les loisirs. Bien que certains phénomènes naturels puissent être à l'origine de la pollution de l'eau, nous nous concentrerons ici sur les sources anthropiques de pollution, c'est-à-dire sur les activités humaines[33].

I.3.1. Les polluants émergents

Il y a présence de pollution de l'eau quand une ou plusieurs substances ajoutées provoquent des changements négatifs dans sa couleur, son goût ou son odeur. Néanmoins, si certains polluants ne modifient pas les propriétés physiques de l'eau, ils peuvent y produire une toxicité. En raison de l'industrialisation et de l'activité humaine, un nombre croissant de polluants, notamment des métaux lourds, des colorants, des produits pharmaceutiques des herbicides, du fluorure, des phénols, des insecticides et des détergents, se retrouvent dans les réserves d'eau[34] (Figure I.6). La Farré et ses collègues définissent les polluants émergents comme des substances qui ne sont pas encore couvertes par les réglementations actuelles concernant la qualité de l'eau, qui n'ont pas été étudiées auparavant et qui sont perçues comme des dangers potentiels pour l'environnement, les écosystèmes et la santé humaine[35].

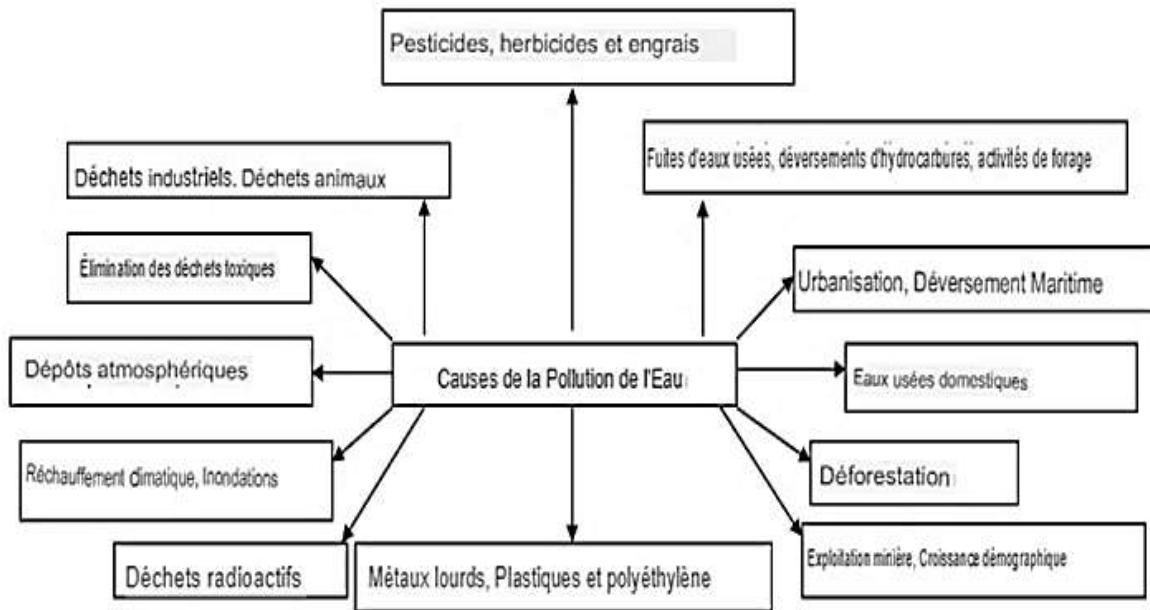


Figure I-6 : Les principales sources de pollution de l'eau [36]

I.3.2. Les produits pharmaceutique (PP)

Les médicaments sont des composés chimiques employés afin de faire le diagnostic, le traitement, la modification et la prévention des maladies. La définition englobe les substances vétérinaires et peut également être utilisée pour les drogues illicites. On produit et on consomme une grande quantité de médicaments humains, tels que des antibiotiques, des hormones synthétiques, des anti-inflammatoires,...., des milliers de tonnes par an. Les médicaments se distinguent des autres substances chimiques en raison des propriétés suivantes [37]:

- Les molécules complexes peuvent être composées d'un grand nombre de molécules qui diffèrent en termes de poids moléculaire, de structure, de fonctionnalité et de forme.
- Ils peuvent traverser les membranes cellulaires et donc rester relativement longtemps dans les cellules une fois qu'ils sont présents. Ils sont plutôt résistants, tant qu'ils ne sont pas inactivés avant d'atteindre la cible thérapeutique prévue ;
- Ces molécules polaires contiennent plusieurs groupes ionisables. Leur niveau d'ionisation, parmi d'autres caractéristiques, est influencé par le pH du milieu;
- Après leur administration, ces molécules sont absorbées dans le corps humain, réparties et exposées à des réactions métaboliques susceptibles de modifier leur composition chimique;

- Après leur administration, ces molécules sont absorbées dans le corps humain, réparties et exposées à des réactions métaboliques susceptibles de modifier leur composition chimique.

Les PP ont été de plus en plus pris en considération au cours des vingt dernières années en tant que produits chimiques bioactifs potentiels pour l'environnement [38]. Effectivement, les polluants organiques (PP) sont constamment introduits dans l'environnement, tels que les eaux de surface, les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées pour l'épandage agricole et même dans l'eau potable (voir la Figure I.7). Le fait que les PP soient présents dans l'eau, même à des concentrations faibles, peut avoir un impact sur la qualité de l'eau, ce qui pourrait avoir des conséquences sur l'approvisionnement en eau potable, l'écosystème et la santé humaine [39]. Ainsi, la surveillance des PP résiduels dans les eaux de surface et des stations d'épuration a été mise en évidence.

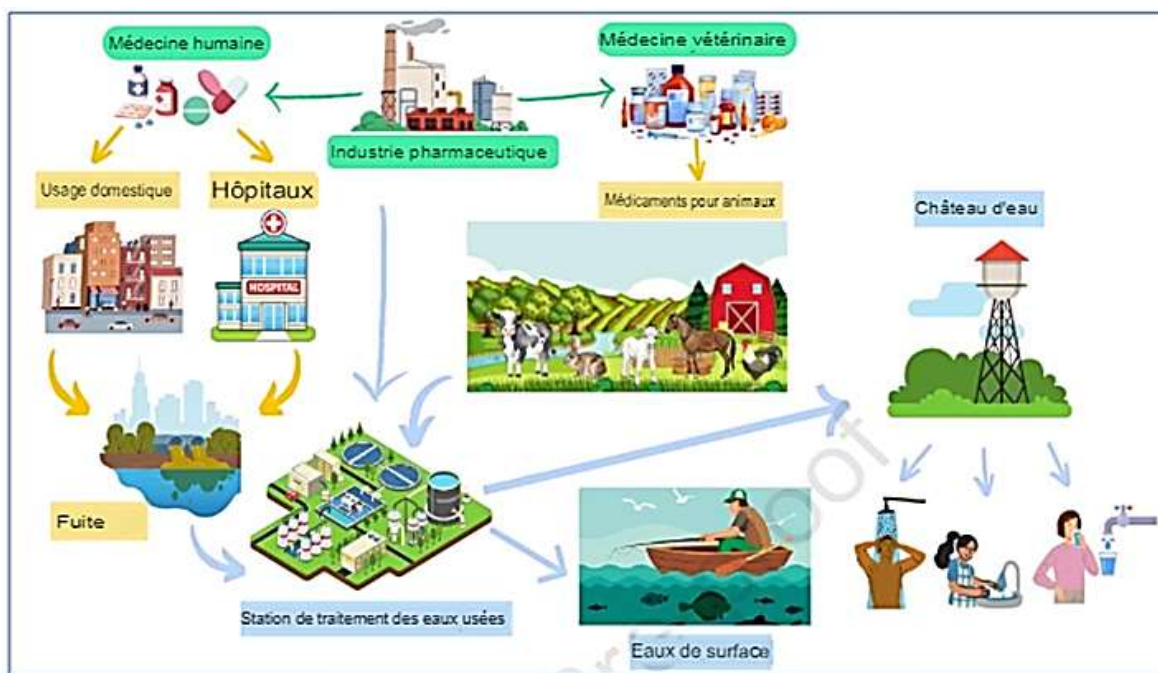


Figure I-7 : Les principales sources des PP dans l'eau [40].

I.3.3. Détections des produits pharmaceutiques

Malgré la présence de produits pharmaceutiques dans l'eau depuis des décennies, leur évaluation dans l'environnement n'a débuté que récemment et est considérée comme des substances potentiellement nocives pour l'écosystème [41]. Selon les recherches, les groupes thérapeutiques les plus fréquemment observés dans l'eau sont les anti-inflammatoires et les analgésiques (paracétamol, acide acétylsalicylique, ibuprofène et diclofénac). Toutefois,

parmi ces médicaments, le paracétamol est l'un des médicaments les plus utilisés et potentiellement les plus néfastes en raison de ses propriétés de bioaccumulation, de son effet mortel et de sa toxicité élevée pour tous les êtres vivants, y compris l'homme [42].

I.3.4. Paracétamol (PAR)

Le paracétamol est l'un des médicaments les plus couramment employés à l'échelle mondiale. Ce médicament est un analgésique et un antipyrétique très bien toléré, avec peu d'effets secondaires désagréables. Il s'agit du médicament le plus souvent recommandé et administré, couramment employé pour traiter les maux de tête, la fièvre et les douleurs temporaires. En outre, il est conseillé d'utiliser le PAR comme le premier remède contre le rhume, la grippe et le coronavirus (COVID-19). Le PAR est le médicament le plus efficace, le plus sûr et le plus rentable requis par le système de santé lorsqu'il est utilisé à des doses orales conventionnelles, et il est inclus dans la liste des médicaments essentiels de l'Organisation mondiale de la santé (OMS). L'Organisation mondiale de la santé recommande le nom international "Paracétamol", mais dans le National Formulary¹³ (U.S.A.), on trouve le nom "Acetaminophen". Dans la littérature, il est aussi appelé acétatamidophénol, acétyl-aminophénol, parahydroxy-acétanilide ou N-acétyl-para-aminophénol. La figure I.8. illustre la formule chimique de la molécule de paracétamol [43,44].

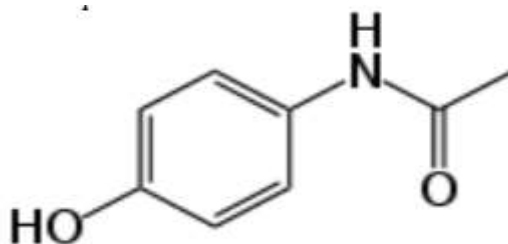


Figure I-8 : Illustration de la formule chimique du PAR [43].

I.3.4.1. Propriétés physico-chimiques du paracétamol

Le tableau I.1. résume les propriétés physico-chimiques de l'acétyl-aminophénol (PAR) [43].

Tableau I-1: Propriétés physico-chimiques du PAR.

| | |
|---|---|
| Formule brute | C₉H₈NO₂ |
| Masse molaire | 151,2 g/mol |
| Point de fusion | 168-172°C |
| Solubilité | Eau : peu soluble. Alcool : facilement soluble. Éther et chloroforme : légèrement solubles. |
| Masse volumique | 1,293 g/mL à 21°C |
| Constante de dissociation | pK _a = 9,5 |
| Analyse élémentaire | C: 63.56%, H: 6%, N: 9.27%, O: 21.17% |
| Caractéristiques organoleptiques | Se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche et inodore. |

I.3.4.2. Toxicité et détection du PAR

Le PAR est actuellement l'un des polluants les plus redoutables, souvent repérés dans les eaux environnementales. Cette substance se déverse dans l'environnement naturel soit par l'élimination directe de médicaments domestiques, par les rejets de matières fécales/urines, soit par le traitement incorrect des effluents industriels [45]. En effet, en consommant une quantité excessive de PAR conduit à la formation d'une accumulation de métabolites toxiques qui peuvent causer une toxicité hépatique, des dommages aux reins et au foie, un stress oxydatif, un auto-empoisonnement et la mort des hépatocytes [44]. De plus, selon Huynh Thi Thu Hien et ses collègues, une consommation excessive de PAR a un impact sur le système reproducteur, perturbant la production de spermatozoïdes et la qualité des spermatozoïdes [46].

Au cours des dernières années, en raison de leurs nombreux avantages, les méthodes électroanalytiques ont suscité un grand intérêt dans la détection de PAR. En effet, les méthodes électrochimiques permettent de détecter le PAR en raison de ses groupes électroactifs d'hydroxy et d'acétamido présents dans le cycle benzénique ; Cependant, la détection directe de cet analyte sur les électrodes de travail conventionnelles est souvent difficile en raison des mauvaises réponses électrochimiques. Divers matériaux ayant des activités électrocatalytiques exceptionnelles, telles que les nanoparticules de métaux et d'oxydes métalliques, les polymères conducteurs, les matériaux mésoporeux et divers

nanomatériaux à base de carbone, ont été employés pour modifier les électrodes de travail dans le but de développer des méthodes plus sensibles et sélectives pour la quantification du PAR [47]. Par exemple, Xin Wang et ses collègues ont effectué des recherches sur le développement de réseaux de nanofeuilles de type réseau Ni₃P₄/Ni₂P/C sur du verre d'oxyde d'indium et d'étain, ce qui a permis de développer un capteur électrochimique non enzymatique à double fonction capable de détecter avec succès le Cu²⁺ et le PAR [48].

I.4. Conclusion

L'importance des méthodes électrochimiques et des capteurs électrochimiques dans la détection des produits pharmaceutiques, notamment du PAR, est soulignée dans ce chapitre. La sensibilité et la précision exceptionnelles de ces technologies sont indispensables pour surveiller et mesurer les traces de PAR dans différents échantillons environnementaux et biologiques. Étant donné l'utilisation courante et les conséquences potentielles sur la santé publique et l'environnement, il est essentiel de posséder des méthodes fiables et performantes pour repérer et quantifier ce composé. Les capteurs électrochimiques sont des instruments prometteurs pour satisfaire cette demande, car ils offrent des résultats rapides et précis, tout en étant relativement économiques et simples à utiliser. Et parmi ces capteurs électrochimiques, on a les capteurs électrochimiques à base de pâte de carbone et vu que la modification de ces électrodes améliore la réponse du capteur, nous avons utilisé comme élément modificateur pour cette étude les nanoparticules ZnO.

Chapitre II
Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques et les équipements employés dans notre étude. Nous soulignerons deux aspects essentiels ; dans le premier aspect, nous mentionnerons tous les équipements expérimentaux utilisés pour l'étude et la caractérisation physico-chimiques du capteur développé ainsi que les matériaux utilisés lors de notre étude. Les techniques telles que la Voltampérométrie cyclique (VC), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la Diffraction des rayons X (DRX) seront aussi présentées dans cette partie. Ensuite, dans le deuxième aspect, nous exposerons en détail le montage d'une cellule électrochimique et sa caractérisation à l'aide de l'étude voltampérométrique. Enfin, nous mettons en évidence les protocoles et les techniques expérimentales employées pour développer l'élément sensible (récepteur).

II.2. Caractérisation physico-chimique

II.2.1. Voltammétrie Cyclique (VC)

La Voltammétrie Cyclique (VC) consiste à mesurer le courant en fonction du potentiel appliqué à une électrode. C'est la méthode électrochimique la plus universelle, pouvant être utilisée à la fois comme méthode d'explication de mécanismes de réaction ou comme technique analytique. La technique fonctionne en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail de manière linéaire entre deux limites: le potentiel initial E_i et le potentiel final E_f , en effectuant un balayage aller-retour (voir la Figure III.1) [49].

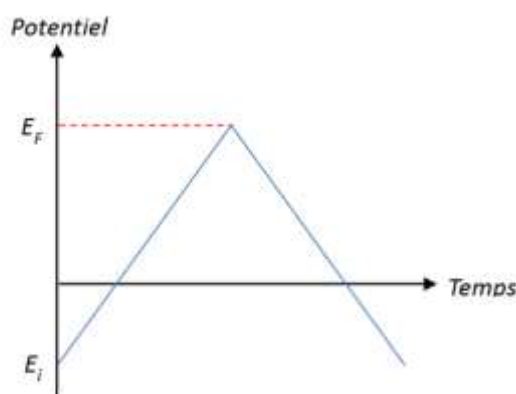


Figure II-1 : Évolution du potentiel en fonction du temps en VC.

Plusieurs paramètres caractérisent le voltammogramme obtenu (courbe intensité-potentiel). Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ nous fournit diverses informations sur le système étudié, telles que la nature de l'espèce électro-active, et le courant limite de diffusion nous

informe sur la concentration et le nombre d'électrons échangés. Nous avons deux cas, un système réversible représenté sur la Figure II.2 avec ses paramètres caractéristiques, le deuxième cas correspond à un système irréversible. Afin que les espèces réagissent à l'électrode, elles doivent se diffuser du milieu de la solution vers la surface de celle-ci ou y être adsorbées. Dans le cas d'un système contrôlé par la diffusion, I_p est alors linéairement proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage selon l'équation de Randles-Sevich[49]:

$$I_p = 0,4463 \times \frac{(nF)^{\frac{3}{2}}}{(RT)^{\frac{1}{2}}} \times S \times D^{\frac{1}{2}} \times v^{\frac{1}{2}} \times C \quad \text{Eq. II.1}$$

Et à température ambiante soit 25°C on a

$$I_p = (2,69 \times 10^5) \times n^{\frac{3}{2}} \times S \times D^{\frac{1}{2}} \times v^{\frac{1}{2}} \times C \quad \text{Eq. II.2}$$

Sachant que

- I_p : la valeur du courant au niveau du pic (A)
- n : le nombre d'électrons échangés
- F : la constante de Faraday (96500 C mol⁻¹)
- R : la constante des gaz parfaits (8,31 J K⁻¹ mol⁻¹)
- T : la température en Kelvin (K)
- S : la surface active de l'électrode (cm²)
- D : le coefficient de diffusion de l'espèce qui arrive à l'électrode (cm² s⁻¹)
- v : la vitesse de balayage (V s⁻¹)
- C : la concentration de l'espèce considérée (mol cm⁻³)

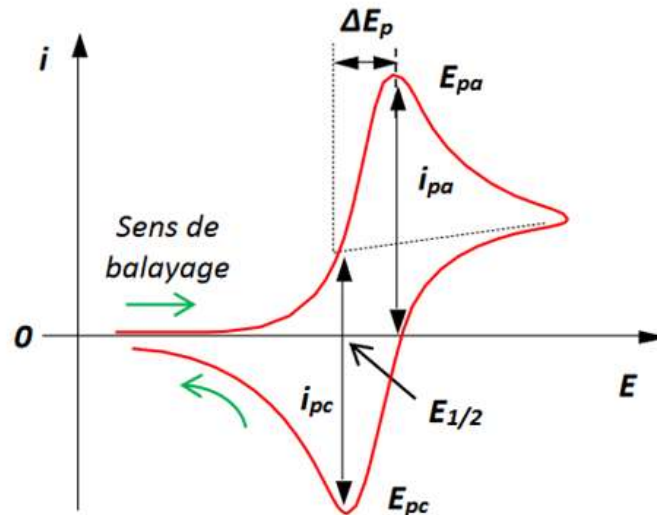


Figure II-2 : Voltampérogramme pour un système réversible [49].

Avec :

- E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique
- $E_{1/2}$: Potentiel à mi-hauteur
- i_{pa} , i_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique
- ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

II.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode électrochimique utilisant un signal sinusoïdal de tension ou de courant avec des fréquences et des amplitudes connues pour l'appliquer à un système électrochimique. Cela permet de mesurer et d'analyser l'amplitude et la phase du signal de sortie. Cette méthode est employée dans divers secteurs de l'électrochimie tels que les piles à combustible, les batteries, les capteurs électrochimiques et les super condensateurs. La SIE offre des bénéfices dans l'étude des systèmes électrochimiques. Ce procédé non destructeur permet de repérer les processus de vieillissement des matériaux, de contrôler les réactions électrochimiques internes et d'évaluer la performance des systèmes électrochimiques [50]. Les résultats d'impédance sont obtenus sous forme de graphes de Nyquist (voir la Figure II.3). Dans le plan de Nyquist, l'abscisse d'un système de coordonnées cartésiennes est la partie réelle de l'impédance $Z(\omega)$

et l'ordonnée est sa partie imaginaire. Cette représentation est employée par les électriciens, tandis que les électrochimistes préfèrent utiliser l'ordonnée $-\text{Im}(Z)$ ($-Z$ imaginaire) [51].

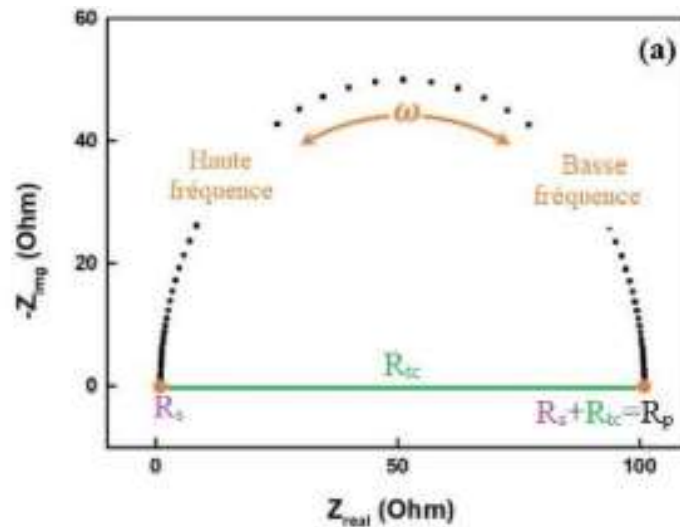


Figure II-3 : Diagramme de Nyquist [52].

II.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est basé sur le déplacement contrôlé d'un faisceau d'électrons sur un échantillon à caractériser. L'interaction des électrons du faisceau avec l'échantillon produit divers signaux pouvant être captés et analysés par le microscope. Le faisceau d'électrons nécessaire pour l'opération du MEB est produit et contrôlé dans la colonne du microscope. Le diamètre du faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon est typiquement dans la gamme de 10 nm à 100 nm et il varie en fonction de l'énergie du faisceau et du courant du faisceau. Pour la détection des signaux, plusieurs types de détecteurs peuvent être positionnés à l'intérieur de la chambre de l'échantillon. Ceux-ci incluent le détecteur d'électrons secondaires, le détecteur d'électrons rétrodiffusés, le détecteur de rayons-X et l'appareillage de mesure de cathodoluminescence. L'intensité des signaux provenant de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon est déterminée par la densité de courant de la sonde d'électrons (voir la Figure II.4) [53].

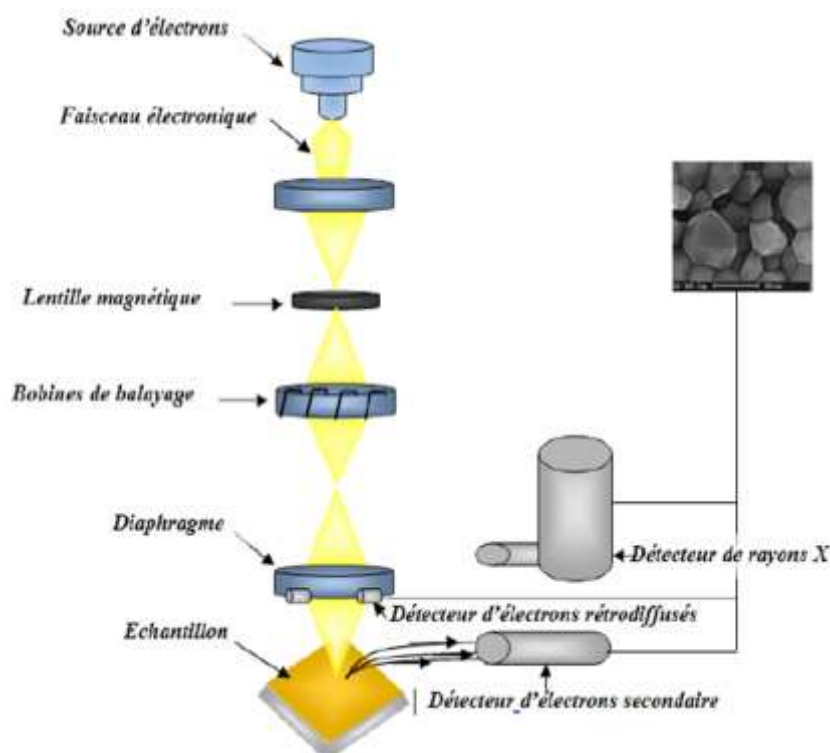


Figure II-4 : Schéma descriptif de la microscopie électronique à balayage.

Pour cette étude, les images de microscopie MEB ont été obtenues à l'aide d'un JEOL JSM-7100F du Service Commun de microscopie de l'Université Rennes 1, centre CMEBA de l'ISCR-CNRS6226.

II.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de détecter les minéraux cristallins (la DRX ne détecte pas les minéraux amorphes ou mal cristallisés) et de les estimer de manière semi-quantitative dans un échantillon finement pulvérisé (dans la plupart des cas, $< 10 \mu\text{m}$). Même s'il peut y avoir des ambiguïtés dans l'identification des minéraux, cette méthode permet en général d'obtenir un portrait global de la minéralogie du groupe [54]. Les mesures ont été effectuées à partir du diffractomètre de type PanAlytical série Empyrean situé au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques (CRAPC) de l'université de Bejaia (voir la Figure II.5).

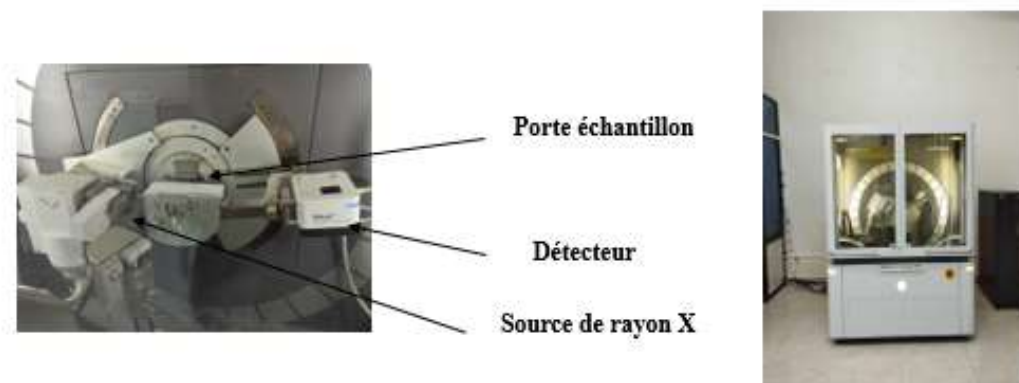


Figure II-5 : Diffractomètre de rayon X de type PanAnalytical.

II.3. Conditions expérimentales

II.3.1. Produits chimiques

Tableau II-1: Liste des produits chimiques.

| NOM | Formule | Masse molaire g/mol | Pureté |
|--|---|------------------------|--------|
| Sulfate de fer II | FeSO ₄ | 278,01 | 98 % |
| Ferricyanure de potassium | C ₆ N ₆ FeK ₃ | 329,26 | 98% |
| Hydrogénophosphate de potassium trihydraté | K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O | 228,23 | 98% |
| Dihydrogénophosphate de potassium | KH ₂ PO ₄ | 136,09 | 98% |
| Ethanol | C ₂ H ₆ O | 46,068 | 99% |
| Nitrate de zinc hexahydraté | Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | 297.4815 | 99% |
| carbonate d'ammonium monohydraté | (NH ₄) ₂ CO ₃ .H ₂ O | 96,09 | 99% |
| hydroxyde de sodium | NaOH | 39,997 | 98% |
| chlorure de potassium | KCl | 74,55 | 99% |

II.3.2. Électrodes et appareils électrochimiques

Pour cette étude, nous avons utilisé un montage à trois électrodes ; une électrode de travail à cavité (EPC), une électrode de référence (ER) et une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode (CE), le tout lié à un potentiostat afin de traduire le signal en données.

II.3.2.1. Électrode de travail (EPC)

L'EPC est le siège des réactions électrochimiques produites dans la cellule. Nous avons utilisé une électrode classique dont le diamètre de la cavité est \leq à 2 mm. La Figure II.6. illustre l'EPC utilisée au cours de cette étude.



Figure II-6 : Électrode classique à cavité.

II.3.2.2. Électrode de référence (ER)

L'électrode de référence possède un potentiel stable et connu. Effectivement, cette ER est placée en isolement dans un milieu ionique saturé pour maintenir toujours le même potentiel. En outre, le potentiel de l'électrode de travail est calculé en fonction de cette référence et un potentiostat permet de régler les fluctuations de potentiel lors de l'analyse. On utilise l'ER pour réguler le potentiel de l'électrode de travail en mesurant la tension entre ces deux électrodes [55]. Dans cette étude, nous utiliserons une électrode de référence Ag/AgCl (3M de KCl) de la marque Radiometre Analytique ($E_{\text{réf}} = 0,21 \text{ V/ENH}$ à 25°C) (voir la Figure II.7).



Figure II-7 : Électrode de référence.

II.3.2.3. Contre-Electrode (CE)

La mise en œuvre d'un potentiel est caractérisée par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité est évaluée entre l'électrode de travail et une troisième électrode appelée contre électrode ou électrode auxiliaire [56]. Dans notre cas, cette électrode est composée d'un simple fil de platine (Figure II.8).



Figure II-8 : Contre électrode en platine.

II.3.2.4. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est un dispositif en verre imperméable à double ou simple paroi, d'une capacité de 50 mL, où les trois électrodes sont mises en contact les unes avec les autres dans une solution électrolytique par contact. Dans notre étude, nous avons employé un bécher en verre d'une capacité de 50 mL (Figure II.9).

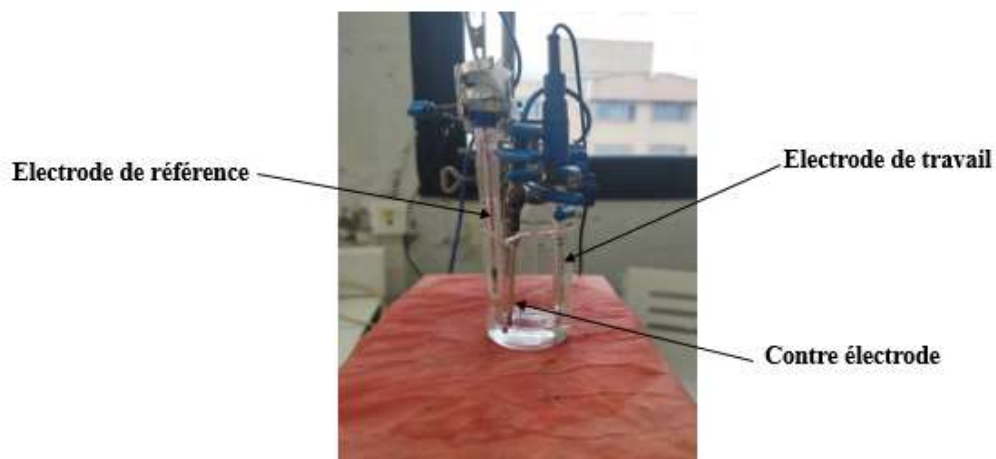


Figure II-9 : Cellule électrochimique.

II.3.2.5. Potentiostat

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans un appareil de marque AUTOLAB avec potentiostat/galvanostat intégré, guidé par un logiciel GPES (General Electrochemical System) version 4.9 Control, situé au niveau du Laboratoire d'Électrochimie, Corrosion et de Valorisation Énergétique (LECVE) de l'université de Bejaia (Figure II.10).



Figure II-10 : Dispositif électrochimique AUTOLAB.

II.4. Techniques expérimentales

II.4.1. Synthèse hydrothermale des nanoparticules ZnO

Dans cette étude, les nanoparticules pures de ZnO ont été synthétisées en utilisant la méthode hydrothermale sol-gel [57]. Pour cela, nous avons mélangé 20 mL de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,0 M) et 10 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,0 M) et on les a agités vigoureusement jusqu'à ce qu'un précipité soit obtenu. Par la suite, on a ajouté 70 ml d'eau distillée au mélange obtenu et une solution aqueuse de NaOH 1,0 M a été introduite petit à petit afin d'ajuster le pH à 8. Ensuite, au bout de 30 minutes d'agitation magnétique, le mélange a été placé dans un autoclave en acier inoxydable recouvert de téflon d'une capacité de 45 ml pendant 16 heures à une température de 160°C. Les nanoparticules obtenues ont été lavées puis séchées à une température de 90°C durant 48 heures, puis la poudre obtenue a été calcinée à une température de 700 °C durant deux heures (voir la Figure II.11).

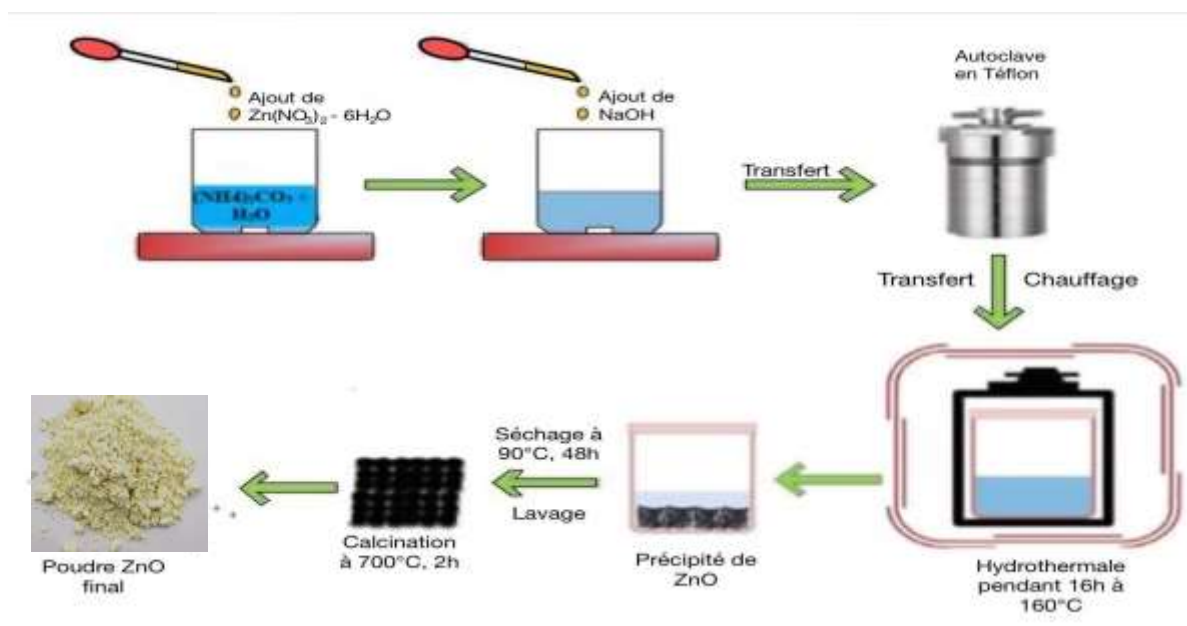


Figure II-11 : Schématique de la synthèse hydrothermale des nanostructures de ZnO [17].

II.4.2. Préparation des solutions

Les solutions de tampon phosphate (PBS) 1 M et KCl 1 M ont été préparées dans l'eau ultra-pure. Une solution mère de paracétamol de concentration 0,1 M a été préparée dans l'éthanol (puisque ce composé est assez soluble dans l'eau). Ensuite, la solution mère est diluée afin de préparer des solutions filles de concentrations 10^{-4} M et 10^{-6} M, puis stockées dans des flacons bien fermés dans l'obscurité et à une température de 4 °C.

II.4.3. Préparation des électrodes

Nous avons entamé la conception de notre capteur en commençant par la préparation des pâtes qui forment la matrice de l'électrode. Les différents composés utilisés pour les différentes pâtes préparées dans ce manuscrit sont :

- Carbone graphite (CG) de taille \leq à 20 μm (Aldrich, 99,9 %) ;
- Oxyde de zinc (ZnO), synthétisé ;
- Nanotubes de carbone à parois multiples MWCNT dans la taille des particules est de D x L: 110-170 nm x 5-9 μm (Sigma-Aldrich, 99,9 %) ;
- L'huile de paraffine (Fluka Chemika, 99 %).

II.4.3.1. Préparation des pâtes

Les différentes pâtes examinées dans cette étude ont été fabriquées de la manière suivante :

- **Pâte à base de carbone graphite (CG-PC) :** 0,08g de CG + 0,02g de l'huile de paraffine.
- **Pâte à base de carbone graphite modifier par des nanotubes de carbone à parois multiples (CG-MWCNT)-PC :** 0,06g de CG + 0,02g de MWCNT + 0,02g de l'huile de paraffine.
- **Pâte à base de carbone graphite modifier par des nanoparticules d'oxyde de Zinc (CG-ZnO)-PC :** 0,06g de CG + 0,02g de nanoparticules de ZnO + 0,02g de l'huile de paraffine.

Le processus de préparation de toutes les pâtes est réalisé manuellement, comme indiqué dans la littérature [58]. Il implique de bien mélanger les ingrédients (pendant 20

minutes) dans un mortier en agate (voir la Figure II.12) avec un pilon jusqu'à obtenir une pâte homogène.



Figure II-12 : Image d'un mortier en agate [17].

II.4.3.2. Remplissage des électrodes

Le schéma de la Figure II.13. illustre les différentes étapes de remplissage de l'électrode de travail. Il est important de bien nettoyer la cavité avant chaque remplissage avec de l'eau, puis de l'acétone, puis de la sécher à l'aide d'un sèche-cheveux.

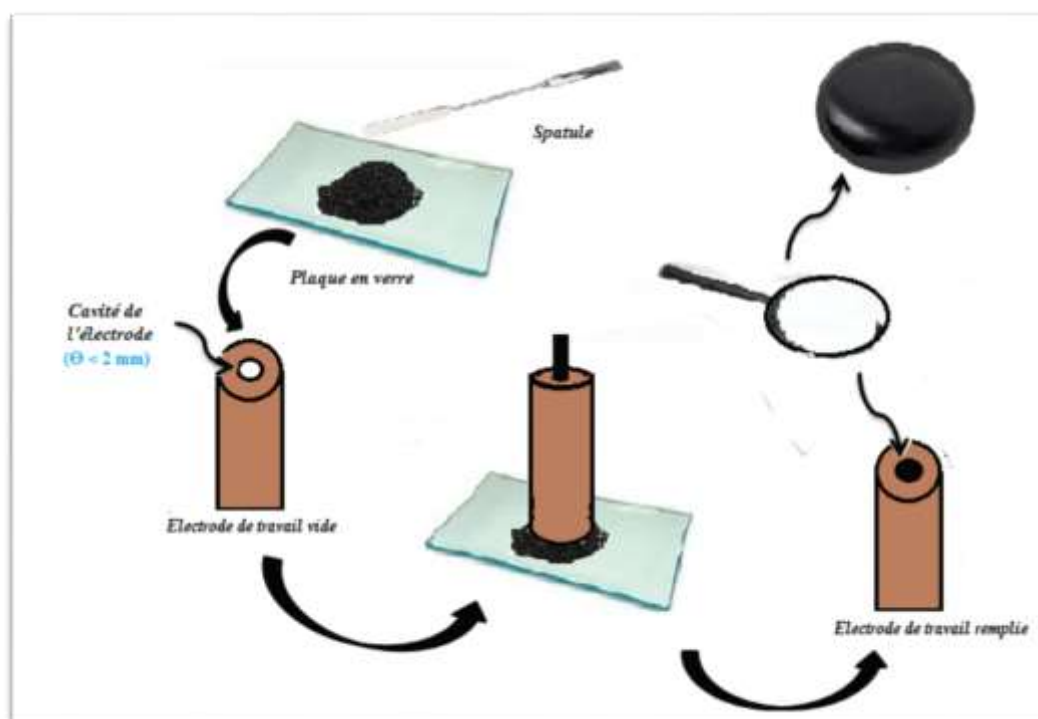


Figure II-13 : Les différentes étapes effectuées pour le remplissage de l'électrode [17].

II.4.4. Principe général de la détection

Le protocole de détection consiste tout d'abord à éliminer le courant résiduel en réduisant le courant capacitif de l'EPC. Les tests électrochimiques ont été enregistrés dans une cellule à trois électrodes contenant 20 mL de solution électrolytique. Les signaux électrochimiques ont été utilisés dans cette étude non seulement pour obtenir des données quantitatives de polluant analysées, mais aussi pour identifier les paramètres expérimentaux les plus efficaces, afin de garantir une conception de capteur performante avec des caractéristiques analytiques très instructives.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents instruments expérimentaux utilisés dans cette étude. Ensuite, nous avons présenté les étapes de production et de mise en œuvre du capteur examiné. Dans le prochain chapitre, ces divers outils seront employés afin d'améliorer et de valider le capteur étudié. La sensibilité et la reproductibilité de la méthode seront étudiées en fonction des facteurs suivants : effet de la composition de la matrice d'électrode, effet de la vitesse de balayage, effet du pH du milieu, étendue de la gamme d'étalonnage, ainsi que la répétabilité et la reproductibilité de la méthode développée.

Chapitre III
Résultats et discussion

III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est la conception d'un capteur pour la détection du PAR, qui est l'un des polluants pharmaceutiques le plus retrouvé dans le système aquatique. Dans cette étude, nous avons utilisé des EPC modifiés par des nanoparticules de ZnO synthétisées (GC-ZnO)-PC) afin de quantifier le PAR en solution aqueuse. La méthode voltampérométrie cyclique (VC) a été utilisée pour déterminer les conditions optimales du capteur développé.

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Caractérisation structurale par le MEB de CG, ZnO et (CG-ZnO)-PC

La morphologie du CG, ZnO et du mélange (CG-ZnO)-PC a été étudiée par microscopie électronique à balayage (voir Figure III.1). Dans l'image MEB (A), le carbone graphite apparaît sous forme de feuillets de graphite dispersés de taille moyenne inférieure à 10 μm . L'image MEB des particules ZnO synthétisées par la méthode hydrothermale (Figure III.1-B) permet de mettre en évidence des agglomérats de petits grains de forme hexagonale, dont la taille varie de quelques centaines de nanomètres au micromètre.

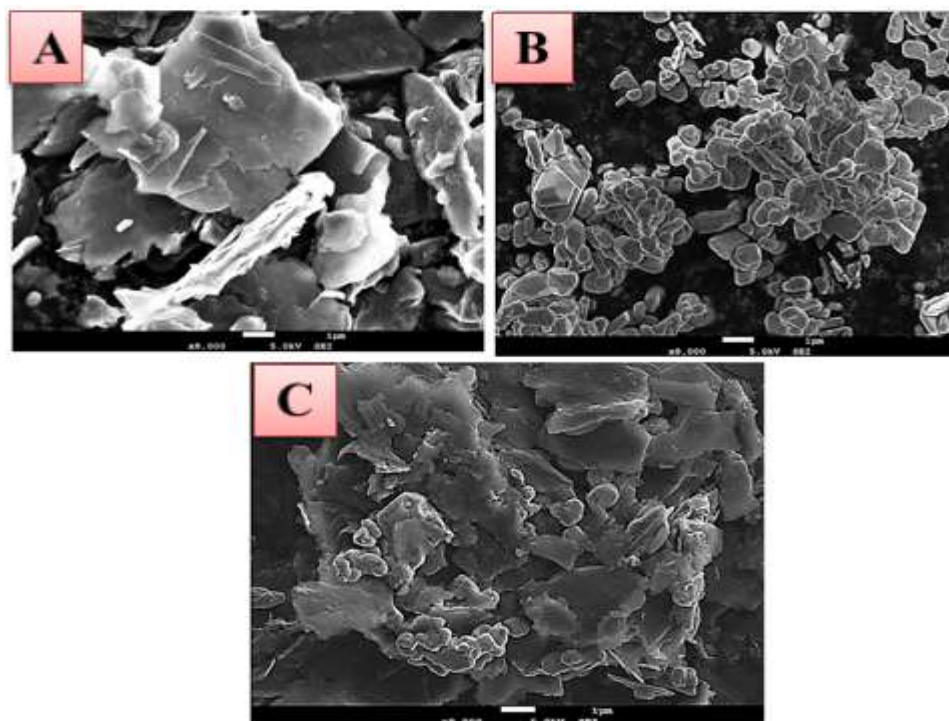


Figure III-1 : Images MEB de CG utilisé pour la préparation des EPC (A), des nanoparticules de ZnO synthétisées (B) et le mélange des composants (CG-ZnO)-PC (C), obtenues à un grossissement de $\times 8000$.

Pour la composition de la pâte contenant le mélange (CG-ZnO)-PC, l'image MEB (C) montre clairement que la pâte est composée d'un mélange de CG et de nanoparticules ZnO étroitement liées assurant un contact électrique entre tous les composants de la matrice d'électrode. On peut également voir que ce mélange donne une surface très rugueuse et spongieuse qui pourrait fournir une grande zone de contact pour une interaction ultérieure avec le polluant analysé [59].

III.2.2. Caractérisation structurale des nanoparticules ZnO par la DRX

Pour évaluer les caractéristiques structurales de la poudre ZnO synthétisée, nous avons réalisé des mesures de diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu de l'échantillon ZnO synthétisé est illustré dans la Figure III.2. Des pics de diffraction ont été enregistrés à $2\theta=31,98^\circ$, $34,59^\circ$, $36,39^\circ$, $47,87^\circ$, $56,56^\circ$, $62,95^\circ$, $68,03^\circ$, $69,18^\circ$, qui correspondent aux plans : (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) pour des balayages d'angles 2θ allant de 10° à 80° . L'échantillon de ZnO synthétisé a été comparé au diffractogramme de référence pour les principales phases solides prévues. D'après la littérature, ces pics sont très proches des valeurs théoriques, avec une caractéristique de la structure hexagonale (structure Wurtzite) du ZnO [60, 61].

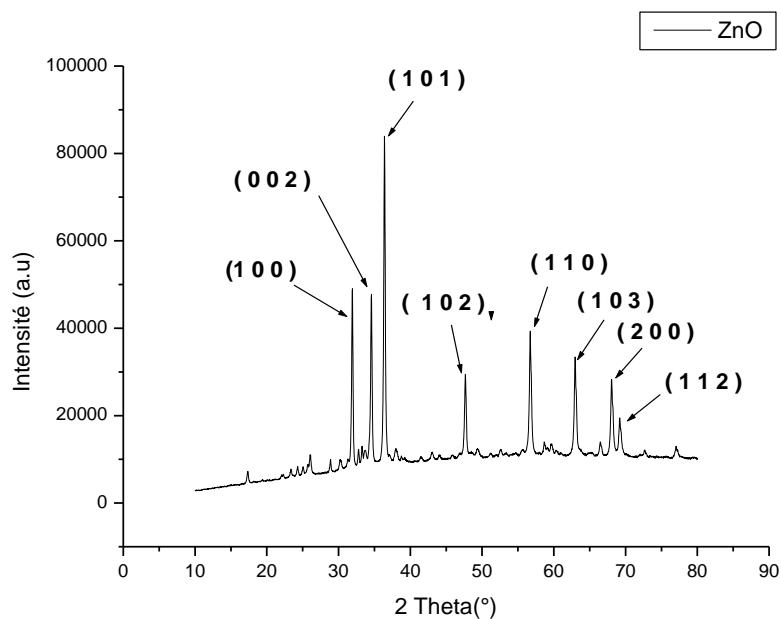


Figure III-2 : Diffractogramme des nanoparticules de ZnO

III.3. Étude électrochimique

III.3.1. Caractérisation des nanoparticules par impédance de (CG)- PC et (CG-ZnO) –PC

L'EIS représente une approche performante pour évaluer les modifications de surface de l'électrode pendant le processus de modification. Le processus de limitation du transfert d'électrons (R_{ct}) est représenté par une partie semi-circulaire à des fréquences plus élevées, tandis que la partie linéaire à des fréquences plus basses représente le processus de diffusion [62]. A cet effet, les électrodes : (GC)-EPC nue et (GC-ZnO)- EPC modifiée, ont été étudiées par voltammétrie cyclique (VC) et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) dans 10,0 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en présence de 0,1 M KCl comme électrolyte de support.

Le tracé des courbes de Nyquist obtenu par mesures EIS en utilisant un potentiel appliqué de 0,3 V, une amplitude de 2 mV et dans une plage de fréquences de 10 à 100 KHz sont illustrées dans la Figure III.3. Ces deux tracés montrent un faible demi-cercle avec une partie linéaire indiquant un processus de diffusion. Les valeurs de résistance au transfert de charge (R_{ct}) de l' (CG-)-EPC et de l' (CG-ZnO)-CPE obtenus à partir du circuit Randles étaient respectivement de 177,9 Ω et 110,7 Ω , indiquant que la nanostructuration ultérieure avec des nanoparticules de ZnO réduit la valeur R_{ct} et amélioré la cinétique de transfert de charge à l'interface électrode-solution.

Selon les voltammogrammes obtenus par VC (Figure III.4), l'intensité de courant de (GC-ZnO)-EPC est supérieure à celle de (GC)-CPE, en raison de l'augmentation de la surface due à la présence des nanoparticules de ZnO dans l'EPC. Afin de déterminer la surface électroactive de l'électrode nue et modifiée, la surface électrochimique effective de l'(GC)- EPC et de l'(GC-ZnO)-EPC ont été calculées à partir de l'équation de Randles-Sevcik :

$$I_p = (2,69 \times 10^5) \times n^{\frac{3}{2}} \times S \times D^{\frac{1}{2}} \times v^{\frac{1}{2}} \times C \quad \text{EqIII.1}$$

Où I_p fait référence au courant anodique, n est le nombre de transferts d'électrons ($n = 1$), D est le coefficient de diffusion ($6,70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [63], C est la concentration de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ dans la solution (10 mmol L^{-1}), v est la vitesse de balayage ($0,05 \text{ Vs}^{-1}$) et S (cm^2) est la surface effective estimée pour les électrodes. À partir des résultats présentés

sur la Figure III.4, la valeur de la surface active de l'électrode s'est avérée être de $2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ et de $3,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ pour respectivement l'(GC)-EPC et l'(GC- ZnO)-EPC, cela montre qu'on a obtenu une amélioration de la surface de l'électrode après modification et nanostructuration de la matrice d'électrode.

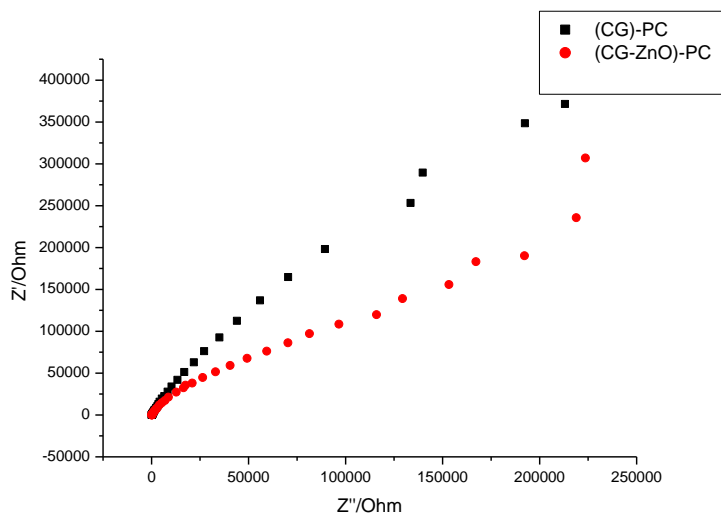


Figure III-3 : Tracés de Nyquist de différentes électrodes pour l'électrode en pâte de carbone non modifiée (GC)-EPC et modifiée (GC-ZnO)-EPC dans une solution de KCl 0,1 M contenant 10 mmol/L de $Fe[(CN)_6]^{3- / 4-}$.

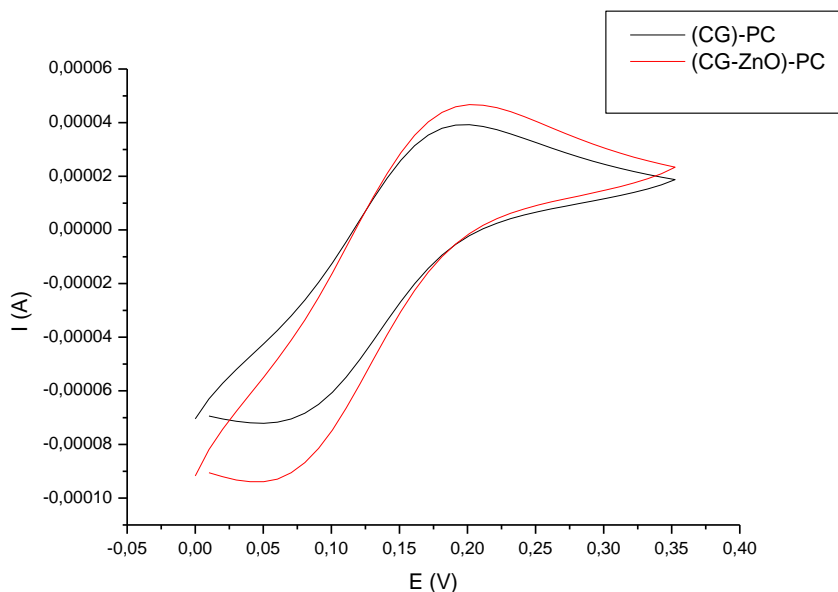


Figure III-4 : VC de différentes électrodes pour l'électrode en pâte de carbone non modifiée (GC)-EPC et modifiée (GC-ZnO)-EPC dans une solution de KCl 0,1mol/L contenant 10 mmol/L de $Fe[(CN)_6]^{3- / 4-}$.

III.3.2. Effet de la composition de la pâte sur la réponse

Afin d'améliorer la composition de la matrice d'électrode, plusieurs compositions de masse (% en poids) ont été préparées et expérimentées : (i) poudre de carbone graphite (80%) et l'huile de paraffine (20%) CG-CP, (ii) poudre de carbone graphite (60%), MWCNT (20%) et l'huile de paraffine (20%) (CG-MWCNT) -CP, (iii) poudre de carbone graphite (60%), ZnO (20%) et l'huile de paraffine (20%) (CG-ZnO) -CP. Ces différentes pâtes ont été utilisées pour remplir la cavité de l'électrode de travail. Le comportement électrochimique du PAR sur les différentes EPC a été étudié par la VC, en présence du PAR à 10^{-4} M dans une solution de tampon phosphate (PBS) à 1 M (pH=7) à une vitesse de balayage de 50 mV/s de 0 V à 0,7 V par rapport à Ag/AgCl. La Figure III.5 illustre les voltammogrammes comparatifs des trois compositions obtenues dans les mêmes conditions expérimentales. En comparant la réponse obtenue avec l'électrode classique à pâte de carbone nue (CG)-EPC et celle obtenue avec l'électrode à pâte de carbone modifiée par les MWCNT (GC-MWCNT)-EPC et ZnO (GC-ZnO)-EPC, on constate que la composition contenant les nanoparticules ZnO a obtenu l'intensité de courant du pic d'oxydation la plus élevée.

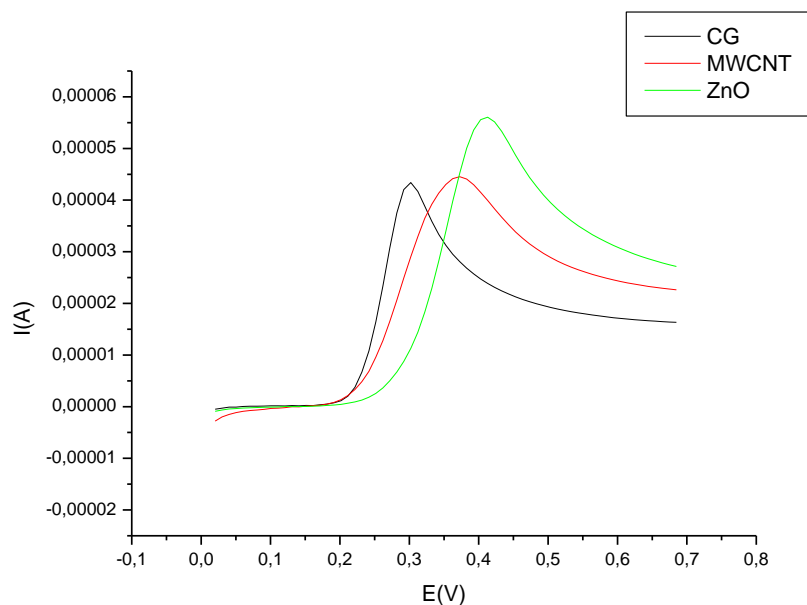


Figure III-5 : Voltammogrammes obtenus en utilisant le (CG)-EPC (CG-ZnO)-EPC et (CG-MWCNT)-EPC dans 1M de PBS contenant 10^{-4} M de PAR avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Les résultats de la Figure III.6, nous indiquent clairement que la meilleure intensité de courant de pic d'oxydation (I_p) du PAR est celle obtenue avec l'(CG-ZnO) –EPC. Ces résultats non seulement nous indiquent que les nanoparticules de ZnO améliorent le signal électrochimique de l'oxydation du PAR mais aussi qu'il dépasse celui des MWCNT connus par leur effet catalytique remarquable. En effet, les nanoparticules de ZnO possèdent une bonne stabilité chimique et un moindre coût, c'est pourquoi nous avons choisi cette composition pour le reste des expériences.

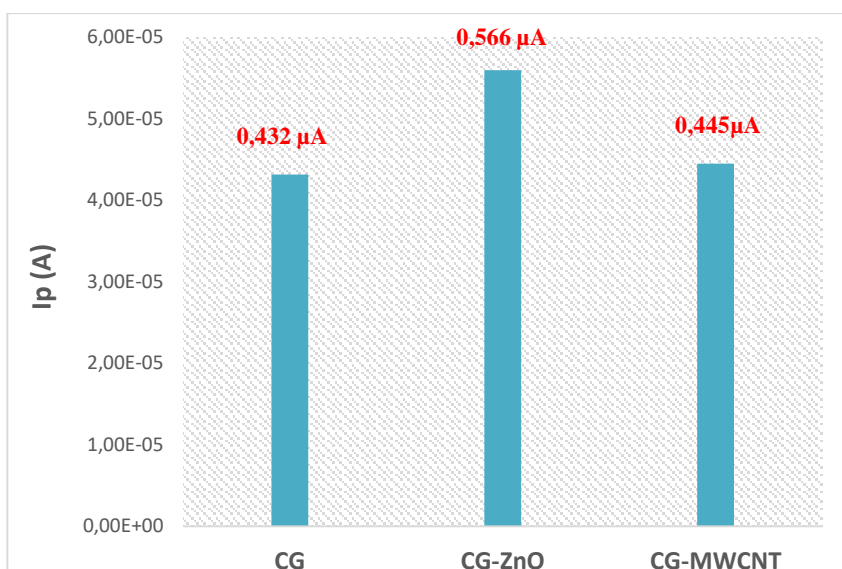


Figure III-6 : Histogramme des différences pates (CG)-EPC (CG-ZnO)-EPC et (CGA-MWCNT)-EPC dans 1M de PBS contenant 10^{-4} M de PAR avec une vitesse de balayage de 50 mV/s de 0 à 0,7V

III.3.3. Effet du pourcentage de ZnO

Dans le but d'améliorer la composition de la pâte (iii) choisie, soit (CG-ZnO) –EPC, nous avons fait varier le pourcentage des nanoparticules ZnO dans la PC modifiée. Pour cela, trois pâtes de carbone (PC) contenant 10, 20 et 30 % ont été préparées : (i) carbone graphite (70%), nanoparticules de ZnO (10%) et l'huile de paraffine (20%) ; (ii) carbone graphite (60%), nanoparticules de ZnO (20%) et l'huile de paraffine (20%) ; (iii) carbone graphite (50%), nanoparticules de ZnO (30%) et l'huile de paraffine (20%). Les voltammogrammes ont été enregistrés dans PBS 1 M (pH = 7) en présence de 10^{-4} mol L⁻¹ de PAR, dans la gamme de potentiel de 0 à 0,7 V par rapport à Ag/AgCl et un balayage de 50 mV/s (Figure III.7). À partir de ces résultats, on remarque que lorsqu'on passe de 10% (ZnO) à 20% (ZnO) l'intensité du courant du pic d'oxydation augmente de 0,419 à 0,570 µA (Figure III.8), puis elle diminue quand on atteint les 30% de ZnO. Ainsi, pour ce capteur, nous avons opté pour une composition de pâte contenant 20% de ZnO.

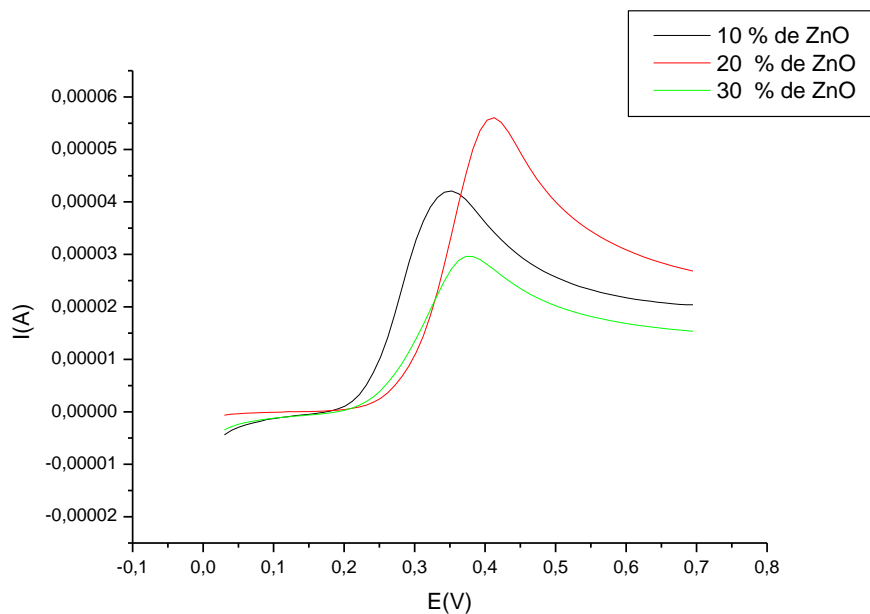


Figure III-7 : Les voltammogrammes de la variation des différents pourcentages de ZnO obtenus dans 1M de PBS contenant $10^{-4}M$ de PAR avec une vitesse de balayage de 50mV/s de 0 à 0,7V.

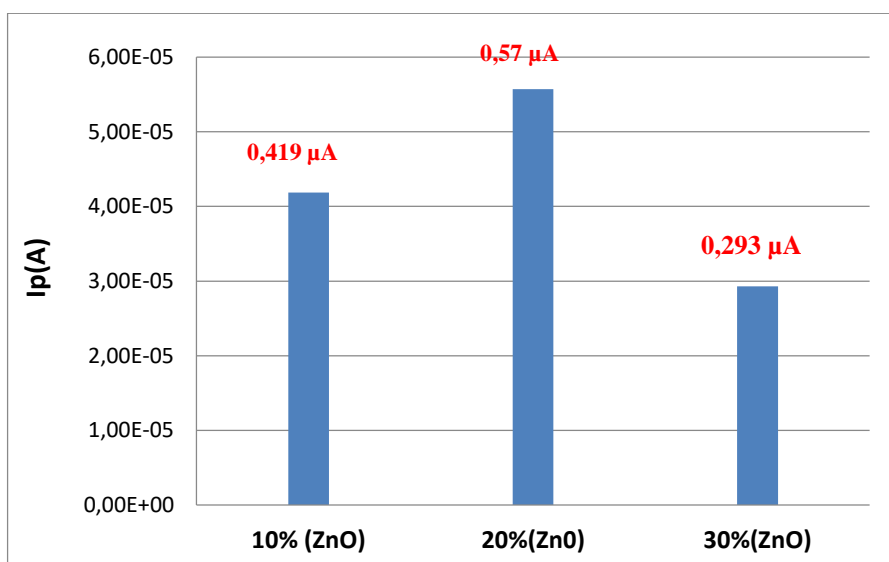


Figure III-8 : Histogramme illustre l'influence du pourcentage de ZnO sur la réponse du capteur, les teste voltammétrique ont été réalisés dans 1M de PBS contenant $10^{-4}M$ de PAR avec une vitesse de balayage de 50mV/s de 0 à 0,7V.

III.3.4. Effets du pH

L'influence du pH sur l'oxydation du PAR avec l' (CG-ZnO) –EPC a été étudiée par la VC dans la gamme de pH de 5,8 à 8. Les paramètres de fonctionnement incluent un électrolyte de support constitué d'une solution tampon phosphate (PBS) 1 M avec 10^{-4} M de PAR à une vitesse de balayage de 50 mV/s et un potentiel étudié de 0,0 à 0,7 V/Ag/AgCl. Les voltammogrammes enregistrés à différents pH et le tracé de I_{pA} en fonction du pH sont présentés respectivement sur la figure III.9 et la figure III.10. Comme illustré dans la Figure III.9, le pH a un impact direct sur l'intensité du signal voltampérométrique de PAR. Il est évident d'après ces résultats que l'intensité du pic anodique augmente et atteint un maximum à pH = 7, puis elle diminue à pH = 8, ce qui signifie qu'une augmentation supplémentaire du pH entraîne une diminution de l'intensité maximale du courant d'oxydation (Figure III.10). Ainsi, le pH optimal a été sélectionné à pH=7 pour le reste des expériences.

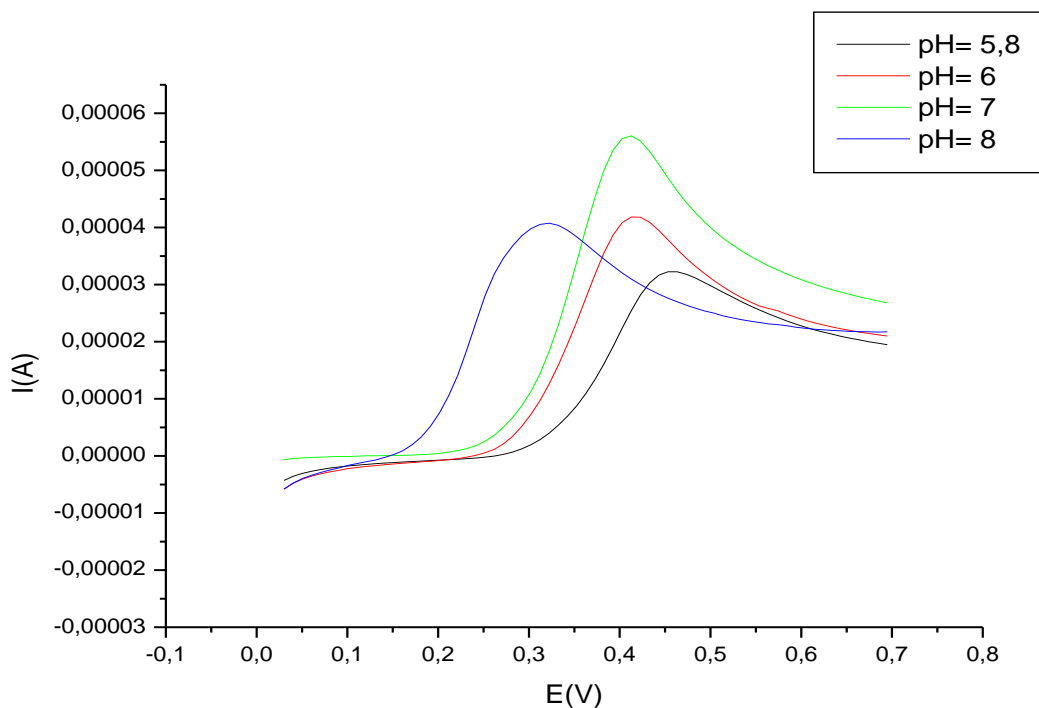


Figure III-9 : Différents voltammogrammes sur l'influence de pH sur la réponse dans IM de PBS contenant 10^{-4} M de PAR avec une vitesse de balayage de 50mV/s de 0 à 0,7 V.

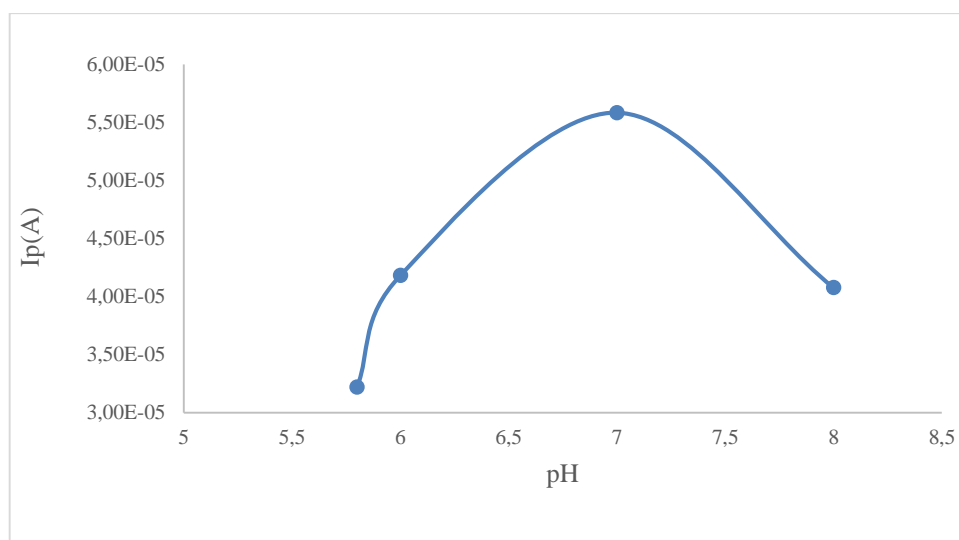


Figure III-10 : La variation de l'intensité du courant pic anodique I_{p_a} en fonction du pH.

La Figure III.11 nous montre que les valeurs des pics de l'oxydation du PAR se déplacent vers des valeurs plus négatives lorsque le pH du milieu augmente. Cela démontre que le proton est impliqué dans la réaction d'oxydation du PAR. Effectivement, le potentiel anodique de pic (E_{pa}) pour l'oxydation du PAR à l'(CG-ZnO)-EPC a démontré une corrélation presque linéaire en fonction du pH de la solution tampon, comme le montre l'équation suivante :

$$E_{pa} = -0,0514 \text{ pH} + 0,7461 \text{ avec } R^2 = 0,8481$$

EqIII.2

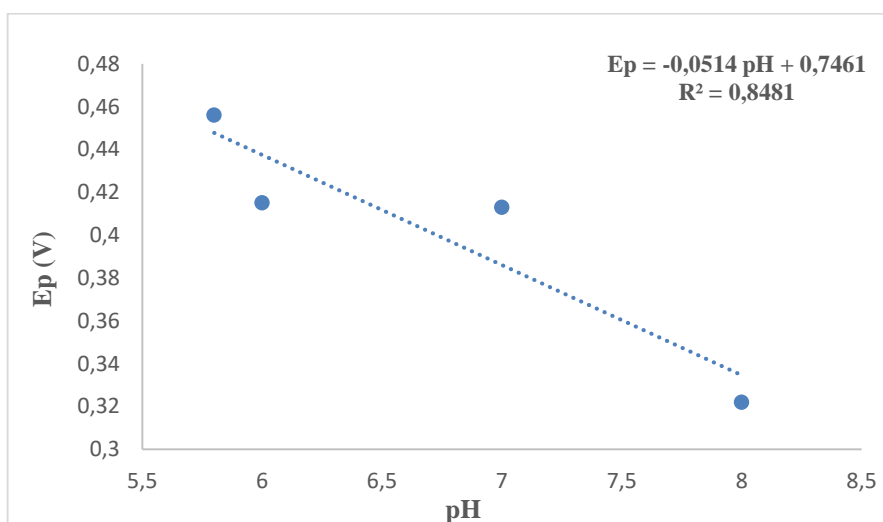


Figure III-11 : La variation du E_{p_a} en fonction du pH.

La valeur de la pente est de 0,0514 V/pH, ce qui est proche de la valeur standard de l'équation de Nernst (0,059 V/pH), confirmant que le même nombre d'électrons et de protons sont impliqués dans la réaction d'oxydation du PAR [64]. La Figure III.12, illustre le mécanisme réactionnel de l'électro-oxydation du PAR [65] :

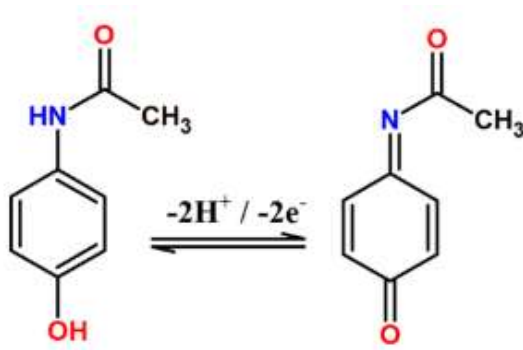


Figure III-12 : Schéma du mécanisme réactionnel de l'électro-oxydation du PAR.

III.3.5. Effets de la vitesse de balayage

Afin d'obtenir des informations sur le processus d'oxydation du PAR sur l'électrode (CG-ZnO) –EPC, la réponse électrochimique a été étudiée pour différentes vitesses de balayage 20 -90 mV/s. Les voltammogrammes ont été enregistrés dans PBS 1 M (pH = 7,4), en présence de 10^{-4} M du PAR et dans la gamme de potentiel de 0,0 à 0,7 V/Ag/AgCl (Figure III.13).

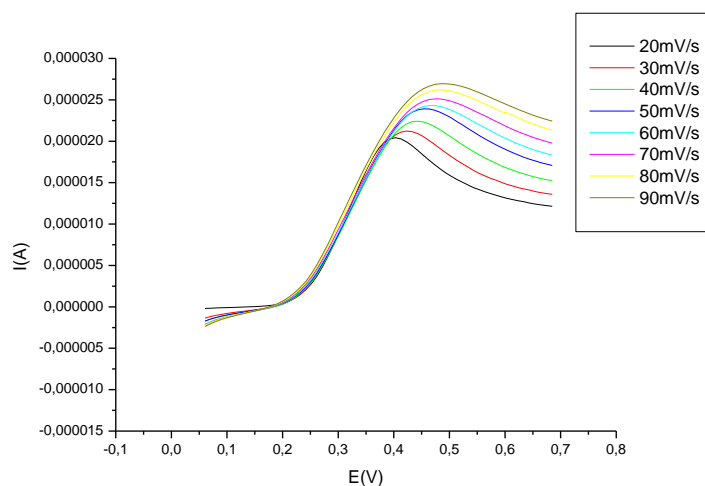


Figure III-13 : Voltammogrammes cycliques de 10^{-4} M PAR à différentes valeurs de vitesses de balayage de 20 à 90 mV/s.

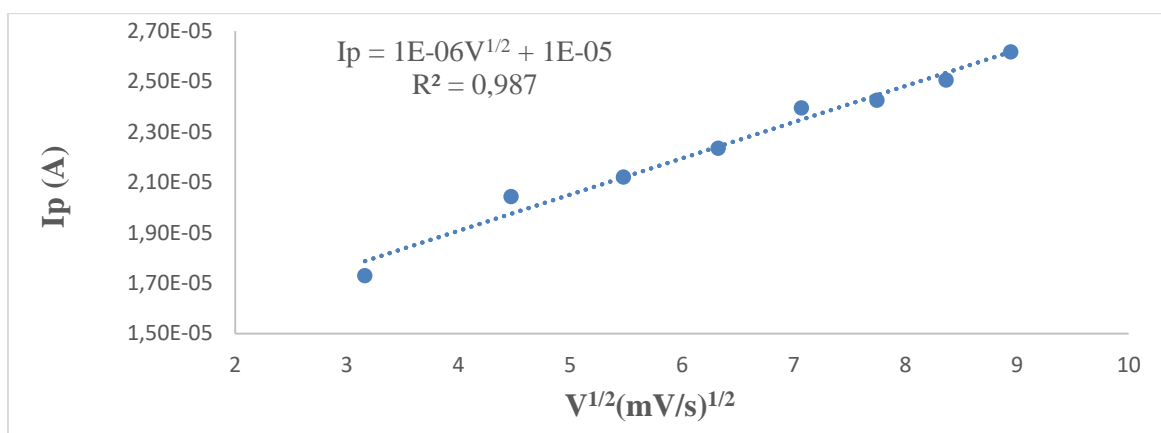


Figure III-14 : Variation du I_p (A) en fonction de $V^{1/2}$ (mV/s)^{1/2}.

La Figure III.13 révèle que les courants d'oxydation sont plus élevés lorsque la vitesse de balayage v augmente. La représentation graphique des courants des pics anodiques en fonction de $v^{1/2}$ (Figure III.14) représente une droite de coefficient de corrélation ($R^2 = 0,987$). L'existence de cette linéarité indique clairement que la réaction électrochimique du PAR sur la (CG-ZnO)-EPC est contrôlée par la diffusion [66].

III.3.6. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été tracée dans les conditions optimales précédemment déterminées : solution PBS 1 M (pH = 7) comme électrolyte de support, une plage de potentiel de 0,0 à 0,7 V/Ag/AgCl, une vitesse de balayage de 50 mV/s. Des voltammogrammes ont été enregistrés avec (GC-ZnO) -EPC en faisant varier les concentrations du PAR dans la cellule. D'après les voltammogrammes enregistrés (Figure III.15 et Figure III.17) on remarque que l'intensité des pics anodiques augmente avec l'augmentation de la concentration. Le tracé de $I_{pa} = f(C)$ dans la gamme des concentrations 10^{-8} à 10^{-6} mol L⁻¹ (Figure III.16) présente deux parties linéaires distinctes entre 10^{-8} à 10^{-7} mol L⁻¹ et de 10^{-7} à 10^{-6} mol L⁻¹ avec respectivement les équations de régression suivantes :

$$I_p = 4,0575C + 1,0 \times 10^{-6} \quad (R^2 = 0,9665) \quad \text{EqIII.3}$$

$$I_p = 0,7485C + 1,0 \times 10^{-6} \quad (R^2 = 0,9922) \quad \text{EqIII.4}$$

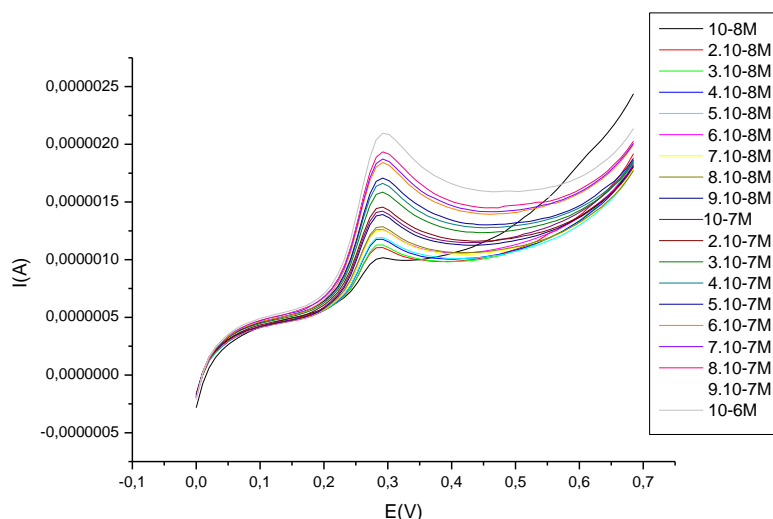


Figure III-15 : Voltammogrammes obtenus pour différentes concentrations de PAR (10^{-8} à 10^{-6} mol.L⁻¹).

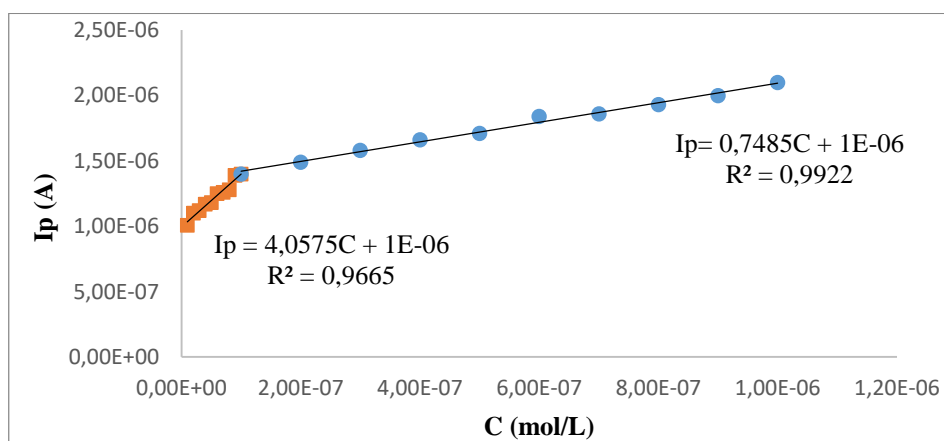


Figure III-16 : Le tracé de $I_{pa} = f(C)$ dans la gamme des concentrations de PAR qui varie de 10^{-8} à 10^{-6} mol.L⁻¹

De même, pour les concentrations les plus élevées de 10^{-6} à 10^{-4} mol L⁻¹ (Figure III.18) on a obtenu deux sections linéaires, allant de 10^{-6} à 10^{-5} mol L⁻¹ et de 10^{-5} à 10^{-4} mol L⁻¹, avec respectivement les équations de régression suivantes :

$$I_p = 0,2677 C + 8,0 \times 10^{-7} \quad (R^2 = 0,9782) \quad \text{EqIII.5}$$

$$I_p = 0,0305 C + 3,0 \times 10^{-6} \quad (R^2 = 0,9715) \quad \text{EqIII.6}$$

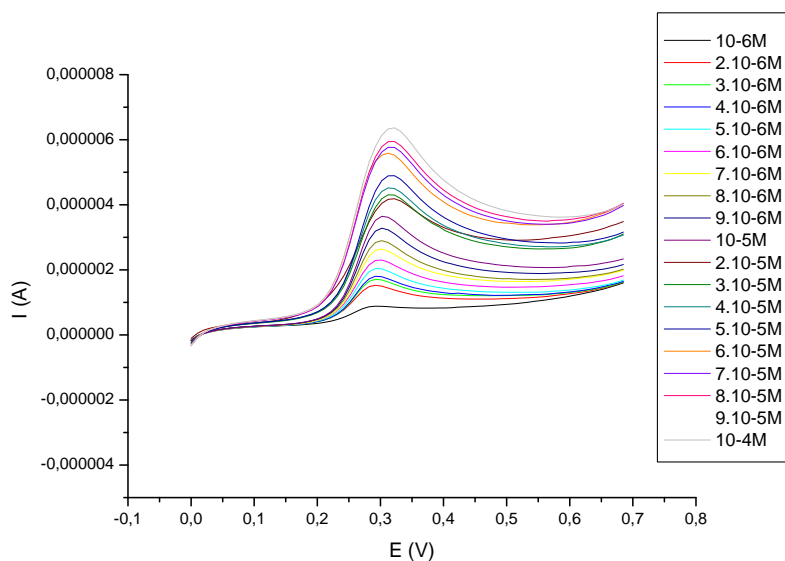


Figure III-17 : Voltammogrammes obtenus pour différentes concentrations de 10^{-6} à 10^{-4} mol L^{-1} .

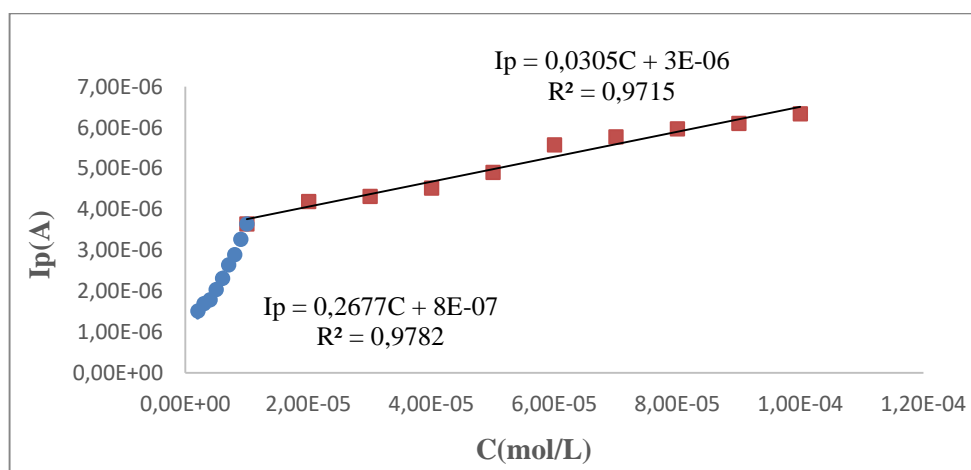


Figure III-18 : Le tracé d' $I_{pa} = f(C)$, dans la gamme des concentrations de PAR qui varie de 10^{-6} à 10^{-4} mol. L^{-1}

La meilleure sensibilité a été obtenue pour les plus faibles valeurs concentrations (pente de $4,0575 \text{ A} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$). C'est cette droite qui est considérée pour déterminer la LOD et la LOQ à l'aide des relations définies dans le chapitre I ($\text{LOD} = 3S / m$ et $\text{LOQ} = 10S / m$). La LOD et la LOQ calculées sont respectivement de $4,626 \text{ nmol } L^{-1}$ et $15,42 \text{ nmol } L^{-1}$.

III.3.7. Répétabilité et reproductibilité

Des études de reproductibilité et de répétabilité ont été menées et évaluées afin d'estimer l'exactitude de la méthode proposée pour la détection du PAR. La répétabilité a été étudiée avec quatre différentes concentrations du PAR ($1, 5, 10$ et $50 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$). En revanche, la reproductibilité a été étudiée pour une seule concentration du PAR de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Les voltammogrammes ont été enregistrés sur (CG-ZnO) –EPC dans des conditions opératoires optimales (tampon phosphate 1 M (pH = 7), une vitesse de balayage de 50 mV/s, et potentiel exploré de 0,0 à 0,7 V/Ag/AgCl). La précision des deux paramètres a été calculée en fonction du coefficient de variation (RSD) sur une gamme d'essais de trois répliques ($n = 3$) en utilisant la formule suivante [67]:

$$\text{RSD (\%)} = (\text{Ecart-type} / \text{moyenne}) * 100 \quad \text{EqIII.7}$$

Les résultats obtenus à partir des courants de pic d'oxydation mesurés sont rassemblés dans le tableau III.1. Pour les différentes concentrations, les écarts types relatifs (RSD) calculés ne dépassent pas 3,39 % pour la répétabilité et 2,57 % pour la reproductibilité. Ces faibles valeurs RSD montrent que l' (CG-ZnO) –CPE présente une bonne répétabilité et reproductibilité, indiquant aussi que le remplissage de la cavité par la pâte de carbone (CG-ZnO) est très reproductible.

Tableau III-1: Étude de répétabilité et de reproductibilité du (GC-ZnO)-EPC pour différentes concentrations du PAR dans du tampon phosphate 1 M (pH = 7,4), $V = 50 \text{ mV/s}$ de 0,0 à 0,7 V.

| Concentration du PAR (mol L^{-1}) | Répétabilité RSD en % | Reproductibilité RSD en % |
|--|-----------------------|---------------------------|
| 10^{-8} | 1,56 | - |
| 5×10^{-8} | 3,07 | - |
| 10^{-7} | 3,39 | - |
| 5×10^{-7} | 1,91 | - |
| 10^{-6} | - | 2,57 |

III.4. Comparaison avec les travaux ultérieurs

Le Tableau III.2 résume les performances analytiques de différents types d'électrodes modifiées pour la détection du PAR, rapportées dans la littérature. Ainsi, il semble que le capteur développé se situe nettement au-dessus de ceux rapportés en ce qui concerne ses performances analytiques, notamment sa large gamme de linéarité et sa limite de détection très basse ($0,00463 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Tableau III-2: Comparaison de différentes électrodes modifiées rapportées pour la détection électrochimique du PAR.

| Électrodes modifiées | Plage de linéarité (mol/L) | Limite de détection (mol/L) | Références |
|--|---|------------------------------|----------------------|
| (nCB/CME) ¹ | 5×10^{-10} à 10^{-6} | $1,4 \times 10^{-10}$ | [44] |
| (C ₆₀ /GCE) ² | 5×10^{-6} à $1,5 \times 10^{-3}$ | $5,0 \times 10^{-6}$ | [68] |
| (Mn ^{1-x} Zn ^x Fe ^{2-y} Cu ^y O ₄ /rGO/GCE) ³ | 5×10^{-6} à 2×10^{-4} | 4×10^{-8} | [69] |
| (SCB-biochar) ⁴ | 5×10^{-6} à $9,5 \times 10^{-4}$ | $2,5 \times 10^{-6}$ | [70] |
| (CFP-1000) ⁵ | 5×10^{-7} à 10^{-4} | $5,0 \times 10^{-8}$ | [71] |
| (CPE-SS) ⁶ | 8×10^{-5} à 10^{-3} | $5,54 \times 10^{-6}$ | [72] |
| (CG-ZnO)-EPC | 10^{-8} à 10^{-4} | $4,63 \times 10^{-9}$ | notre travail |

Microélectrode à cavité modifiée avec des nanoparticules de noir de carbone (nCB/CME), 2/ Electrode en carbone vitreux modifié en C60 (C60/GCE), 3/ Electrode de carbone vitreux modifié par ferrite de manganèse dopée au cuivre et au zinc/oxyde de graphène réduit (Mn^{1-x} Zn^x Fe^{2-y} Cu^y O₄/rGO/GCE), 4/ Electrode à base de biocharbon activé par la bagasse de canne à sucre (SCB-biochar), 5/ Electrode à basse d méthane (CFP-1000), 6/ Electrode en pâte de carbone (CPE) modifiée par des déchets de coquilles de crevettes (SSW) (CPE-SS).

III.5. Conclusion

Un nouveau capteur (CG-ZnO) -EPC a été conçu pour la détection du PAR dans les conditions optimales, c'est-à-dire une solution PBS à 1 M (pH=7), une gamme de potentiel de 0,0V à 0,7 V par rapport à Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. En effet, en utilisant la méthode VC, on a pu évaluer l'influence de la composition de la pâte, la variation de pH de la solution électrolyte et l'effet de la vitesse de balayage du potentiel. L'étude de la vitesse de balayage nous montre que cette réaction est contrôlée par le processus de diffusion. Ce capteur est caractérisé par une large gamme de concentration de 10^{-8} jusqu'à 10^{-4} M, une limite de détection de $4,62636 \times 10^{-9}$ mol/L et des RSD qui ne dépassent pas 3,39 % pour la répétabilité et la reproductibilité. Ces résultats montrent clairement que le capteur développé (CG-ZnO) -EPC offre une option intéressante pour détecter le PAR à un prix abordable.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif principal de cette étude est de créer un capteur électrochimique sensible et performant pour détecter un produit pharmaceutique. Ce nouveau capteur vise à diminuer les seuils de détection, les dépenses de production, la taille de dispositif employé. Ainsi, l'électrode à pâte de carbone a été modifiée et nanostructurée à l'aide des nanomatériaux d'oxydes de zinc synthétisés (ZnO), puis utilisée pour créer un capteur spécialement conçu pour détecter le paracétamol (PAR). Effectivement, cette substance a été sélectionnée en raison de son utilisation intensive, de ses effets néfastes sur la santé humaine et animale, ainsi que de sa grande persistance dans l'environnement.

Les mesures électrochimiques ont été faites en utilisant la technique voltammétrie cyclique (VC) à l'aide d'une électrode classique à pâte de carbone modifiée avec des nanoparticules de ZnO (CG-ZnO)-EPC. En effet, nous avons déterminé les conditions idéales pour le bon fonctionnement de notre capteur, à savoir l'influence de la composition de la matrice d'électrode, du pH de la solution tampon phosphate (PBS) 0,1M et de la vitesse de balayage. Les conclusions que nous avons obtenues indiquent que :

La composition de la pâte utilisée joue un rôle crucial dans la formation de la surface sensible de l'électrode. Contrairement à la pâte de carbone graphite nu (CG)-CP, on a observé des pics d'oxydation avec des courants améliorés avec la pâte modifiée et nanostructurée à l'aide d'un nanomatériau de ZnO. De cette manière, la nanostructuration et les multiples caractéristiques du ZnO offrent une accessibilité accrue à la surface pour le micropolluant étudié. En outre, l'analyse de l'impact du taux de ZnO présent dans la pâte de carbone a mis en évidence que l'utilisation d'une teneur massique en ZnO de 20% améliore plus la sensibilité de notre capteur vis-à-vis du PAR.

En ce qui concerne le pH du milieu, divers pH ont été évalués dans la plage de 5,8-8. Selon notre expérience, il a été observé qu'un changement de pH de 5,8 à 7 entraîne une augmentation du courant de pic d'oxydation du PAR, tandis que le passage d'un pH de 7 à 8 entraîne sa diminution. Pour le PAR, le milieu idéal a été obtenu à pH=7.

Une étude a été menée sur l'effet de la vitesse de balayage sur l'oxydation du PAR révélant un déplacement positif du potentiel du pic avec l'augmentation de la vitesse de balayage de 20 à 90 mV/s, aussi on a observé une augmentation linéaire d' I_{pa} du PAR avec la racine carrée des vitesses de balayage ($v^{1/2}$), ce qui démontre que le processus d'électrodes

Conclusion Générale

est contrôlé par le processus de diffusion. Une vitesse de 50 mV/s nous donne la possibilité d'observer des pics d'oxydation du PAR intenses et clairement définis.

L'évolution des pics d'oxydation du PAR est directement proportionnelle à leurs concentrations. Ainsi, le courant varie de manière linéaire avec la concentration du PAR dans l'intervalle allant de 10^{-8} à 10^{-4} M avec une limite de détection d'environ 4,626 nM. Ces résultats indiquent que l'électrode (CG-ZnO)-EPC est capable de détecter le PAR dans une large plage et à des niveaux de concentrations très faibles.

Ce capteur suggéré se distingue par sa sensibilité, sa répétabilité, sa grande reproductibilité, sa facilité de préparation et son coût abordable. L' (CG-ZnO)-EPC s'est révélée être un candidat prometteur pour la détection du PAR dans l'eau.

Afin de confirmer la méthode développée, il serait pertinent d'utiliser l'(CG-ZnO)-EPC pour évaluer électrochimiquement le PAR dans des échantillons réels tels que l'eau de rivière, l'urine.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Elisa Leyva Edgar, Moctezuma Kim, et al. Une revue des procédés chimiques d'oxydation avancés pour les produits pharmaceutiques avec le paracétamol comme composé modèle. Conditions de réaction, intermédiaires et mécanisme total. *Chimie Organique Actuelle*, 2018, vol. 22, p. 2-17.
- [2] Rzymiski Piotr, Drewek Agnieszka, et Klimaszyk Piotr. Pharmaceutical pollution of aquatic environment: An emerging and enormous challenge. *Limnological review*, 2017, vol. 17, p. 97-107.
- [3] Islam Md Aminul, Nazal Mazen K., Sajid Muhammad, et al. Élimination par adsorption du paracétamol des milieux aqueux : un examen complet des matériaux adsorbants, des mécanismes d'adsorption, des progrès récents et des perspectives d'avenir. *Journal des liquides moléculaires*, 2024, vol 396, p. 123976.
- [4] Lochab Amit, Baxi Shalini, Tiwari Purnima, et al. Electrochemical sensors for the determination of antipyretic and antibiotic drugs in environmental and biological samples. *Microchemical Journal*, 2024, vol 299, p. 109923.
- [5] Ghaedi Hamed, Afkhanmi Abbas, Madrakian Tayyebbeh, et al. Construction of novel sensitive electrochemical sensor for electro-oxidation and determination of citalopram based on zinc oxide nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, vol. 59, p. 847-854.
- [6] Shetti Nagaraj P., Malode Shweta J., Ilager Davalasab, et al. A novel electrochemical sensor for detection of molinate using ZnO nanoparticles loaded carbon electrode. *Electroanalysis*, 2019, vol. 31, p. 1040-1049.
- [7] Costanzo Alessia. Capteurs électrochimiques non enzymatiques à base de ferrite nanostructurés pour la détection de médicaments. Mémoire de Master. École Polytechnique de Turin, 2024, p.79.
- [8] Mathieu-Scheers Emilie. Développement de capteur électrochimique pour la détection de micropolluants prioritaires. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, 2018, p.225.

Références bibliographiques

- [9] Shetti Nagaraj P., Bukkitgar Shikandar D., Reddy Kakarla R., et al. Électrodes nanostructurées à base de ZnO pour capteurs électrochimiques et biocapteurs dans les applications biomédicales. *Biocapteurs et bioélectronique*, 2019, vol. 141, p. 111417.
- [10] Fabry Pierre. Concepts de base sur les capteurs électrochimiques. *L'actualité chimique*, 2004, vol 96, p. 280-281
- [11] Tran-thi Thu-Hoa, Paolacci Hélène, Dagnelie Romain, et al. Des capteurs chimiques à transduction optique pour mesurer la pollution de l'air intérieur. *Photoniques*, 2010, vol 50, p. 48-51.
- [12] Julien Pezard. Synthèse D'électrodes Carbonées pour la Détection Electrochimique et Insertion dans un Système Microfluidique. Thèse de Doctorat. Ecole Centrale De Lyon, 2015, p.276.
- [13] Stetter Joseph R. et LI Jing. Examen des capteurs de gaz ampérométriques. *Examens chimiques*, 2008, vol. 108, p. 352-366.
- [14] Chahira Boukherouba. Elaboration et caractérisation d'un capteur électrochimique pour la détection du glucose. Thèse de doctorat, Université de 8 MAI 1945 Galma, 2023, p. 217.
- [15] Imen Hafaid. Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales, Thèse de doctorat. École doctorale Électronique, électrotechnique, automatique de Lyon, 2009, p. 198.
- [16] Amina Amlil. Contribution aux Développement de Capteurs Electrochimique pour la Détection de Molécules Organiques et Dépollution Bactériologique. Thèse de doctorat, Université de SULTAN MOULAY SLIMANE, 2019, p.164.
- [17] Siham Amra. Conception et optimisation de capteurs ampérométriques pour la détection de composés organiques ou minéraux. Thèse de doctorat, Université de A.Mira-Bejaia, 2021, p. 252.
- [18] Tajik Somayeh, Beitollahi Hadi, Nejad Fariba Garkani, et al. Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes. *RSC advances*, 2020, vol. 10, p. 21561-21581.

Références bibliographiques

- [19] Jasmin Jean-Philippe. *Élaboration de capteurs nanostructurés pour la détection de polluants métalliques à l'état de traces*. Thèse de doctorat. Université d'Evry-Val d'Essonne, 2015, p.280.
- [20] Parsaei Mozghan, Asadi Zahra, et Khodadost Saeid. *Un capteur électrochimique sensible pour la détermination rapide et sélective de l'ion nitrite dans des échantillons d'eau à l'aide d'une électrode en pâte de carbone modifiée avec un complexe de base de cobalt (II)Schiff nouvellement synthétisé et des nanosphères de magnétite*. *Capteurs et actionneurs B : Produits chimiques*, 2015, vol. 220, p. 1131-1138.
- [21] Raja Maallah. *Elaboration des électrodes à pâte de carbone modifiées par le phosphate naturel ou l'argile et bactéries pour l'oxydation du phénol*. Thèse de doctorat. Université Sultan Moulay Slimane, 2017, p.217.
- [22] Chmayssem Ayman et Didier Hauchard. *Détection directe d'ultra-traces d'alkylphénols dans l'eau à l'aide d'un capteur à microélectrode à cavité en pâte de carbone*. *Dessalement et traitement de l'eau*, 2017, vol 83 , p.321-326.
- [23] Da Silva Diana Maria et Da Cunha Areias, Madalena Carneiro. *Rutin as an electrochemical mediator in the determination of captopril using a graphite paste electrode*. *Electroanalysis*, 2020, vol. 32, p. 301-307.
- [24] Yin Perry T., Shah Shreyas, Chhowalla Manish, et al. *Conception, synthèse et caractérisation de matériaux hybrides graphène-nanoparticules pour des bioapplications*. *Examens chimiques*, 2015, vol. 115, p. 2483-2531.
- [25] Toumey Chris. *Plenty of room, plenty of history*. *Nature nanotechnology*, 2009, vol. 4, p. 783-784.
- [26] Karimi-Maleh Hassan, Beitollahi Hadi, Kumar Senthil P., et al. *Recent advances in carbon nanomaterials-based electrochemical sensors for food azo dyes detection*. *Food and Chemical Toxicology*, 2022, vol. 164, p. 112961.
- [27] Devu Sreelakshmi C., Chandana S., et al. *Recent progress in tannin and lignin blended metal oxides and metal sulfides as smart materials for electrochemical sensor applications*. *Analytical Sciences*, 2024, vol. 40, p. 981-996.

Références bibliographiques

- [28] Oliveira Thiago MBF et Morais Simone. New generation of electrochemical sensors based on multi-walled carbon nanotubes. *Applied Sciences*, 2018, vol. 8, p. 1925.
- [29] Britto PJ Santhanam KSV et Ajayan PM. Électrode en nanotubes de carbone pour l'oxydation de la dopamine. *Bioélectrochimie et Bioénergétique*, 1996, vol. 41, p. 121-125.
- [30] Kumar Sandeep, Sidhu HK, Paul Ashok K., et al. Biocapteurs basés sur des nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) issus de la bio-ingénierie et leurs applications. *Capteurs & Diagnostics*, 2023, vol. 2, p. 1390-1413.
- [31] Aqel Ahmad, Abou El-Nour Kholoud MM, Ammar Reda AA, et al. Nanotubes de carbone, partie science et technologie (I) structure, synthèse et caractérisation. *Journal arabe de chimie*, 2012, vol. 5, p. 1-23.
- [32] Farhan Mona K., Ismail Nahla S., Tamam Marwa H., et al. Exploitation des nanoparticules de ZnO comme modificateur pour les électrodes en pâte de carbone pour la détermination du difloxacin HCl. *Journal d'électrochimie à l'état solide*, 2024, vol. 28, p. 33-48.
- [33] Schweitzer Linda et Noblet James. Contamination et pollution de l'eau. Dans: *Chimie verte*. Elsevier, 2018. p. 261-290.
- [34] Kumar Reddy DH et Lee SM. Pollution de l'eau et technologies de traitement. *J Environ Anal Toxicol*, 2012, vol. 2, p. e103.
- [35] Ghanam Abdelghani. Elaboration de capteurs électrochimiques pour la détection des polluants émergents en phase aqueuse. Thèse de doctorat. Ecully. Ecole centrale de Lyon, 2022, p. 232.
- [36] Mitiku Abambagade Abera. Une revue sur la pollution de l'eau : causes, effets et méthodes de traitement. *Int J Pharm Sci Rev Res*, 2020, vol. 60, p. 94-101.
- [37] Quesada Heloise, Beatriz Baptista, Aline Takaoka Alves, Cusioli Luís Fernando, et al. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. *Chemosphere*, 2019, vol. 222, p. 766-780.
- [38] Kummerer Klaus. La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement en raison de leur utilisation par l'homme – connaissances actuelles et défis futurs. *Revue de gestion environnementale*, 2009, vol. 90, p. 2354-2366.

Références bibliographiques

- [39] Yuan Fang, Hu Chun, Hu Xuexiang, et al. Dégradation de produits pharmaceutiques sélectionnés en solution aqueuse avec UV et UV/H₂O₂. Recherche sur l'eau, 2009, vol. 43, p. 1766-1774.
- [40] Guettai Nadia, Kadmi Yassine, Puri Mehak, et al. Occurrence, analysis and removal processes of emerging pharmaceuticals from waters for the protection and preservation of a sustainable environment: a review. Journal of Cleaner Production, 2024, vol 466, p. 142654.
- [41] Jean-Claude Amirad et Claude Amirad-Triquet. Les biomarqueurs dans l'évaluation de l'état écologique des milieux aquatiques. Lavoisier, 2008, p. 375.
- [42] Kumar Yogendra, et all. Détermination du paracétamol dans les fluides biologiques à l'aide de capteurs électrochimiques avancés : une revue systématique. Actes de la conférence AIP éditions AIP, 2023, vol. 2721, p. 070034.
- [43] Medjdoub Aksas F., H Delci, et al. A short review on use, presence and ecotoxicology of paracetamol in the aquatic environment. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 2020, vol. 6, p. 2437-1114.
- [44] Taouri Lydia, Bourouina Mustapha, Bourouina Saliha, et al. Un nouveau microcapteur très sensible pour l'analyse des ultra-traces de paracétamol directement dans l'eau. Revue microchimique , 2022, vol. 178, p. 107380.
- [45] Lopez Zavala, Miguel Ángel et Jaber Lara, Camila Renee. Degradation of paracetamol and its oxidation products in surface water by electrochemical oxidation. Environmental engineering science, 2018, vol. 35, p. 1248-1254.
- [46] Hien Huynh Thi Thu, Duyen Nguyen Hoang My, ANH Nguyen Hoang, et al. A REVIEW OF PARACETAMOL: MECHANISM OF ACTION AND THE EFFECTS ON SPERMATOGENESIS. Tạp chí Y Dược học Cần Thơ, 2023, p. 106-120.
- [47] Li Junhua, Liu Jinlong, Tan Gongrong, et al. High-sensitivity paracetamol sensor based on Pd/graphene oxide nanocomposite as an enhanced electrochemical sensing platform. Biosensors and Bioelectronics, 2014, vol. 54, p. 468-475.

Références bibliographiques

- [48] Wang Xin, Xin Yu-Ying, Liu Yan, et al. Growth of Ni₅P₄/Ni₂P/C nanosheet arrays on ITO as dual-function electrochemical sensor for efficient Cu²⁺ and paracetamol detection. *Ceramics International*, 2024, vol 50, p. 18584-18593.
- [49] Oularbi Larbi. Étude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et ac-électrogravimétrie: application aux capteurs électrochimiques. Thèse de doctorat. Université Sorbonne, 2018, p. 234.
- [50] Yassine Hassan. Etude par la spectroscopie d'impédance et le bruit des propriétés électrochimiques de piles Lithium-ion. Thèse de doctorat. Université du Littoral Côte d'Opale, 2023, p.208.
- [51] Aglzim El Hassane. Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge : Evaluation de l'influence de l'humidité. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré Nancy1, 2009, p.171.
- [52] Saigaa Narimane. Etude de la résistance à la corrosion d'un acier au carbone par des extraits de plante et de leur effet biologique. Thèse de doctorat. Université Echahid Echeikh Larbi Tébessi, 2024, p.148.
- [53] Drouin Dominique. Contributions à l'avancement des techniques de caractérisation de semiconducteur au microscope électronique à balayage. Thèse de doctorat. Université de Sherbrooke, 1998, p.203.
- [54] Cassista Annie. Revue de littérature en vue de la mise à jour du guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai. 2015.
- [55] Céline Christophe. Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies Silicium et Polymères pour l'étude du stress oxydant. Application à la biochimie cutanée. Thèse de doctorat. Université de Paul Sabatier, Toulouse III, 2010, p.169.
- [56] Abed Sherif. Développement d'un capteur électrochimique pour la détection des nitrates dans les eaux naturelles. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier Toulouse III, 2022, p. 151.

Références bibliographiques

- [57] Ali Monaam Ben, Barka-Boualfel Fatiha, Sieber Brigitte, et al. Préparation et caractérisation de nanocomposites ZnO – SnO₂ dopés au Ni: application en photocatalyse. *Super-réseaux et microstructures*, 2016, vol. 91, p. 225-237.
- [58] Manasa G.Bhakta, Arvind K., Mekhalif Zineb, et al. 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. *Materials Science for Energy Technologies*, 2020, vol. 3, p. 174-182.
- [59] Santra Sampurna, Datta Deepshikha, Biswas Soheli, et al. Role of Silica, Carbon, and ZnO Nanomaterials in the Fabrication of Electrochemical Sensors for the Detection of Water Contaminants and Food Dye. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2024, p. 2400020.
- [60] Djouadi Djamel, Ali Aksas, et Azeddine Chelouche. Élaboration et caractérisation structurale et optique des nanocristallites toriques de ZnO . *Annales de chimie Science des Matériaux* , 2010, vol 35, p. 255-60.
- [61] Tashkhourian J., Hemmateenejad, Beigizadeh B., et al. Nanoparticules de ZnO et nanotubes de carbone à parois multiples, électrode en pâte de carbone modifiée pour la détermination du naproxène à l'aide de techniques électrochimiques. *Journal de chimie électroanalytique*, 2014, vol. 714, p. 103-108.
- [62] Keyvanfard Mohsen, Shakeri Razieh, Karimi-Maleh Hassan, et al. Capteur voltamétrique hautement sélectif et sensible basé sur une électrode en pâte de nanotubes de carbone multiparois modifiée pour la détermination simultanée de l'acide ascorbique, de l'acétaminophène et du tryptophane. *Science et génie des matériaux : C*, 2013, vol. 33, p. 811816.
- [63] Zouaoui Fares, Bourouina-Bacha Saliha, Bourouina Mustapha, et al. Electrochemical impedance spectroscopy determination of glyphosate using a molecularly imprinted chitosan. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, vol. 309, p. 127753.
- [64] Anuar Nadzirah Sofia Basirun, Wan Jeffrey, Ladan Magaji, et al. Fabrication of platinum nitrogen-doped graphene nanocomposite modified electrode for the electrochemical detection of acetaminophen. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 266, p. 375-383.

Références bibliographiques

- [65] Charithra Madikeri M., et Jamballi G. Manjunatha. Enhanced Voltammetric Detection of Paracetamol by Using Carbon Nanotube Modified Electrode as an Electrochemical Sensor. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2019, vol 10, p.29-40.
- [66] Amra Siham, Bourouina-Bacha Saliha, Bourouina Mustapha, et al. A micro-electrochemical sensor based on a nanostructured carbon paste electrode as an original tool for selective detection of ultra-traces of 17 α -ethinylestradiol in environmental water samples and in biologic fluids. *Microchemical Journal*, 2024, vol. 202, p. 110753.
- [67] Prasad MK., Snyderman NJ., et Verbeke J. M. Analytical error bars and RSD for neutron multiplicity counting. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2018, vol. 903, p. 25-31.
- [68] Goyal Rajendra N. et Singh Sudhanshu P. Voltammetric determination of paracetamol at C60-modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, p. 3008-3012.
- [69] Rahman Mehboob Ur et al. Utilisation d'oxyde de graphène réduit tel que synthétisé décoré de nanoparticules magnétiques dopées Mn $1-x$ Zn x Fe $2-y$ Cu y O 4 pour une détection électrochimique efficace du paracétamol. *Journal de la Société Electrochimique*, 2024, vol 171, p.037515.
- [70] Allende Scarlett, Liu Yang, et Jacob Mohan V. Détection électrochimique du paracétamol à base de biochar activé par la bagasse de canne à sucre. *Cultures et produits industriels*, 2024, vol. 211, p. 118241.
- [71] De Sa Bruna S., Stefano Jéssica S., E Silva Luiz Ricardo G., et al. Capteur électrochimique dérivé du méthane pour la détermination du paracétamol et du diquat. *Chimie et Physique des Matériaux*, 2024, vol. 315, p. 129025.
- [72] Achache Mohamed, Idrissi Ghizlane Elouilali, Seddik Nordin Ben et al. Innovative use of shrimp shell powder in carbon paste electrode for the electrochemical detection of dopamine and paracetamol: Valorization, characterization and application. *Microchemical Journal*, 2024, vol. 202, p. 110754.

Références bibliographiques

Résumé

L'objectif principal de cette étude est de développer un capteur électrochimique sensible pour la détection du paracétamol (PAR). Afin d'améliorer la sensibilité du capteur développé (CG-ZnO)-EPC, une électrode à pâte de carbone a été modifiée avec des nanoparticules d'oxydes de zinc (ZnO). La morphologie des nanoparticules de ZnO synthétisées a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB), par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et par la diffraction des rayons X (DRX). En effet, dans des conditions optimales, le capteur fabriqué révèle une réponse voltampérométrique rapide avec une sensibilité remarquable ; il présente une limite de détection très basse de $4,63 \text{ nmol.L}^{-1}$, une très large plage de concentration linéaire de 10^{-8} à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, une bonne répétabilité et reproductibilité ($\text{RSD \%} < 3,4$), une facilité de préparation, une portabilité facile et un faible coût. Le capteur proposé pourrait être appliqué avec succès pour la quantification du PAR dans des échantillons environnementaux et urinaires.

Mots clés : Capteur électrochimique ; Électrode à pâte de carbone ; voltampérométrie cyclique ; nanoparticules de ZnO; paracétamol.

Abstract

The main objective of this study was to develop a sensitive electrochemical sensor for the detection of paracetamol (PAR). In order to improve the sensitivity of the developed (CG-ZnO)-CPE sensor, a carbon paste electrode was modified with zinc oxide (ZnO) nanoparticles. The morphology of the synthesized ZnO nanoparticles was characterized by scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and X-ray diffraction (XRD). Indeed, under optimal conditions, the fabricated sensor reveals a rapid voltammetric response with remarkable sensitivity; it has a very low detection limit of 4.63 nmol.L^{-1} , a very wide linear concentration range from 10^{-8} to $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, good repeatability and reproducibility ($\text{RSD \%} < 3.4$), ease of preparation, easy portability, and low cost. The proposed sensor could be successfully applied for PAR quantification in environmental and urinary samples.

Key words: Electrochemical sensor; carbon paste electrode; cyclic voltammetry; ZnO nanoparticles; paracetamol.

المخلص

كان الهدف الرئيسي لهذه الدراسة هو تطوير جهاز استشعار كهروكيميائي حساس للكشف عن الباراسيتامول (PAR)، ومن أجل تحسين حساسية جهاز الاستشعار المطور (CG-ZnO)-EPEC، تم تعديل قطب كهربائي من عجينة الكربون بجسيمات نانوية من أكسيد الزنك (ZnO). تم توصيف مورفولوجيا جسيمات الزنك النانوية المصنعة بواسطة الفحص المجهر الإلكتروني بالمسح الضوئي (SEM)، والتحليل الطيفي للمعاوقة الكهروكيميائية (EIS) وحيود الأشعة السينية (XRD).

وبالفعل، في ظل الظروف المثلى، يكشف المستشعر المصنوع عن استجابة فولتا مترية سريعة مع حساسية ملحوظة؛ حيث يتميز بحد كشف منخفض جدًا يبلغ $4.63 \text{ نانومول.لتر}^{-1}$ ، ونطاق تركيز خطي واسع جدًا من 10^{-8} إلى $10^{-4} \text{ مول.لتر}^{-1}$ ، وقابلية جيدة للتكرار والاستتساخ ($\text{RSD \%} < 3.4$)، وسهولة التحضير، وسهولة النقل، والتكلفة المنخفضة. يمكن تطبيق المستشعر المقترح في العينات البيئية والبولية PAR بنجاح لتقدير كمية.

الكلمات الرئيسية: جهاز استشعار كهروكيميائي؛ قطب كهربائي من عجينة الكربون؛ القياس الفولتامي الدوري؛ جسيمات الزنك

النانوية؛ الباراسيتامول.