

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés  
Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE)

## Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par

M<sup>elle</sup> AZZOUG Yasmine

M<sup>elle</sup> FENGAL Meryem

*Thème*

**Elaboration d'un capteur électrochimique pour la détection de micropolluants organiques**

Soutenu le 14/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme AOUDIA Kahina	MCA	Université de Bejaia	Présidente
Mme TIGHIDET Hassiba	MCB	Université de Bejaia	Examinatrice
Mme CHERCHOUR Nabila	MCA	Université de Bejaia	Encadrante
Mr SOUALAH Ahcène	Professeur	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

## **Remerciements**

Nos sincères remerciements vont en premier lieu à Dieu, le tout puissant de nous avoir donné la santé, la force, la volonté et le courage pour concrétiser notre travail et arriver aujourd'hui à ce stade.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous tenons à témoigner toute notre reconnaissance.

Ce mémoire de Master a été réalisé au Laboratoire d'Électrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), Faculté Technologie Université de Bejaia. Nous tenons à exprimer notre profond respect et nos sincères remerciements et notre reconnaissance à notre encadreur Madame Nabila CHERCHOUR, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia pour avoir accepté de diriger ce mémoire, pour sa contribution scientifique, pour l'intérêt permanent qu'elle a manifesté, sa disponibilité, sa patience, ses qualités humaines, ses encouragements et son soutien en toute circonstance, ses conseils professionnels et ses remarques constructives qui nous ont été très utiles pour mener à bien ce travail.

Nous tenons également à remercier vivement Monsieur Ahcène SOUALAH, Professeur à l'Université de Bejaia d'avoir accepté de co-encadrer ce mémoire. Sa contribution et sa disponibilité ont été très bénéfiques pour la réalisation de ce présent travail.

Nous sommes honorées de la présence au jury de Madame Kahina AOUDIA, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia. Nous la remercions chaleureusement d'avoir accepté de présider le jury de notre soutenance et d'évaluer ce travail.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Madame Hassiba TIGHIDET, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia, d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Nous ne pouvons achever ces remerciements sans remercier chaleureusement Mesdemoiselles Dyhia et Katia, doctorantes au sein du laboratoire LECVE, pour leurs gentilles, leurs disponibilités, leurs patiences qui sont devenues très chères à nos cœurs. Sans oublier Madame Laldja HYBER, technicienne au Laboratoire LECVE toutes les techniciennes et ingénieurs du bloc 11.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

## **Dédicace**

**Louange à ALLAH, le seul et unique**

**Je tiens à dédier ce modeste Travail à :**

**A Mes très chers parents pour leurs soutient, leur aide, leur patience et leur amour,  
que dieu leur offre une longue vie.**

**A mes frères : Nassim, Kamel et Lounes.**

**A ma sœur: widade, son mari Madjid et leurs fils Malek et Nabil.**

**A mes cousines : Amel, Assia, Nawel, Maya et Youssra.**

**A toutes mes amies : Rafika, Mounia, Selma, Amel et Lamia.**

**A Toute l'équipe du laboratoire d'électrochimie et corrosion.**

**Sans oublier ma binôme Meryem et sa famille.**

***Vasmine***

Listes des figures

**Figure I.1** : Structure moléculaire du phénol .....7

**Figure I.2** : Stabilité de résonance de l'ion phénolate.....8

**Figure I.3** : Structure chimique des mononitrophénols.....10

**Figure I.4** : Mécanisme de conversion de l'organophosphate en 4-nitrophénol.....12

**Figure I.5** : Structure moléculaire de (a) paraoxone et (b) parathion éthyle.....14

**Figure II.1** : Principe d'un capteur .....18

**Figure II.2** : Schéma d'un capteur électrochimique.....21

**Figure III.1** : Voltampérogramme cyclique typique pour un système redox réversible.....30

**Figure III.2** : Allure d'une courbe courant-temps.....31

**Figure III.3** : Cellule électrochimique utilisée.....32

**Figure III.4** : Dispositif expérimental utilisé avec AutoLab (PGSTAT 30).....33

**Figure IV.1** : Courbes de (a) : voltampérométrie cyclique ( $V_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ ) et (b) : chronoampérométrie sur l'électrode GC,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,3M) et  $\text{pH} = 1,8$  .....37

**Figure IV.2** : Voltampérogrammes enregistrés sur l'électrode GC en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M), tampon acétate (0,1M), NaCl (0,1M), NaOH (0,1M),  $V_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$  .....38

**Figure IV.3** : Chronopotentiogrammes à courant nul enregistrés sur l'électrode GC/ $\text{MnO}_2$  en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M), tampon acétate (0,1M), NaCl (0,1M), NaOH (0,1M).....39

**Figure IV.4** : Voltampérogrammes enregistrés sur l'électrode de travail GC/ $\text{MnO}_2$  en milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M) en présence et en absence du phénol  $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  .....40

**Figure IV.5** : Voltampérogrammes enregistrés sur les électrodes GC et GC/ $\text{MnO}_2$  en milieu tampon acétate (0,1M) en présence et en absence du phénol  $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  .....41

**Figure IV.6** : Voltampérogrammes enregistrés sur les électrodes GC et GC/ $\text{MnO}_2$  en milieu NaCl (0,1M) en présence et en absence du phénol  $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  .....41

**Figure IV.7** : Voltampérogrammes enregistrés sur les électrodes GC et GC/ $\text{MnO}_2$  en milieu NaOH (0,1M) en présence et en absence du phénol  $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  .....42

- Figure IV.8 :** Comparaison des CV enregistrés sur l'électrode GC/MnO<sub>2</sub> dans les milieux H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M), tampon acétate (0,1M), NaCl (0,1M) et NaOH (0,1M) en présence du phénol  $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  .....43
- Figure IV.9 :** Chronoampérogramme enregistré sur l'électrode GC/MnO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M) pour des concentrations en phénol allant de 5 à 200  $\mu\text{M}$ .....43
- Figure IV.10 :** Chronoampérogramme enregistré sur l'électrode GC/MnO<sub>2</sub> en milieu tampon acétate pour des concentrations en phénol allant de 5 à 200  $\mu\text{M}$ .....44
- Figure IV.11 :** Courbes de voltampérométrie cyclique enregistrées sur les électrodes (a) : GC et (b) : GC/MnO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M) en présence du 4-nitrophénol,  $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  .....45
- Figure IV.12 :** Chronoampérogrammes enregistrés sur l'électrode GC/MnO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M) pour des concentrations en 4-nitrophénol de 0,5 à 140  $\mu\text{M}$ .....47
- Figure IV.13 :** Courbes de voltampérométrie cyclique enregistrées sur les électrodes (a) : GC et (b) : GC/MnO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M) en présence du paraoxone-éthyle,  $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$  .....48
- Figure IV.14 :** Chronoampérogrammes enregistrés sur l'électrode GC/MnO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M) pour des concentrations en paraoxone-éthyle de 0,5 à 70  $\mu\text{M}$ .....50

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Propriétés physicochimique du phénol.....	<b>7</b>
<b>Tableau I.2</b> : Propriétés physicochimique du 4- Nitrophénol.....	<b>11</b>
<b>Tableau I.3</b> : Propriétés physicochimique du paraoxone-éthyle.....	<b>15</b>
<b>Tableau III.1</b> : Caractéristiques des produits chimiques.....	<b>34</b>

---

---

## Sommaire

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

### Chapitre I

#### Etude bibliographique sur les polluants organiques

I.1. Introduction.....	4
I.2. Pollution de l'eau.....	4
I.2.1. Définition.....	4
I.2.2. Classification de la pollution de l'eau.....	5
I.2.2.1. Pollution domestique.....	5
I.2.2.2. Pollution industrielle.....	5
I.2.2.3. Pollution agricole.....	5
I.3. Principaux types des polluants .....	6
I.3.1. Polluants inorganiques.....	6
I.3.2. Polluants organiques.....	6
I.4. Phénol.....	6
I.4.1. Définition.....	6
I.4.2. Propriétés du phénol.....	7
I.4.2.1. Propriétés physicochimiques .....	7
I.4.2.2. propriétés oxydantes.....	8
I.4.2.3. Domaine d'utilisation.....	9
I.4.2.4. Toxicité.....	9
I.5. 4- Nitrophénol.....	10
I.5.1 Définition.....	10
I.5.2. Propriétés physicochimiques .....	10
I.5.3. Utilisation et toxicité .....	11

I.6. Les pesticides.....	12
I.6.1. Définition.....	12
I.6.2. Classification des pesticides.....	13
I.6.3. Les organophosphorés (OP <sub>s</sub> ).....	14
I.6.4. Paraoxone-éthyl.....	14
I.7. Détection des polluants organique.....	15
I.8. Conclusion.....	15

## **Chapitre II**

### **Généralités sur les capteurs électrochimiques**

II.1. Introduction.....	17
II.2. Les capteurs.....	17
II.3. Types des capteurs.....	18
II.3.1. Capteurs physiques.....	18
II.3.2. Capteurs chimiques.....	18
II.3.3. Caractéristiques d'un capteur.....	19
II.3.3.1. Sensibilité.....	19
II.3.3.2. Sélectivité.....	19
II.3.3.3. Stabilité.....	19
II.3.3.4. Temps de réponse.....	19
II.3.3.5. Limite de détection.....	20
II.3.3.6. reproductibilité.....	20
II.4. Capteurs électrochimiques.....	20
II.4.1. Définition.....	20
II.4.2. Types de capteurs électrochimiques.....	21
II.4.2.1. Capteurs conductimétriques.....	21
II.4.2.2. Capteurs potentiométriques.....	22
II.4.2.3. Capteurs amperométriques.....	22

II.4.3. Matériau d'électrode.....	23
II.5. Dioxyde de manganèse.....	23
II.5.1. Propriétés de dioxyde de manganèse.....	24
II.5.1.1. Propriétés physiques.....	24
II.5.1.2. Propriétés chimiques.....	25
II.2.1.3. Propriétés électrochimiques.....	25
II.2.1.4. Propriétés d'adsorption.....	26
II.4.1.5. Propriétés catalytiques.....	26
II.4.1.6. Propriétés d'échange d'ions.....	26
II.5.3. Dioxyde de manganèse électrolytique.....	27
II.6. Conclusion.....	28

### Chapitre III

#### Techniques et conditions expérimentales

III.1. Introduction.....	29
III.2. Techniques électrochimiques.....	29
III.2.1. Voltampérométrie cyclique.....	29
III.2.2. Chronoampérométrie.....	30
III.2.3. Chronopotentiométrie.....	31
III.3. Cellule électrochimique et dispositif expérimental.....	32
III.3.1. Cellule électrochimique.....	32
III.3.1.1. Electrode de travail (ET).....	32
III.3.1.2. Electrode de référence (ER).....	33
III.3.1.3. Contre électrode (CE).....	33
III.3.2. Dispositif expérimental.....	33
III.4. Produits chimique et mode opératoire.....	34
III.4.1. Produits chimiques et électrolytes.....	34
III.4.2. Modes opératoires.....	35

III.4.2.1. Préparation de l'électrode à base de film GC/MnO <sub>2</sub> .....	35
III.3.2.2. Détection des micropolluants.....	35

## Chapitre IV

### Résultats et discussion

IV.1. Introduction.....	36
IV.2. Synthèse électrochimique des films mince de dioxyde de manganèse.....	36
IV.3. Application de l'électrode GC/MnO <sub>2</sub> à l'analyse électrochimique.....	38
IV.3.1. Etude préliminaire.....	38
IV.3.1.1. Comportement électrochimique de substrat de carbone vitreux (GC).....	38
IV.3.1.2. Stabilité de l'électrode à base de film mince GC/MnO <sub>2</sub> .....	38
IV.3.1.3. Etude de comportement électrochimique de l'électrode GC/MnO <sub>2</sub> .....	39
IV.3.1.3.1. Milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	39
IV.3.1.3.2. Milieu tampon acétate.....	40
IV.3.1.3.3. Milieu NaCl.....	41
IV.3.1.3.4. Milieu NaOH.....	42
IV.3.1.4. Choix du milieu électrolytique pour l'analyse du phénol.....	42
IV.3.2. Détection du phénol.....	43
IV.4. Détection de 4-Nitrophénol.....	45
IV.4.1. Comportement électrochimique à base de film GC/MnO <sub>2</sub> .....	45
IV.4.2. Détection du 4-Nitrophénol.....	46
IV.5. Détection du paraoxone-éthyle.....	48
IV.5.1. Comportement électrochimique de l'électrode à base de film GC/MnO <sub>2</sub> .....	48
IV.5.2. Détection du paraoxone-éthyle.....	49
IV.6. Conclusion.....	50
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>52</b>

### Références bibliographiques

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## **Introduction générale**

Il est difficile d'imaginer une société moderne sans les avantages des produits chimiques et les industries. Les produits pharmaceutiques, chimiques, pétrochimiques, agrochimiques et des produits chimiques de consommation contribuent tous à nos modes de vie modernes. Cependant, avec la montée de la fabrication et utilisation de produits chimiques est venue augmenter la sensibilisation du public et des préoccupations concernant la présence de ces produits dans l'environnement (*Ghersallah, 2015*).

Les premiers pesticides sont apparus sur le marché dans les années 40. Aujourd'hui plus de 80 000 tonnes de pesticides sont utilisés dans le monde par an, et les Etats-Unis est le premier consommateur mondial suivi par le Japon et la France. L'Algérie est d'ailleurs classée parmi les pays les plus utilisateurs des pesticides dans le monde, environ 400 produits phytosanitaires sont homologués, dont une quarantaine de variétés sont largement utilisées par les agriculteurs. L'Algérie utilise 6000 à 10 000 tonnes de pesticides par an, ce qui fait d'elle un grand consommateur de pesticides (*Tellia et Zaoui, 2020*).

L'action mutagène et cancérogène des pesticides sur les animaux de laboratoire est bien connue et plusieurs études ont montré que l'exposition chronique à de faibles doses de pesticides peut causer des mutations, des anomalies congénitales et prénatales. Les résidus de pesticides peuvent être présents dans les fruits et les légumes et représentent un risque pour la santé humaine. L'Algérie, en tant que pays utilisateur de produits phytosanitaires est aussi concernée par les effets néfastes des pesticides (*Bouguerra et Boumaza, 2015*).

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société. A côté des études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution, il y a le développement croissant des recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution et de détection. Comme dans beaucoup de domaines, la sécurité dépend du développement de méthodes analytiques très sensibles et fiables pour pouvoir détecter des molécules dangereuses. C'est pourquoi il est important de développer des méthodes simples afin de diagnostiquer rapidement un composé dangereux présent dans notre environnement.

Les systèmes capables de détecter ces produits doivent être sensibles, sélectifs, rapides et abordables pour permettre une utilisation la plus large possible. Dans ce contexte, on

préfère aux méthodes chromatographiques, performantes mais lentes et complexes, d'autres approches analytiques. De nombreux dispositifs, de plus en plus miniaturisés, ont ainsi été développés par la communauté scientifique, exploitant les propriétés des nanoparticules pour abaisser les temps d'analyse et améliorer toujours plus les limites de détection et de quantification. Les capteurs électrochimiques, généralement peu coûteux et d'utilisation aisée, permettent de réaliser des mesures directement sur site en s'affranchissant des étapes de prélèvements. De plus, ces capteurs présentent l'avantage d'être sensibles et sélectifs pour la détection de polluants (*Jasmin, 2015*).

Les performances analytiques des capteurs électrochimiques sont intrinsèquement liées au récepteur, à la nature des matériaux d'électrodes, à leur géométrie, mais aussi au choix de la méthode électro-analytique et notamment de la technique électrochimique associée (*Pally, 2016*).

C'est dans ce contexte que se situe notre étude dont l'objectif est d'élaborer un capteur ampérométrique dont l'électrode de travail sera fonctionnalisée par une couche à base de couches minces de dioxyde de manganèse, sensible aux micropolluants. Notre choix est porté sur ce matériau grâce à ses propriétés remarquables, son faible coût et son innocuité vis-vis de l'environnement. Les molécules ciblées sont le phénol, le 4-Nitrophénol et le paraoxone-éthyle qui est un métabolite du parathion qui est l'un des principaux composants des pesticides organophosphorés qui ont des effets toxiques sur la santé et sur l'environnement.

Ce présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE). Le manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Le chapitre I présente un état de l'art sur la pollution et les polluants organiques issus des produits chimiques et des pesticides notamment le phénol, le 4-nitrophénol et le paraoxone-éthyle (définition, classification, propriétés physico-chimiques et toxicité).

Le chapitre II est consacré à une synthèse bibliographique sur les capteurs chimiques notamment les capteurs électrochimiques (types de capteurs, caractéristiques, domaines d'utilisation et matériau d'électrode). La dernière partie de ce chapitre est consacré au dioxyde de manganèse (propriétés, domaine d'utilisation et synthèse électrochimique).

Le chapitre III aborde les méthodes et les conditions expérimentales où sont présentés les techniques électrochimiques employées et dispositif expérimental suivis des protocoles expérimentaux dédiés à l'electrosynthèse des films minces de dioxyde de manganèse sur une électrode de carbone vitreux et à la détection électrochimique de micropolluants visés.

La discussion des résultats expérimentaux de notre étude, incluant la synthèse électrochimique de l'électrode de travail à base de film mince de dioxyde manganèse et son application pour la détection électrochimique des molécules ciblées, est développée dans le dernier chapitre suivi d'une conclusion générale et de quelques perspectives.

# CHAPITRE I

## **Chapitre I**

### **Etude bibliographique sur les polluants organiques**

#### **I.1. Introduction**

La pollution par les polluants organiques tels que les phénols, les produits phytosanitaires dans les industries agroalimentaires, etc., est principalement perçue au travers de leur présence dans les eaux et dans les denrées alimentaires. Bien que présentes en faibles quantités, ces substances organiques ne sont pas sans conséquences sur l'environnement et la santé humaine. L'origine et la nature de la source de pollution conditionnent la nature et la concentration du polluant et la quantité du polluant arrivant à une cible donnée dépendra des phénomènes de transport impliqués dans la dispersion du polluant (*Barriuso-Martinez et al., 1996*).

Ce chapitre vient présenter brièvement des généralités sur la pollution et les polluants organiques notamment le phénol, le 4-nitrophénol et le paroxone-éthyle (définition, classification, propriétés physico-chimiques et toxicité).

#### **I.2. Pollution de l'eau**

##### **I.2.1. Définition**

Le mot pollution existe depuis très longtemps. Elle est définie comme toute introduction ou la présence d'un altéragène ou polluant provoquant une altération dans un milieu déterminé et le résultat de son action. Ça peut être l'introduction de certaines substances chimiques néfastes à certaines espèces ou à toutes les espèces, la modification de certains paramètres physiques tels que la température ou l'introduction de vibrations, de rayonnements de virus, de bactérie (*Pérès, 1976*).

L'eau est l'une des ressources abondantes les plus importantes pour la vie humaine, mais les ressources en eau sont constamment épuisées avec le temps. Les industries chimiques continuent à synthétiser des milliers de substances chaque année. Plusieurs de ces produits sont spécifiquement conçus pour être toxiques et persistants. Cependant, les contaminants les plus nuisibles à la santé sont les produits chimiques qui se trouvent habituellement dans les eaux souterraines (*Sellal, 2018 ; Ammou et Arab, 2021*).

## **I.2.2. Classification de la pollution de l'eau**

### **I.2.2.1. Pollution domestique**

La pollution domestique provient principalement des rejets domestiques. Ces derniers contiennent différents produits extrêmement nocifs pour l'environnement, tels que les matières organiques, les solvants, les produits d'entretien du sol, les organismes pathogène de lavage huiles de vidange, matières fécales (*Belhoul et Bouzeria, 2020*). Les décharges se situent souvent près des cours d'eau, on assiste parfois à un largage direct des rejets dans ce dernier. Les rejets chargés bactériologiquement et surtout chimiquement de substances minérales et organiques peuvent être drainés par ruissellement jusqu'au cours d'eau, causant ainsi sa pollution (*Sellal, 2018 ; Ammou et Arab, 2021*).

### **I.2.2.2. Pollution industrielle**

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. (*Meinck et al., 1977 ; Berrazoum, 2017*). Les effluents industriels peuvent générer des pollutions organiques issus des industries agro-alimentaires, papeteries, usines de textiles, ou minérales provenant des industries métallurgiques (mines, cimenteries, usines chimiques) sont très polluants à l'échelle locale. Ces rejets sont souvent riches en polluants tels que les métaux lourds (plomb, cadmium) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques La plupart des rejets ne sont pas biodégradables, ils sont déversés directement dans les cours d'eau et affectent le milieu avec le temps (*Sellal, 2018*).

### **I.2.2.3. Pollution agricole**

C'est une source de pollution des eaux car l'utilisation excessive des engrais et des pesticides finissent soit dans les nappes phréatiques soit dans les cours d'eau par ruissellement. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses (*Aksas, 2013 ; Belhoul et Bouzeria, 2020*). Suite au développement démographique que connaît le monde entier, l'usage d'engrais (nitrates) et de pesticides s'intensifie de plus en plus. Le ruissellement des eaux de pluie ou d'arrosage drainent ces derniers et les transportent vers des cours d'eau, causant un déséquilibre du milieu récepteur (pollution diffuse) (*Sellal, 2018*).

### I.3. Principaux types de polluants

#### I.3.1. Polluants inorganiques

De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement. Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet, l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes.

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure (Hg), plomb (Pb), cuivre (Cu), arsenic (As), nickel (Ni), zinc (Zn), cobalt (Co), manganèse (Mn). Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure (Hg) (*Berkane et Berchen, 2015*).

#### I.3.2. Polluants organiques

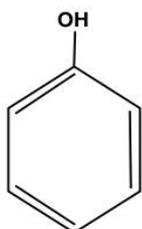
Les polluants organiques sont les plus abondants et potentiellement les plus dangereux. Certaines de ces matières sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ces polluants peuvent être classés par familles. On trouve, les phénols, les hydrocarbures, les colorants, les détergents et les pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eau. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune (*Koller, 2004*).

### I.4. Phénol

#### I.4.1. Définition

Le phénol ( $C_6H_6O$ ) est un polluant organique, appelé aussi acide phénique, ou encore acide carbolique est composé aromatique composé d'un noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle (OH) comme représenté sur la Figure I.1. C'est la plus simple molécule de la famille des phénols, le phénol est employé en biologie pour la séparation des protéines et des acides nucléiques. Tandis que dans les laboratoires de chimie, il peut être

utilisé lors de la synthèse de composés organiques. On le retrouve sous forme de solution aqueuse, tamponnée ou non, ou sous forme solide. Le phénol est un produit très toxique qui requiert des procédures spéciales pour une manipulation et une disposition sécuritaire. Il est toxique par inhalation, par contact avec la peau ou les yeux et par ingestion (Bonnard *et al.*, 2021).



*Figure I.1: Structure moléculaire du phénol*

## I.4.2. Propriétés du phénol

### I.4.2.1. Propriétés physico-chimiques

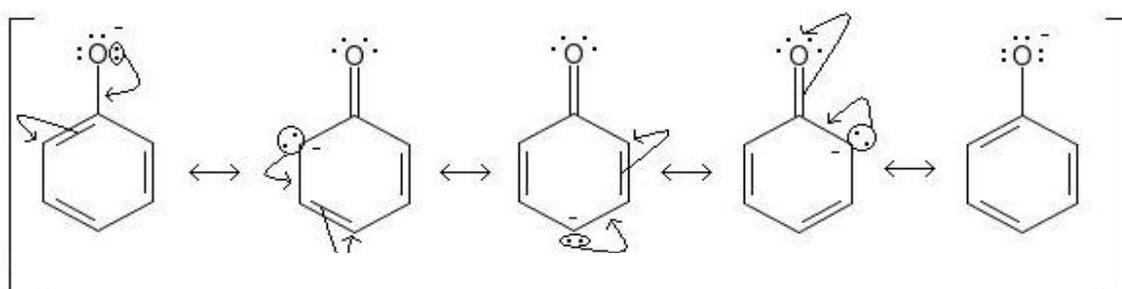
Le phénol est un solide incolore cristallisé considéré comme la molécule principale de la chimie organique est même la molécule d'origine de divers produits précurseurs sous forme d'aiguilles dans les conditions ambiantes habituelles. Le Tableau I.1 regroupe quelques propriétés du phénol (Bonnard *et al.*, 2021).

*Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques du phénol*

Propriétés physico-chimiques du phénol	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	94,11
Densité solide	1,071
pKa à 25 °C	9,92
Point d'ébullition (°C)	181,8
Point de fusion (°C)	40,9
Tension de vapeur à 20 °C (mmHg)	0,2
à 50 °C (mmHg)	3,5
à 100 °C (mmHg)	54
Température d'auto-inflammation (°C)	715
Viscosité (mPa.s)	3,44

Le phénol est l'unité structurale de base pour une variété de composés organiques de synthèse. Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois âcre et douceâtre (limite olfactive : 0,05 ppm). En présence d'impuretés, d'humidité ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge. Le phénol se liquéfie en présence de quelques pourcents d'eau (environ 8 %). Les mélanges contenant plus de 10 % d'eau sont commercialisés sous forme de phénol liquide. À 25 °C, le phénol est modérément soluble dans l'eau (environ 80 g.L<sup>-1</sup>) ; il l'est en toute proportion à partir de 65 °C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle, etc. (Bonnard *et al.*, 2021).

En solution, le phénol forme un acide très faible mais son acidité est plus forte que ceux des alcools (pKa à 25 °C du couple phénol/phénolate est de l'ordre de 9,9). Le phénol peut perdre un ion hydrogène et l'ion phénolate (phénoxyde) se stabilise dans la solution. En effet, lors de la prise du proton H<sup>+</sup> du groupement hydroxyle (OH), la charge négative est ainsi délocalisée autour du cycle en position ortho ou para selon la stabilité de résonance de l'ion phénolate comme le présente la Figure I.2. La charge est ainsi délocalisée sur autant de carbones et l'ion est beaucoup plus stable que sur un alcool où la charge négative serait trop importante et s'approprierait le proton laissé immédiatement après (Ehtash, 2011).



**Figure I.2 :** Stabilité de résonance de l'ion phénolate (Ehtash, 2011).

#### I.4.2.2. Propriétés oxydantes

Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. Vers 800 °C et en présence du zinc, la molécule du phénol se réduit en benzène. A haute température, le phénol pur se décompose entièrement en oxyde de carbone, carbone et hydrogène (Bonnard *et al.*, 2021). La réaction entre le phénol et de nombreuses substances (formaldéhyde, chlorure d'aluminium, nitrobenzène, nitrate de sodium, 1,3-butadiène, etc.)

peut-être violente. Parfois, le phénol liquide attaque certains métaux contenus en solution tels que le plomb, le zinc, l'aluminium et aussi certains plastiques comme le polyéthylène (Balaska, 2015 ; Bonnard et al., 2021).

#### **I.4.2.3. Domaine d'utilisation**

Le phénol est principalement utilisé en tant qu'intermédiaire :

- dans l'industrie des matières plastiques (pour la production de bisphénol A utilisé dans la fabrication de résines phénoliques) ;
- pour la fabrication d'alkylphénols, caprolactame, d'acide salicylique, de chlorophénols, de nitrophénols, d'acide picrique, d'acide adipique, etc. ;
- pour la fabrication de plastifiants, d'adhésifs, de durcisseurs, de dissolvants, d'isolants, etc. ;
- Il est également utilisé dans l'industrie pharmaceutique (désinfectant, antiprurigineux, anesthésique local, etc.).

Depuis 2006, le phénol ne peut plus être utilisé comme substance active biocide et il est interdit depuis 2005 dans les cosmétiques (Bonnard et al., 2021).

#### **I.4.2.4. Toxicité**

Le phénol est un polluant majeur inclut dans la liste de l'Agence de Protection Environnementale des Etats-Unis (USEPA) depuis 1979. Il est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie III. La majorité des phénols et de leurs dérivés sont des substances toxiques. Beaucoup d'entre eux sont classés comme des déchets dangereux, et certains d'entre eux sont connus ou soupçonnés d'être cancérogènes. Aussi le phénol est répertorié sur la liste prioritaire des substances dangereuses identifiées (ATSDR, 2007 ; Ehtash, 2011).

L'exposition aiguë au phénol provoque des troubles du système nerveux central. L'exposition au phénol par voie orale entraîne des dommages dans le sang, le foie, les reins et les maladies cardiaques. L'ingestion de 1g de phénol serait mortelle pour les humains (Kumaran et Paruchuri, 1997). Il provoque également des effets de brûlure sur la peau, irritation des yeux, provoque des troubles gastro-intestinaux (Tziotzioset et al., 2005 ; Olujimi et al., 2010).

En raison de ces effets néfastes sur la santé, conformément aux règles de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la teneur maximale admissible de rejet des du phénol dans l'environnement est de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  (Kumaran et Paruchuri, 1997; Nuhoglu et Yalcin, 2005) et  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans l'eau potable (Barrios-Martinez et al., 2006 ; Ehtash, 2011).

## I.5. 4-Nitrophénol

### I.5.1. Définition

Certains des composés les plus toxiques des contaminants organiques persistants courants, qui présentent une faible biodégradabilité, posant de graves risques pour l'environnement une fois rejetés dans l'eau naturelle sont les composés phénoliques chlorés et nitro-substitués. L'utilisation de divers nitrophénols comprend la synthèse d'aminophénol, de nitroanisole et comme intermédiaires dans l'industrie chimique, pharmaceutique et l'armement. Ils sont notamment utilisés dans la production de colorants, du cuir, de caoutchouc, de pesticides, de fongicides et de munitions. Ils sont rejetés dans l'environnement par leur large utilisation (Du et al., 2006).

Les mononitrophénols ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ ) existent sous forme de trois isomères structuraux, les composés *ortho* (2-nitrophénol), *méta* (3-nitrophénol) et *para* (4-nitrophénol), selon la position relative des deux substituants sur le cycle (Figure I.3).



**Figure I.3 :** Structure chimique des mononitrophénols.

### I.2.3. Propriétés physico-chimiques

Le 4-nitrophénol est un composé nitroaromatique dérivé du phénol dont les propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le Tableau I.2.

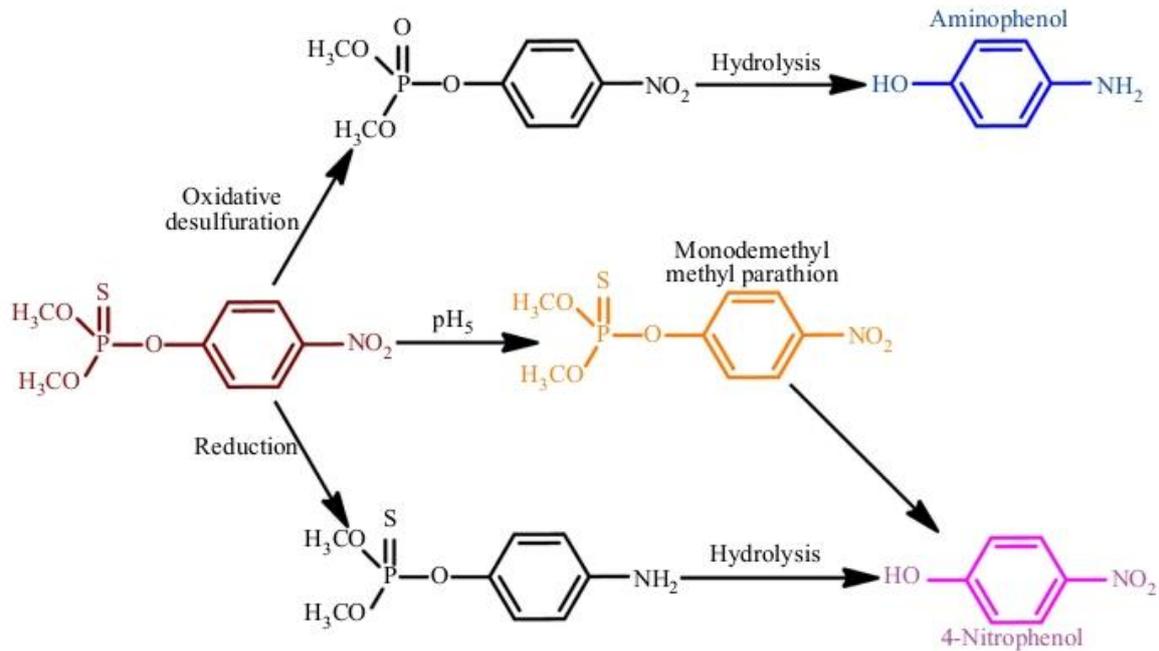
Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du 4-Nitrophénol (Gaffour, 2011).

Nomenclature	4-Nitrophénol
Formule brute	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>
couleur	Jaune pâle
Etat physique	Solide cristallin
Masse molaire en g.mol <sup>-1</sup>	139,11
Densité à 20 °C	1,27
pKa	7,08
Température d'ébullition en °C	279
Température de fusion en °C	113-114
Solubilité dans l'eau à 20°C (g.L <sup>-1</sup> )	11,6

#### I.2.4. Utilisation et toxicité

Le 4-nitrophénol est largement utilisé dans les industries pharmaceutiques et chimiques comme intermédiaire pour la production des herbicides, des pesticides, des insecticides, des explosifs et des colorants (Keum et al., 2004; Kulkarni et al. 2002). Il est soluble sans effort dans l'eau ce qui en fait un polluant majeur dans l'eau (Melián et al., 2012). Le 4-nitrophénol est un produit de dégradation du parathion (éthyle et méthyle). Ce produit de dégradation est très soluble dans l'eau (Galeano-Díaz et al., 2000). La Figure I.4 illustre un mécanisme de conversion de l'organophosphate en 4-nitrophénol (Prabakaran, Pillay, 2021).

Le 4-nitrophénol est irritant en cas de contact avec les yeux, la peau et le système respiratoire et peut causer des inflammations. Il a des interactions avec le sang et forme de la méthémoglobine qui est responsable de la méthémoglobinémie, qui peut causer des cyanoses et des pertes de connaissance. Lorsqu'il est ingéré, il cause douleurs abdominales, diarrhée, vomissements et nausée. En cas d'inhalation toux, ce composé provoque des difficultés respiratoires, effets irritants. Un contact avec la peau peut causer des effets irritants (Fiche de données de sécurité du 4-Nitrophénol, 2019).



**Figure I.4 :** Mécanisme de conversion de l'organophosphate en 4-nitrophénol.

Il a été reporté que l'exposition aux nitrophénols peut avoir des effets nocifs sur les algues et les organismes aquatiques. La biodégradation des nitrophénols dans le sol et les eaux de surface se produit via la transformation du groupe nitro, qui peut être réduit en groupe amino ou libéré sous forme de nitrate. Toutefois, la biodégradation n'empêche pas l'accumulation de nitrophénols dans le sol et les eaux souterraines pendant les mois d'hiver, ce qui peut endommager le développement des plantes pendant printemps (Albinet *et al.*, 2010).

L'Agence de Protection Environnementale des Etats Unis (USEPA) a classé le *para*-nitrophénol dans la première classe des produits dangereux, il pénètre dans l'environnement par les eaux usées et les eaux agricoles. De plus il est soluble, stable dans l'eau donc il peut affecter les sols. Le 4-nitrophénol a un effet nuisible sur la santé publique ; il est mutagène et cancérigène et il s'accumule dans la chaîne alimentaire (Gaffour, 2011).

## I.6. Les pesticides

### I.6.1. Définition

Les pesticides sont des produits chimiques agricoles utilisés à des fins phytosanitaires. Un pesticide est une substance qui est sensé prévenir, détruire, repousser ou contrôler tout ravageur animal et toute maladie causée par des microorganismes ou encore des mauvaises

herbes indésirables. Ce terme générique (pesticides) rassemble les insecticides, les fongicides, les herbicides et les parasitocides conçus pour avoir une action biocide (Merhi, 2008).

### I.6.2. Classification des pesticides

Les pesticides disponibles aujourd'hui sur le marché sont caractérisés par une telle variété de structure chimique, de groupes fonctionnels et d'activité que leur classification est complexe. D'une manière générale, ils peuvent être classés en fonction de la nature de l'espèce à combattre mais aussi en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose. L'index de l'ACTA qui référence les principaux produits autorisés et commercialisés mentionnait 489 substances actives en 2005 et 2600 préparations commerciales. De plus, les variétés et les quantités utilisées diffèrent selon les pays où ils sont utilisés. Néanmoins, les systèmes de classification sont universels (ACTA, 2006 ; Merhi, 2008). On distingue :

- Les organochlorés (OCs) utilisés dans la zone intertropicale comme insecticide tant pour l'agriculture que pour lutter contre le paludisme (Tron, 2001) ;
- Les organophosphorés (OPs) ;
- Les carbamates, moins toxiques, qui ont une activité biocide (Ta, 1997) ;
- Les pyrothionoides largement utilisés dans le traitement des fruits, des olives, très peu volatils et très lipophiles sont quasiment insolubles dans l'eau (Jokanovic, 2009) ;
- Les thiazines largement utilisés comme herbicides sélectifs pour la lutte contre les feuillus et les mauvaises herbes herbacées dans de nombreuses cultures agricoles au cours des dernières années. Ils sont considérés comme l'une des classes les plus importantes de polluants chimiques en raison de leur toxicité et de leur haute résistance. De plus, l'atrazine a été classée comme cancérogène pour l'homme (Chafer-Pericas et al., 2006 ; Jiang et al., 2006) ;
- Les urées substituées qui sont des molécules en général à usage herbicide comme le diuron, le monuron et linuron. Les deux premières se sont révélées être mutagènes et tératogènes. Elles agissent par perturbation de la photosynthèse. Ils sont très solubles dans l'eau, extrêmement toxiques pour les plantes aquatiques, les algues et les phanérogames marines (Tron, 2001).

L'UE a fixé une concentration maximale admissible de 0,1 µg/L pour les pesticides individuels et leurs composés dans l'eau potable (EEC, 1980 ; Galeano-Díaz et al., 2000).

### I.6.3. Les organophosphorés (OPs).

Les pesticides organophosphorés (OPs) sont des esters de sels organiques de l'acide phosphorique ou de ses dérivés. Ils agissent par contact ou par ingestion en inhibant l'acétylcholinestérase. Les OPs ont en général une toxicité aigüe plus élevée que les OCs, mais ils sont moins stables et se dégradent plus rapidement. Ils sont extrêmement efficaces contre les piqûres d'insectes et suceurs de sève. En ce qui concerne leur devenir dans le sol ou sur le végétal (Kumar, 1991).

Les pesticides OPs sont des pesticides organiques de synthèse utilisés essentiellement comme insecticides. Cette classe chimique s'est considérablement développée durant la deuxième guerre mondiale avec la synthèse du parathion et du malathion. Du fait de leur rémanence, les OPs ont remplacé progressivement les organochlorés, très persistants dans l'environnement et très toxiques pour l'Homme. Toutefois l'utilisation des OPs n'est pas sans risques comme le montre le nombre croissant de cas d'intoxication parfois gravissimes voire mortelles (Derkaoui et al., 2011). Ces composés, sensibles à l'hydrolyse, sont rapidement détruits alors que les autres pesticides peuvent parfois persister pendant plusieurs mois. Les plus importants des OPs sont le profénofos, le malathion, le triazophos et le parathion (Calvet et al., 2005).

### I.6.4. Paraoxon-éthyl

Le paraoxon-éthyl (PEL) noté également (POE) est un métabolite du parathion (Figure I.5). Il est l'un des principaux composants de pesticides organophosphorés utilisés pour lutter contre les ravageurs en agriculture zones rurales et résidentielles. Ceux-ci sont généralement utilisés dans la culture du riz, du coton, des haricots, de l'ail, du blé et des fruits pour protection contre une gamme de champignons et de ravageurs. Par conséquent, ces composés sont présents dans l'air, le sol et l'environnement aquatique et ont des effets néfastes sur la santé des humains et des animaux.

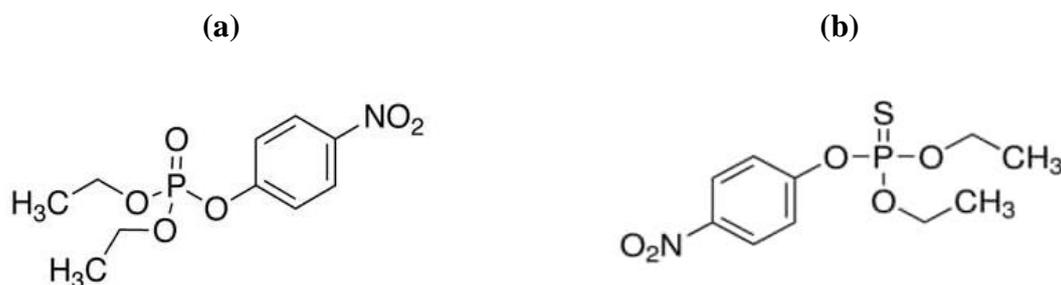


Figure I.5 : Structure moléculaire de (a) : paraoxon-éthyl et (b) : parathion-éthyl.

Quelques propriétés physico-chimiques du PEL sont regroupées dans le Tableau I.3. Il présente une toxicité aiguë élevée et peut entraîner des dommages au système nerveux central. De plus, l'accumulation de résidus de PEL peut présenter de graves risques pour la santé humaine en provoquant des tremblements, des vomissements, de la diarrhée, une mauvaise visualisation, un œdème pulmonaire, des maux de tête et une perte de conscience (*Rajkumar et Kim, 2021*).

**Tableau I.3 :** Propriétés physico-chimiques du paraoxon-éthyl (*Millerioux et al., 2009*).

Nomenclature	Paraoxon-éthyl
Formule brute	$C_{10}H_{14}NO_6P$
Nom chimique	diethyl paraoxon, diethyl 4-nitrophenyl phosphate
Masse molaire en $g.mol^{-1}$	275,19
pKa	1,98
Solubilité dans l'eau à 25°C ( $g.L^{-1}$ )	13

### I.7. Détection des polluants organiques

Pour les raisons, citées ci-dessus, liées aux effets néfastes des polluants organiques, la détermination rapide et précise de traces de ces polluants notamment les pesticides est devenue de plus en plus importante afin de protéger l'environnement et la santé des organismes. La détection de ces polluants a fait l'objet de nombreux travaux. Les méthodes d'analyse traditionnelles, telles que la chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons (CPG-DCE), la chromatographie liquide haute performance avec détecteurs UV-Vis (HPLC-UV-Vis), etc. ont été largement utilisées pour la détermination des pesticides. En revanche les techniques électrochimiques ont un mérite plus élevé par rapport aux autres car elles peuvent détecter des analytes à des limites de détection basses avec une sensibilité élevée et présentent de larges plages de réponse linéaire et une reproductibilité (*Rajkumar et Kim, 2021*).

### I.8. Conclusion

A l'issue de ce chapitre, il ressort que la production et l'utilisation de produits chimiques dans l'industrie ou l'agriculture génèrent une pollution de l'eau par des polluants de nature organique. Bien que présentes en faibles quantités, ces substances organiques ont

des conséquences néfastes sur l'environnement et la santé humaine. Dans notre travail, nous avons ciblé les molécules suivantes : le phénol le 4-nitrophénol et le paraoxone-éthyle qui est un métabolite du parathion. Ce dernier est l'un des principaux composants de pesticides organophosphorés et ont des effets toxiques sur la santé et sur l'environnement. La détection de ces molécules est très importante pour pouvoir envisager les moyens de traitement avant leur rejet dans la nature.

# CHAPITRE II

## Chapitre II

### Généralités sur les capteurs électrochimiques

#### II.1. Introduction

La détection d'une espèce chimique ou biochimique ainsi que l'évaluation de sa quantité ou de sa concentration peuvent être faites soit à l'aide d'instruments d'analyse tels que les chromatographes ou les divers spectromètres, soit à l'aide de capteur. Les instruments d'analyse sont généralement complexes, coûteux et souvent difficiles à mettre en œuvre. Ils sont aussi le plus souvent volumineux et tributaires de sources d'énergie relativement importantes, donc peu adaptés à l'analyse sur site. Ils sont enfin affligés de temps de réponse souvent très longs (préparation des échantillons, étalonnage, durée de l'analyse proprement dite, sortie des données, etc.). En revanche, ils présentent un avantage capital : la conception de ces instruments d'analyse permet d'obtenir une analyse complète du milieu. Des capteurs chimiques ou biochimiques auxquels de nombreux ouvrages ont été consacré récemment ont pour but, la compacité, les conceptions technologiques simples et un faible coût (*Renault et al. 1994*).

Ce chapitre porte sur des généralités sur les capteurs chimiques notamment les capteurs électrochimiques (types de capteurs, caractéristiques, domaines d'utilisation et matériau d'électrode). La dernière partie de ce chapitre est consacré au dioxyde de manganèse, comme matériau potentiel dans la détection de polluants organiques.

#### II.2. Capteurs

Un capteur est un dispositif qui transforme une grandeur mesurande non électrique (physique, chimique ou biologique) en une grandeur électrique « signal » (charge, tension, courant ou impédance comme illustré sur la Figure II.1 (*Asch, 1999 ; Fabry et Gondran, 2008 ; Abbou, 2013*)).



**Figure II.1.** Principe d'un capteur.

### II.3. Types de capteurs

Il existe plusieurs classifications de capteurs. La plus répandue se réfère à la nature des mesurandes ou à la transduction, de façon indépendante de l'utilisation (Fabry et Gondran, 2008).

#### II.3.1. Capteurs physiques

Ce sont des dispositifs sensibles à des phénomènes physiques, les mesurandes étant notamment la température, la pression (totale), la masse, la vitesse, le déplacement, la position (niveau), le débit, la force (accélération), le rayonnement (visible, UV, RX, gamma, IR, microondes) (Abbou, 2013).

#### II.3.2. Capteurs chimiques

Les capteurs chimiques ont pour but de détecter les changements de liquide ou les changements chimiques dans l'air. Dans les grandes villes, où il est nécessaire de surveiller les développements et de protéger la population, ils jouent un rôle essentiel (Seiyama, 2013 ; Fonollosa, 2018). Ces capteurs sont utilisés dans un large éventail d'industries, y compris la surveillance de l'environnement industriel (analyses d'effluents et de milieux naturels, liquides ou gazeux) et les processus de contrôle, détecter les produits chimiques nocifs libérés intentionnellement ou par inadvertance, détection d'explosifs et radioactifs, industries pharmaceutiques et laboratoires (Stetter et Penrose, 2002 ; Johnson et al., 2007).

Un capteur chimique est donc un dispositif qui transforme une information chimique comme la concentration ou la nature d'une espèce en un signal exploitable pour l'analyse. Parmi les modes de transduction les plus courants concernant les capteurs chimiques, on peut citer la transduction optique (UV-visible), les capteurs à effet de masse (piézoélectriques), etc. ou encore les capteurs électrochimiques (Pally, 2016).

### II.3.3. Caractéristiques d'un capteur

Les qualités d'un capteur par rapport à la nature de la grandeur à mesurer et aux conditions de mesure sont appréciées en déterminant ses six principales caractéristiques : les trois « S » : Sensibilité, Sélectivité et Stabilité mais aussi la réversibilité, la reproductibilité, la limite de détection et le temps de réponse et de recouvrement (*Baha, 2007*).

#### ➤ Sensibilité

Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. Il est calculé par le quotient de l'accroissement de la réponse électrique du capteur par l'accroissement de la concentration du polluant. Un capteur est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie (*Ayad et al. 2008*). La sensibilité est donc :

$$S = \Delta R / \Delta C \quad (\text{II.1})$$

Où : S est la sensibilité au gaz. R est la réponse du capteur (la sortie du capteur, changement de masse ou résistance ou conductance, etc.) et C, la concentration du polluant.

#### ➤ Sélectivité

C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé. Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données ou en d'autres termes, un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz (*Duarte et al., 2014*).

#### ➤ Stabilité

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme (*Parret, 2006 ; Chalabi, 2007*).

#### ➤ Temps de réponse

Temps requis pour atteindre 90% de la réponse en régime après mise en contact avec le gaz à détecter (*Berry et Brunet, 2008*).

➤ **Limite de détection**

La valeur la plus basse de concentration qui peut être détectée par un capteur, dans des conditions définies (*Halata, 2016*).

Dans le cas de capteurs électrochimiques, la limite de détection dépend essentiellement du rapport entre le courant faradique et le courant capacitif, ainsi que de la présence d'un courant résiduel. Le courant faradique résulte du processus de changement de l'état d'oxydation des espèces électroactives ciblées. Le courant capacitif résulte de l'établissement de la double couche électrique à l'interface solide/liquide, liée à la variation de la charge interfaciale au cours du temps. L'interface électrode/solution agit dans ce cas comme un condensateur et nécessite une certaine quantité d'électricité pour se charger. Le courant résiduel est quant à lui lié à la présence d'impuretés électroactives (des précautions opératoires, visant à éviter ou à éliminer ces impuretés, permettent de le minimiser) (*Jasmin, 2015*).

➤ **Reproductibilité**

Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée (*Boutamine, 2014*).

## **II.4. Capteurs électrochimiques**

### **II.4.1. Définition**

Un capteur électrochimique dont le principe est schématisé sur la Figure II.2, est basé sur la variation de paramètres électriques stimulés ou spontanés dus à la présence de l'analyte (*Pally, 2016*). C'est donc un dispositif simple qui transforme une information chimique (nature et concentration d'une espèce spécifique) en un signal facilement exploitable pour l'analyse (*Jasmin, 2015*).

Dans le cas de ce type de capteurs le récepteur est l'électrode ou matériau conducteur qui a pour fonction de venir assurer l'interface entre l'analyte (le polluant) et le reste du capteur, constitué du transducteur et du système assurant le traitement du signal (*Pally, 2016*). Le transducteur a pour rôle de traduire un signal physique en un signal électrique. Il existe plusieurs modes de transduction pour les capteurs électrochimiques reposant sur des principes

différents (Mathieu-Scheers, 2018). Le potentiostat joue à la fois le rôle de transducteur et d'analyseur. Le signal exploité correspond donc aux processus électrochimiques de l'analyte qui se produisent à la surface de l'électrode (Stradiotto, 2003 ; Jasmin, 2015).

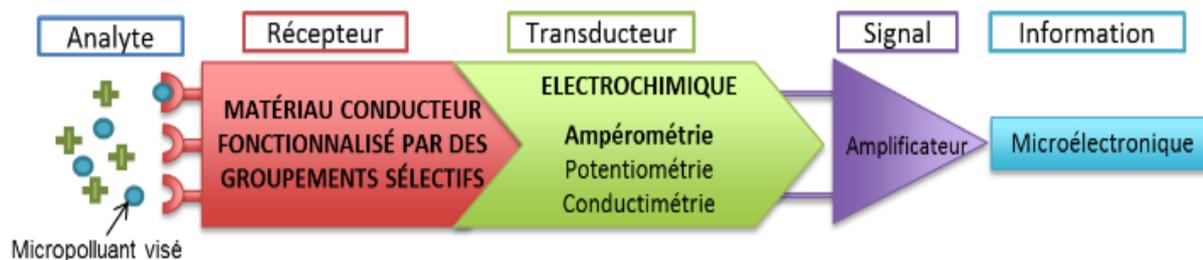


Figure II.2 : Schéma d'un capteur électrochimique (Pally, 2016).

Ces capteurs sont particulièrement intéressants en raison de leur sensibilité élevée, de leur sélectivité, de leur simplicité de mise en œuvre (pas de main-d'œuvre qualifiée nécessaire comparée aux techniques de laboratoire) et de leur faible coût (achat et entretien). Ils font partie des premiers capteurs à avoir atteint le stade commercial avec un vaste domaine d'applications (médicales, industrielles, environnementales et agricoles) (Stradiotto, 2003). L'électrochimie offre en effet des perspectives intéressantes quant à la miniaturisation et à l'industrialisation à faible coût, leur temps de réponse relativement court de capteurs simples, fiables et robustes. Afin d'accéder à des niveaux de sensibilité comparables à ceux atteints par les techniques de laboratoire, de nombreuses recherches pour l'amélioration des capteurs électrochimiques sont en développement croissant (Jasmin, 2015).

## II.4.2. Types de capteurs électrochimiques

La classification généralement adoptée pour les capteurs électrochimiques est basée sur les différents modes de transduction électrochimiques. Ces capteurs se répartissent en trois types.

### II.4.2.1. Capteurs conductimétriques

Ce type de capteurs est basé sur des variations de conductivité électrique d'un film ou d'un matériau, générées par la présence de l'analyse en solution. Tout comme les capteurs potentiométriques, les capteurs conductimétriques sont fondamentalement non sélectifs et ce n'est qu'avec une fonctionnalisation de surface judicieuse que la sélectivité de ces capteurs s'est considérablement améliorée (Stradiotto, 2003 ; Jasmin, 2015). L'application la plus

courante est le suivi de la qualité de l'eau dans les systèmes de production d'eau déminéralisée à partir de lits échangeurs d'ions, où l'augmentation importante de la conductivité signale une augmentation de la concentration en ions et donc l'apparition d'ions indésirables dans l'eau (*Jasmin, 2015*).

#### II.4.2.2. Capteurs potentiométriques

Les méthodes potentiométriques sont basées sur la loi de Nernst reliant le potentiel de l'électrode et la concentration du polluant appartenant à un couple d'oxydoréduction (*Pally, 2016*). Le dispositif potentiométrique le plus couramment utilisé est l'électrode de pH (*Cherchour et al., 2011*). Ce type de capteurs a également déjà été utilisé pour la détection de micropolluants métalliques (*Jasmin, 2015*). Le terme « potentiométrie » est utilisé de façon restrictive car on devrait préciser « potentiométrie sous courant nul ». Le capteur subit des variations de potentiel par simple mise en contact d'un matériau avec les espèces présentes dans le milieu analysé. Son principe de base repose sur des propriétés thermodynamiques d'équilibre (échanges réversibles). Une électrode de référence, éventuellement intégrée, est toujours nécessaire. Le capteur, qui délivre lui-même le signal électrique, est un générateur. Sauf dans quelques cas que l'on précisera dans la deuxième partie de l'article (à paraître), ce type de capteur ne consomme pas de matière et ne perturbe (*Jaffrezic-Renaud et al., 2002*).

#### II.4.2.3. Capteurs ampérométriques

Ces capteurs sont basés sur la mesure de l'intensité du courant issu d'une réaction d'oxydation ou de réduction des espèces électro-actives sur la surface de l'électrode à un potentiel constant appliqué entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire. Le potentiel appliqué sert de force motrice au transfert d'électrons. Le courant résultant est une mesure directe du taux de transfert d'électrons et est fonction de la concentration de l'espèce électro-actives oxydée ou réduite à la surface de l'électrode. Les électrodes à base de carbone, telles que le carbone vitreux, l'électrode à pâte de carbone, le diamant dopé au bore, et plus récemment les nanotubes de carbone et le graphène, sont les matériaux les plus couramment utilisés pour développer ce type de capteurs (*Bourourou, 2015*).

Les capteurs ampérométriques et coulométriques ont des réponses linéaires, ils sont donc mieux adaptés pour suivre des fluctuations autour d'une valeur nominale (*Jaffrezic-Renaud et al., 2002*). Les performances analytiques des capteurs électrochimiques sont

intrinsèquement liées au récepteur, à la nature des matériaux d'électrodes, à leur géométrie, mais aussi au choix de la méthode électro-analytique et notamment de la technique électrochimique associée (vitesse de balayage, technique pulsée, etc.) (Pally, 2016).

### II.4.3. Matériau d'électrode

Le récepteur dans le cas des capteurs électrochimiques ampérométriques est généralement composé du matériau d'électrode et d'une couche fonctionnelle. Le matériau de l'électrode a une importance capitale puisque celui-ci influencera en grande partie les propriétés du capteur. Une conductivité élevée, un large domaine d'électro-activité, une cinétique de transfert de charge rapide (qui dépend certes de la réaction considérée donc du micropolluant cible mais aussi de la nature de l'électrode) sont les caractéristiques requises par le matériau d'électrode constituant le capteur. Il est aussi nécessaire de prendre en compte la robustesse du matériau vis-à-vis des contraintes qui lui seront imposées pendant son utilisation. Il doit de plus posséder une bonne inertie chimique et une résistance mécanique suffisante qui lui permettra de conserver son intégrité pendant un séjour prolongé dans le milieu d'analyse. La couche fonctionnelle, quant à elle, a pour but de pré-concentrer le polluant cible à la surface de l'électrode. Si elle est sélective, elle pourra aussi limiter les interférences avec d'autres espèces chimiques présentes dans le milieu. Elle permet donc d'améliorer les performances analytiques des électrodes en augmentant à la fois leur sensibilité et leur sélectivité. Il faut noter que les couches fonctionnelles doivent aussi être robustes et inertes vis-à-vis des milieux d'analyse. Le choix du matériau d'électrode est donc primordial, les plus couramment utilisés dans la littérature sont l'or, le platine et le carbone (Mathieu-Scheers, 2018).

Dans ce présent travail, le mode de transduction est ampérométrique et l'électrode de travail sera fonctionnalisée par une couche, à base de couches minces d'oxyde métallique, sensible aux micropolluants visés.

### II.5. Dioxyde de manganèse

Le dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) est l'un des composés les plus importants du manganèse (IV) en raison de sa valeur pratique et de son pouvoir oxydant. Environ une trentaine de phases naturelles ou synthétiques a été identifiée. La différence fondamentale d'une Variété à une autre réside dans le rapport O/M, la présence d'autres éléments comme

des cations alcalins, alcalino-terreux et parfois de cations lourds et la présence d'hydroxydes et de molécules d'eau libres. Les composés du manganèse sont relativement répandus dans l'environnement, ce qui fait que l'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_x$ ) est peu cher et il est également peu toxique (*Chabre et Pannetier, 1995 ; Hamidou et Chebab, 2020*).

### II.5.1. Propriétés du dioxyde de manganèse

#### ➤ Propriétés physiques

Le dioxyde de manganèse de masse molaire  $86,94 \text{ g.mol}^{-1}$  existe sous au moins 6 variétés allotropiques distinctes, avec des formes cristallines et des états d'hydratation différents. La variété la plus courante ( $\beta$ ), présente dans la pyrolusite naturelle, se caractérise par un haut degré de cristallinité (structure tétragonale), la composition la plus proche de la constitution stœchiométrique et une faible réactivité. Sa coloration est gris acier pour les produits massifs, noir pour les poudres. Sa densité est de 5,026. Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore (*Ait Jaoud et Dehouche, 2019*).

Les dioxydes de manganèse sont des semi-conducteurs. L'augmentation de la température fait croître la conductivité électrique suivant la relation II.2. La conductivité augmente exponentiellement quand la teneur en eau présente dans la structure cristalline de  $\text{MnO}_2$  diminue (*Bounab et Teffah, 2019*) :

$$\sigma = A \cdot \exp(-B/T) \quad (\text{II.2})$$

Où : A : constante, B : induction magnétique,  $\sigma$  : conductivité et T : température.

Les dioxydes de manganèse sont des éléments paramagnétique à cause de l'existence de trois électrons célibataires sur la sous couche 3d de l'ion  $\text{Mn}^{4+}$ . L'étude des propriétés magnétiques des dioxydes de manganèse montre que la susceptibilité magnétique peut être utilisée pour identifier les différents types de  $\text{MnO}_2$ . Un classement par ordre décroissant de la susceptibilité paramagnétique est donné selon l'ordre suivant (*Belabani et Madi, 2018 ; Zidani et Araoui, 2015*) :



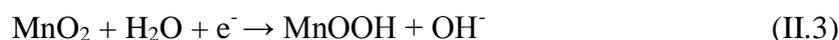
➤ **Propriétés chimiques**

- Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique ;
- Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore ;
- Le dioxyde de manganèse se décompose avec dégagement d'oxygène formation de sesquioxyde de manganèse ;
- C'est un composé très réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant ;
- Il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures, etc. Il joue également un rôle d'oxydant vis-vis de certains acides ;
- Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide peroxosulfuriques peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse (*Belabani et Madi, 2018 ; Hafidi et Achouche, 2021*).

➤ **Propriétés électrochimiques**

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme cathode dans les piles salines ou alcalines, en présence du carbone (graphite naturel ou noir d'acétylène) qui augmente la conductivité électrique (*Chalmin, 2002*). Les réactions électrochimiques qui se déroulent à la cathode et à l'anode sont :

- **A la cathode**



- **A l'anode**



- **Réaction globale**



Les performances électrochimiques des oxydes de manganèse dépendent de diverses propriétés telles que leur surface spécifique (et leur porosité) électrochimiquement active, leur morphologie, leur cristallinité, leur conductivité, etc. Toutes ces propriétés peuvent en effet varier selon les conditions de synthèses (précurseurs utilisés, durée de la synthèse, température de la synthèse, type de synthèse, etc.) (*Mery, 2016*).

### ➤ Propriétés d'adsorption

Le dioxyde de manganèse possède une grande capacité d'adsorption des ions métalliques et attire ainsi l'intérêt scientifique. Il se traduit par l'enrichissement en métaux lourds des sédiments riches en manganèse. Le dioxyde de manganèse peut également agir comme adsorbant et oxydant pour de nombreuses espèces organiques naturelles ou synthétiques (*Ait Jaoud et Dehouche, 2018 ; Zidani et Araoui, 2015*).

### ➤ Propriétés catalytique

Le dioxyde de manganèse est souvent utilisé comme catalyseur d'oxydation. De nombreuses études ont montré une bonne activité catalytique pour l'oxydation des polluants organiques contenus dans les sols et dans l'environnement aquatique (*Ait Jaoud et Dehouche, 2018*). Plus récemment, les chimistes inorganiciens se sont à nouveau penchés sur les oxydes de manganèse pour catalyser l'oxydation de composés organiques volatils, catalyser des réactions de réduction sélective comme celle de NO par NH<sub>3</sub>, catalyseur de l'oxydation de l'eau (*Shmith, 2014*).

### ➤ Propriétés d'échange d'ions

De nombreux chercheurs ont confirmé que les potentiels d'électrodes de MnO<sub>2</sub> sont reliés à leur propriété d'échange d'ion où les surfaces des particules de MnO<sub>2</sub> peuvent être hydroxylées par hydratation des sites en surface. La présence de groupes hydroxyle sur la surface des particules de MnO<sub>2</sub> favorise la réaction d'échange d'ion, un cation est alors adsorbé et un ion hydrogéné est libéré ; un équilibre de réaction d'échange d'ion s'établit entre le groupement -OH et les ions en solution, ce mécanisme d'échange proposé ne considère que l'échange superficiel (*Belabani et Madi, 2018*).

## II.5.2. Domaine d'application

Le dioxyde de manganèse est un oxyde très étudié et utilisé dans plusieurs domaines. L'utilisation principale du dioxyde de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles. Le dioxyde de manganèse (Li-MnO<sub>2</sub>) est utilisé dans les piles primaires au lithium commerciales. Leur tension délivrée varie de 1,5 à 3,7 V soit plus du double de celle délivrée par les piles salines et alcalines. Elles sont de consommation courante, utilisées dans les appareils électroniques, les appareils photos, etc. Les applications des batteries secondaires au

lithium concernent le marché des portables électroniques de grande consommation à savoir le téléphone, l'ordinateur, etc. (Ait Jaoud et Dehouche, 2018).

Il a été reporté que le dioxyde de manganèse synthétisé par différents procédés (chimique, électrochimique, etc.) peut être utilisé comme un matériau catalytique pour des métaux lourds lors des traitements des eaux chargées en métaux lourds et déchets radioactifs et la dépollution des effluents organiques tels que l'oxydation des glucides, dégradation des colorants phénoliques (phénothiazines) contenus dans les eaux résiduaires, etc. Le dioxyde de manganèse est également utilisé pour la décomposition de  $H_2O_2$  ou encore comme filtre pour l'élimination des polluants atmosphériques ( $CO$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$ ) (Ait Jaoud et Dehouche, 2018).

Le  $MnO_2$  présente une sensibilité au pH et de nombreux travaux sur les capteurs pH sont principalement destinés à l'élaboration des capteurs à base d'oxyde moins coûteux, plus petit et moins fragile pour fournir des réponses stables. Il est aussi important de proposer des méthodes de synthèse rapides et reproductibles de ces capteurs ainsi que d'élargir leur domaine de stabilité en fonction du pH et de la température (Zidani et Araoui, 2015).

### II.5.3. Dioxyde de manganèse électrolytique

Le dioxyde de manganèse électrolytique (EMD) est obtenu par oxydation anodique de sulfate de manganèse dans de l'acide sulfurique chaud. Bien que plus coûteux, l'EMD a l'avantage de fournir une capacité de cellule plus élevée avec une capacité de débit améliorée (pour les applications lourdes ou industrielles) et sa polarisation est nettement inférieure par rapport aux autres types (Kordesch et al. 2009 ; Adjal et Lamari, 2020). Les anodes utilisées sont, le graphite, le titane, l'or, le platine, le plomb et le carbone vitreux (Announ et Chaou, 2018 ; Zidani et Araoui, 2015 ; Cherchour, 2012).

Le choix de la nature de l'anode est une affaire de compromis, il faut en effet concilier des impératifs de résistances des matériaux aux chocs reçu lors du retrait du dépôt, de résistance à la corrosion et à la passivation. Cette anode doit également permettre une bonne adhésion du dépôt, assurer un bon contact électrique et être réutilisable plusieurs fois sans pollution du dioxyde. La réaction globale de formation de  $MnO_2$  s'écrit :



## **II.6. Conclusion**

Les capteurs électrochimiques sont basés sur les différents modes de transduction électrochimiques. Notre étude portera sur l'élaboration d'un capteur ampérométrique vu les avantages que présente ce type de capteurs : quantification des espèces « cibles » avec une assez bonne précision et pour des seuils de détection assez bas. Grace aux propriétés remarquables du dioxyde de manganèse, ce dernier peut être un bon candidat comme matériau d'électrode pour l'élaboration de notre capteur ampérométrique de micropolluants organiques visés (phénol, 4-nitrophénol et paraoxone-éthyle).

# CHAPITRE III

## Chapitre III

### Techniques et conditions expérimentales

#### III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la mise en œuvre expérimentale de notre étude. La première partie concerne une description des techniques électrochimiques employées. La deuxième partie présente la cellule électrochimique et le dispositif expérimental. La dernière partie est dédiée à la présentation des produits chimiques et des modes opératoires utilisés d'une part, pour l'électrosynthèse des films minces de dioxyde de manganèse et d'autres part, l'application de ce matériau pour la détection électrochimique de micropolluants : phénol, 4-nitrophénol et le paraoxon-éthyle.

#### III.2. Techniques électrochimiques

##### III.2.1. Voltampérométrie cyclique (CV)

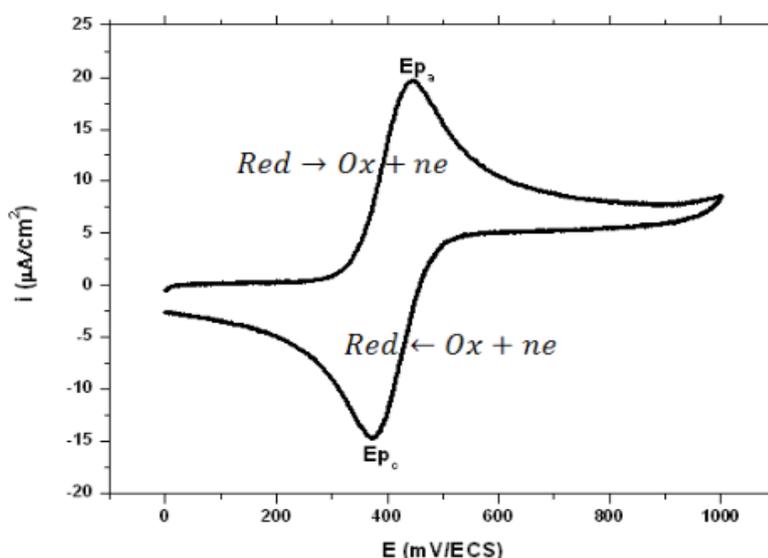
La voltampérométrie cyclique ou voltammétrie cyclique (CV pour Cyclic Voltammetry) est une méthode potentiodynamique qui permet d'évaluer la nature électrochimique d'un système. Elle a été brièvement illustrée par Randles pour la première fois en 1938 (*Randles, 1948*) basée sur la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué à une électrode. L'exploitation des données fournit rapidement des informations sur le comportement redox des espèces électroactives en solution, la cinétique et la réversibilité des réactions hétérogènes (*Girault, 2007*). Cette technique est considérée comme la plus universelle des méthodes électrochimiques, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réaction ou comme technique analytique.

Le principe de la voltampérométrie cyclique consiste à tracer des courbes courant-potential avec variation continue du potentiel d'électrode selon une vitesse de balayage en potentiel constant et un domaine de potentiel à explorer programmé, allant d'une valeur de départ ou initiale  $E_i$  à une valeur final de potentiel  $E_f$ . On peut distinguer trois modes opératoires suivant le programme de variation imposé au potentiel:

- La voltampérométrie linéaire qui correspond à un balayage «aller».

- La voltampérométrie triangulaire simple qui correspond à un balayage «aller» suivi d'un balayage «retour».
- La voltampérométrie triangulaire cyclique qui correspond à plusieurs balayages «aller» et «retour»

Pour un système réversible (Figure III.1), l'équation (de réduction) consiste à définir le courant du pic en fonction de la concentration de l'espèce (Ox). Pour un système irréversible, le transfert de charge est plus faible que le transfert de la matière. Le courant est proportionnel à la concentration (Wang, 2006).

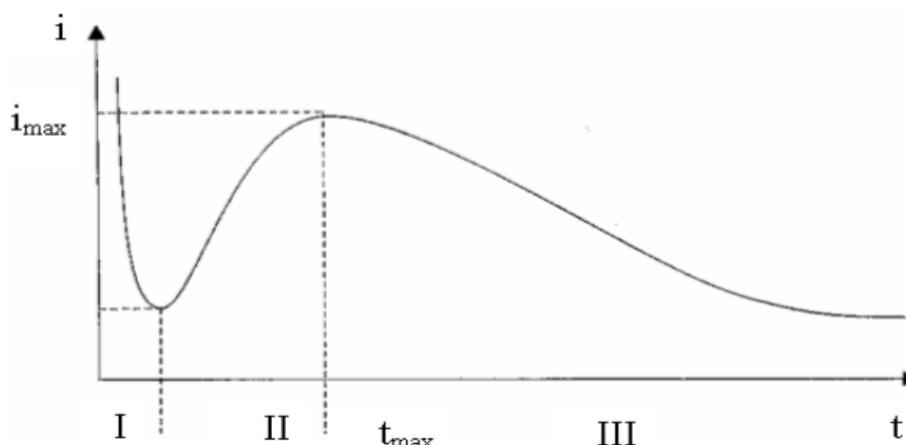


**Figure III.1** : Voltampérogramme cyclique typique pour un système redox réversible.

### III.2.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique basée sur le suivi de l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel constant imposé à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. Cette méthode présente un intérêt dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques (Tremillon, 1993).

La courbe courant en fonction du temps illustrée sur la Figure III.2 donne des indications sur les mécanismes opérant à l'interface électrode/électrolyte (Southampton Electrochemistry Group, 1985).



**Figure III.2 :** Allure d'une courbe courant-temps.

- La partie I, correspond à la charge de la double couche donc au temps nécessaire pour la formation des germes.
- La partie II, le courant  $i$  (ou densité de courant  $i$ ) croît en parallèle avec la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur  $i_{\max}$  au moment  $t_{\max}$ .
- La partie III, le courant est limité par la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte.

Cette technique a été utilisée pour la synthèse électrochimique des films de dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) sur une électrode de carbone vitreux par oxydation des ions  $\text{Mn}(\text{II})$  à température ambiante.

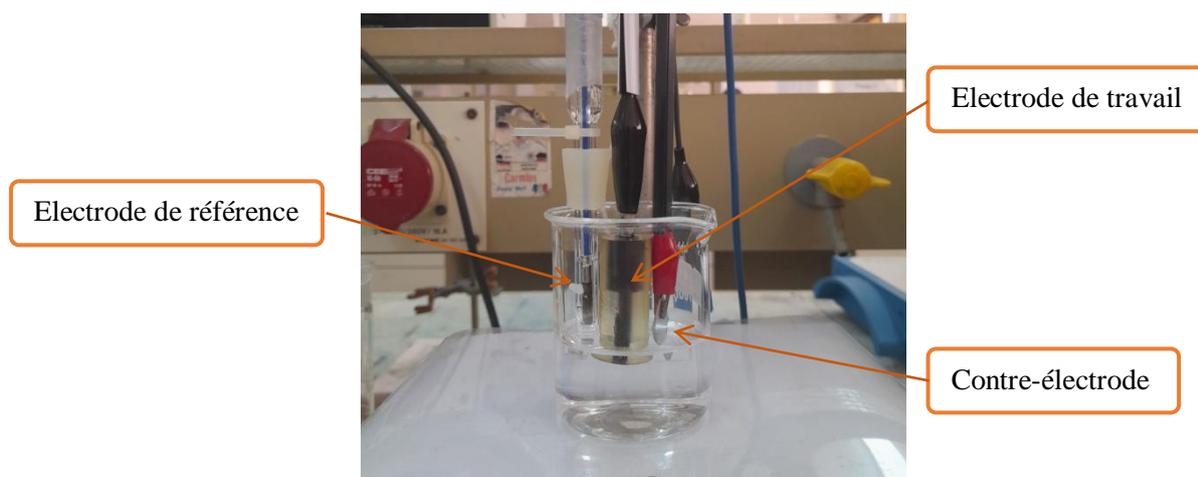
### III.2.3. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une technique électrochimique largement utilisée à des fins analytiques, pour caractériser une électrode, un dépôt et pour étudier des mécanismes réactionnels. Le principe de cette technique consiste à imposer à un système électrochimique un courant habituellement d'une intensité constante et de mesurer en fonction du temps la différence de potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence appropriée (Oularbi, 2018). Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel spontané de l'électrode en fonction du temps. Le potentiel comporte, dans ce cas, plusieurs dénomination selon les auteurs : potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), potentiel d'abandon ( $E_{\text{ab}}$ ) ou encore potentiel en circuit ouvert ( $E_{\text{ocp}}$ ) (Zidani et Araoui 2015).

### III.3. Cellule électrochimique et dispositif expérimental

#### III.3.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée (Figure III.3) est constituée de trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence et électrode auxiliaire) immergées dans la solution à analyser dans laquelle s'effectue une réaction d'oxydation ou de réduction, les essais électrochimiques sont effectués à température ambiante et en milieu aéré.



**Figure III.3 :** Cellule électrochimique utilisée.

#### - Electrode de travail (ET)

L'électrode travail : Les films de dioxyde de manganèse ont été électrodéposé sur un substrat de carbone vitreux (GC) (Glassy carbon) dont la surface  $S = 0,07 \text{ cm}^2$ . Ce matériau possède des propriétés exceptionnelles (une résistance aux hautes températures, une bonne conductivité électrique, une inertie chimique ainsi qu'une très faible porosité (qui assure son imperméabilité aux gaz et aux liquides) (*Jasmin, 2015*). Avant utilisation, l'ET est nettoyée par un polissage, à l'aide avec du papier SiC de grain 2400, puis rincée avec de l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

Il est important de souligner que l'électrode GC est fréquemment utilisée dans le domaine de l'analyse électrochimique en raison de sa nature très stable et il peut détecter parfaitement. Dans le domaine de la détection des éléments traces, le carbone vitreux nu est très utilisé comme surface active d'électrodes tournantes, pour des analyses en systèmes dynamiques à écoulement (flow analysis) mais aussi pour des analyses par sono-électrochimie. Enfin, le carbone vitreux est aussi un très bon substrat pour l'électrodépôt de

films d'or, de platine ou de bismuth (*Van der Linden et Dieker, 1980 ; Jasmin, 2015*). L'ET sera polarisée au cours de la caractérisation et son potentiel sera alors mesuré par rapport à l'électrode référence.

- **Electrode de référence (ER)**

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exacte entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail. L'électrode de référence utilisée est au sulfate mercurieux, saturée en sulfate de potassium (ESS) de type Radiomètre dont le potentiel est égale à 0,655 V/ENH.

- **Contre-électrode (CE)**

La contre-électrode (CE) ou l'électrode auxiliaire assure et mesure le passage du courant dans cellule électrochimique, pour assurer un dépôt sur l'électrode de travail. Cette dernière est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant, elle possède usuellement une large surface par rapport à l'électrode de travail. L'électrode auxiliaire utilisée dans le cadre de ce travail est une plaque de platine.

### III.3.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé lors de notre étude est représenté sur la Figures III.4. Ce dispositif est composé d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliée à un Potentiostat/Galvanostat de marque AutoLab (PGSTAT 30) et piloté par un micro-ordinateur.



Figure III.4 : Dispositif expérimental utilisé avec AutoLab (PGSTAT 30).

### III.4. Produits chimiques et modes opératoires

#### III.4.1. Produits chimiques et électrolytes

Les solutions électrolytiques utilisées dans notre étude sont préparées en utilisant l'eau distillée. Les caractéristiques des produits utilisés sont représentées dans le Tableau III.1 suivant :

Tableau III.1 : Caractéristiques des produits chimiques.

Produit	Formule chimique	Marque	Pureté (%)	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SIGMA-ALDRICH	96-98	98,07
Hydroxyde de sodium	NaOH	SIGMA-ALDRICH	98-100,5	40
Chlorure de sodium	NaCl	GPR RCTAPUR	99	58,44
Sulfate de manganèse (II) monohydraté	MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	BIOCHEM Chemopharma	98	169,11
Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	BIOCHEM Chemopharma	99,5	94,11
Acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	AnalaR NORMAPUR	100	60,05
Acétate de sodium trihydraté	CH <sub>3</sub> COONa.3H <sub>2</sub> O	Pro analysi MERK	99,8	136,08
4-Nitrophénol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	-	-	139,11
Paraoxone éthyle	O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OP(O) (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-	98,3	275,20

### III.4.2. Modes opératoires

#### III.4.2.1. Préparation de l'électrode à base de film mince de dioxyde de manganèse

L'élaboration de l'électrode de travail à base de film mince de dioxyde de manganèse a été préparé comme suit : des films minces de  $\text{MnO}_2$  ont été électrodéposés sur un substrat de carbone vitreux (GC/ $\text{MnO}_2$ ) par voltampérométrie cyclique et par chronoampérométrie à potentiel imposé en utilisant une solution électrolytique acide de sulfate de manganèse (II) monohydraté (0,3 M) dont le pH est ajusté à 1,8 à l'aide d'un pH-mètre (OHAUS STARTER 2100). L'électrosynthèse de ces films a été réalisée à température ambiante dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes comportant une électrode de travail (GC), une électrode de référence (ESS) et une plaque de platine comme contre électrode.

La caractérisation électrochimique de l'électrode obtenue a été effectuée par chronopotentiométrie à courant nul dans des solutions aqueuses : acide sulfurique (0,1 M), tampon acétate (0,1 M, pH = 4,75), chlorure de sodium (0,1 M), hydroxyde de sodium (0,1 M).

#### III.4.2.2. Détection des micropolluants

La détection des micropolluants organiques étudiés à savoir le phénol, le 4-nitrophenol et le paraoxone-éthyle de mêmes concentrations (20 ppm) a été réalisée par voltampérométrie cyclique et par chronoampérométrie à potentiel imposé en milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 M) sous agitation en utilisant une plaque d'agitation (VELP).

# CHAPITRE IV

## Chapitre IV

### Résultats et discussion

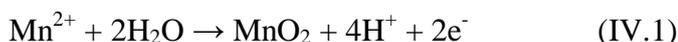
#### IV.1. Introduction

Ce dernier chapitre expose les résultats expérimentaux de notre étude. Dans un premier temps, nous discuterons les résultats relatifs à la synthèse électrochimique des films de dioxyde de manganèse sur une électrode de carbone vitreux. La couche formée constituera le récepteur du capteur qui viendra assurer l'interface entre le polluant et le reste du capteur. Dans un second temps, nous discuterons les résultats de l'application de ces films pour la détection électrochimique de trois molécules : le phénol, le 4-nitrophénol et le paraoxone éthyle.

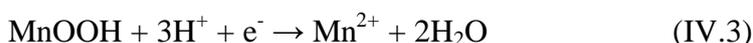
#### IV.2. Synthèse électrochimique des films minces de dioxyde de manganèse

La synthèse électrochimique des films minces de dioxyde de manganèse sur une électrode de carbone vitreux (GC) est précédée par une caractérisation par voltampérométrie cyclique (CV) du substrat GC dans le milieu électrolytique de synthèse en absence et en présence d'ions manganoux  $Mn^{2+}$ . Les résultats sont représentés sur la Figure IV.1 (a) et (b).

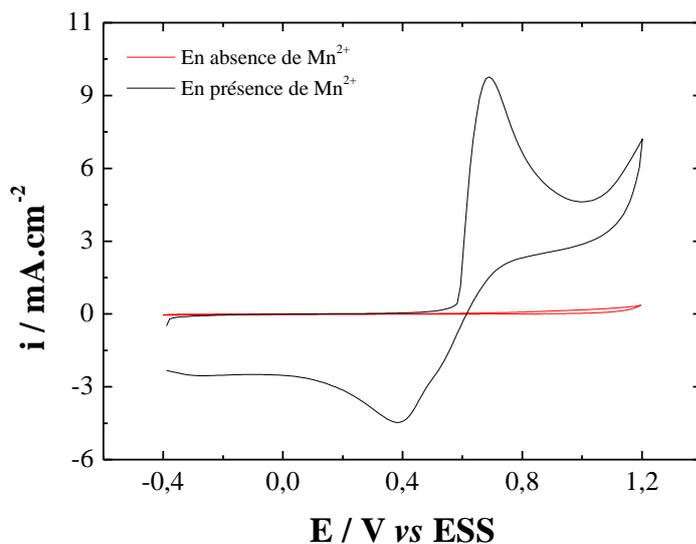
Les CV enregistrées et représentées sur la Figure IV.1 (a) montrent qu'aucun pic n'a été observé en absence des ions  $Mn^{2+}$ . Par contre, l'allure du voltampérogramme est différente en présence de ces ions métalliques. La partie anodique révèle la présence d'un pic d'oxydation à 0,679 V/ESS correspondant à l'électrodépôt de  $MnO_2$  sur l'électrode GC suivant la réaction (IV.1) suivant :



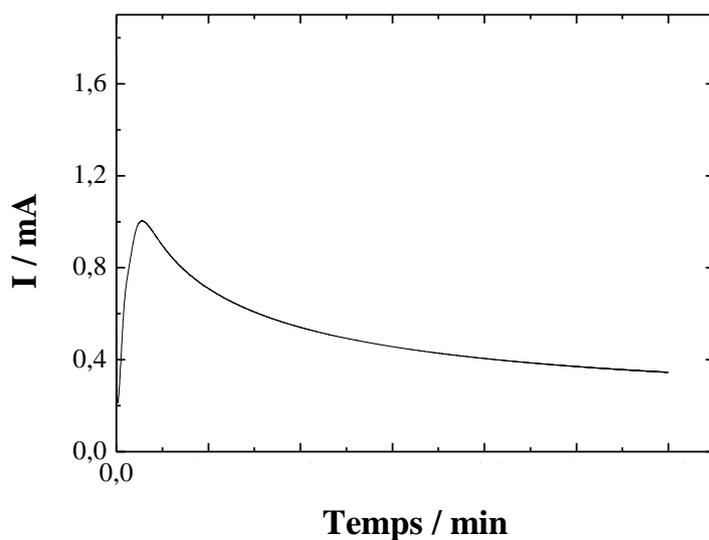
Le balayage cathodique fait apparaître deux pics de réduction. Le premier pic est observé à 0,4 V/ESS et le second, plus large, est observé à -0,27 V/ESS. Ces pics sont attribués à la réduction des  $MnO_2$  en  $MnOOH$  et à la réduction de ce dernier en ions  $Mn^{2+}$  respectivement, suivants les équations (IV.2) et (IV.3) suivantes (*Cherchour, 2012*) :



(a)



(b)



**Figure IV.1 :** Courbes de (a) : voltampérométrie cyclique ( $V_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ ) et (b) : chronoampérométrie sur l'électrode GC,  $\text{MnSO}_4.H_2O$  (0,3M) et  $\text{pH} = 1,8$ .

La chronoampérométrie à potentiel imposé a été utilisée pour la synthèse des films de dioxyde de manganèse sur l'électrode GC (Figure IV.1 (b)). Cette technique électrochimique a été choisie pour son utilisation facile et rapide et permet d'obtenir des films très adhérents sur l'électrode GC. Le courant augmente, sorte de pic suivi d'une baisse rapide correspondant au chargement de la double couche et aux processus simultanés de nucléation / croissance du film mince de dioxyde de manganèse, puis le courant se stabilise à une valeur non nulle. Le film obtenu est très adhérent et de couleur noir. La caractérisation morphologique par

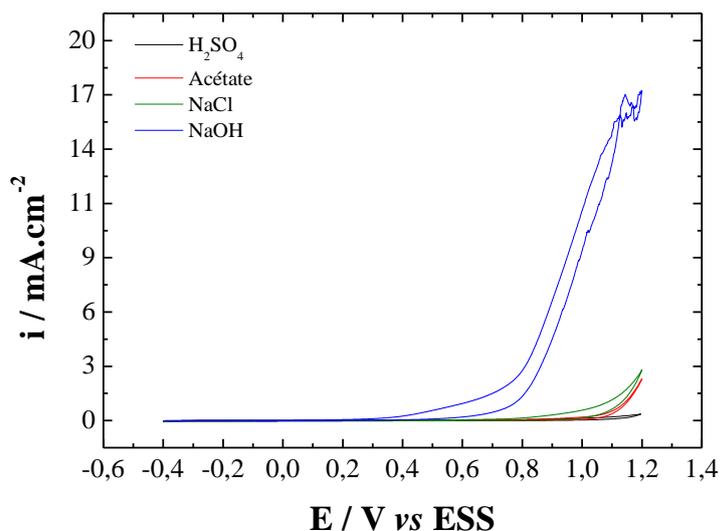
microscopie électronique à balayage (MEB) et structurale par diffraction des rayons X (DRX) de films minces de dioxyde de manganèse synthétisé par voie électrochimique dans des conditions similaires a révélé la présence de  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  de structure nanométrique.

### IV.3. Application de l'électrode GC/ $\text{MnO}_2$ à l'analyse électrochimique du phénol

#### IV.3.1. Etude préliminaire

##### IV.3.1.1. Comportement électrochimique du substrat de carbone vitreux (GC)

La Figure IV.2 montre voltampérogrammes enregistrés sur une l'électrode GC en milieux acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  et tampon acétate), neutre ( $\text{NaCl}$ ) et basique ( $\text{NaOH}$ ). Les résultats montrent que le l'électrode GC est électrochimiquement inactive dans le domaine de potentiel choisi. L'augmentation du courant aux potentiels anodiques élevés est attribuée au mur d'oxygène.

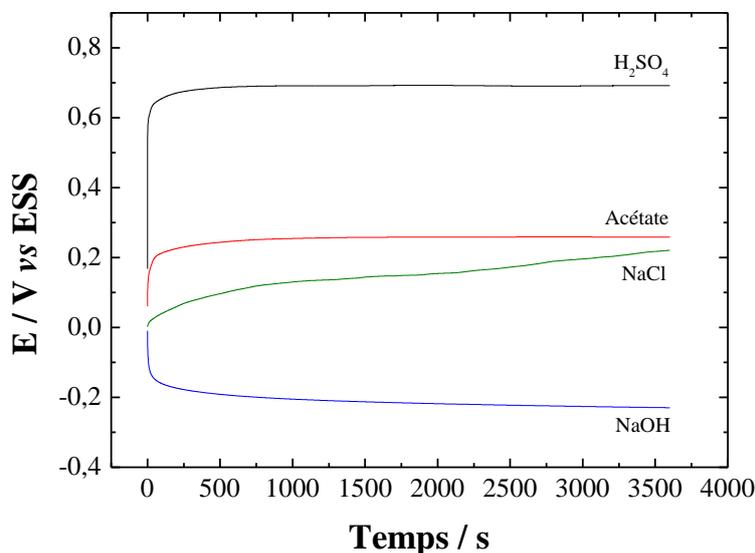


**Figure IV.2 :** Voltampérogrammes enregistrés sur l'électrode GC en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M), tampon acétate (0,1M),  $\text{NaCl}$  (0,1M),  $\text{NaOH}$  (0,1M),  $V_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ .

##### IV.3.1.2. Stabilité de l'électrode à base de film mince GC/ $\text{MnO}_2$

Afin d'appliquer l'électrode obtenue à base de film mince de  $\text{MnO}_2$  pour la détection de micropolluants, cette électrode doit être stable dans les milieux étudiés. La Figure IV.3 représente les réponses potentiométriques obtenues par chronopotentiométrie à courant nul de l'électrode à base de film mince GC/ $\text{MnO}_2$  synthétisé par chronoampérométrie à courant imposé dans des solutions aqueuses à différents pH :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M, pH = 1,04), tampon

acétate (0,1M, pH = 4,75), NaCl (0,1M, pH = 6,8) et NaOH (0,1M, pH = 12,7). Les résultats montrent que le matériau  $\text{MnO}_2$  produit des réponses stables dans les milieux étudiés.



**Figure IV.3 :** Chronopotentiogrammes à courant nul enregistrés sur l'électrode  $\text{GC}/\text{MnO}_2$  en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M), tampon acétate (0,1M),  $\text{NaCl}$  (0,1M),  $\text{NaOH}$  (0,1M).

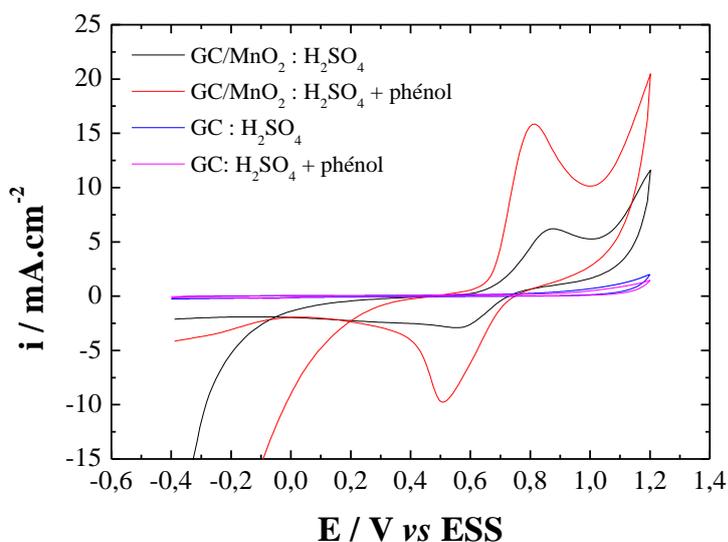
### IV.3.1.3. Etude du comportement électrochimique de l'électrode $\text{GC}/\text{MnO}_2$

#### IV.3.1.3.1. Milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$

La Figure IV.4 représente les courbes CV enregistrées sur l'électrode nue (GC) et sur l'électrode à base de film mince  $\text{GC}/\text{MnO}_2$  en absence et en présence de 20 ppm de phénol. Les CV enregistrées sur le l'électrode GC sont aplatis en absence et en présence du phénol. En revanche, l'allure des CV est différente sur l'électrode de travail  $\text{GC}/\text{MnO}_2$ . Des pics plus distincts avec des valeurs de densités de courant plus élevées sont observés.

En absence du phénol, les pics observés peuvent être expliqués par l'oxydation d'une quantité résiduelle des ions  $\text{Mn}^{2+}$  présente dans le film qui s'oxyde en  $\text{MnO}_2$  d'après la réaction (IV.1) et la réduction de  $\text{MnO}_2$  en  $\text{MnOOH}$  et en  $\text{Mn}^{2+}$  suivant les réactions (VI.2) et (IV.3) respectivement. En présence du phénol, un pic anodique bien défini est observé à environ 0,807 V/ESS ce qui indique un transfert d'électrons se produit à la surface de cette électrode. Ce pic peut être attribué à l'oxydation du phénol. Par ailleurs, il est important de souligner que l'augmentation du courant de pic d'oxydation du phénol indique une forte activité électrocatalytique du film mince  $\text{GC}/\text{MnO}_2$  comparé au substrat nu.

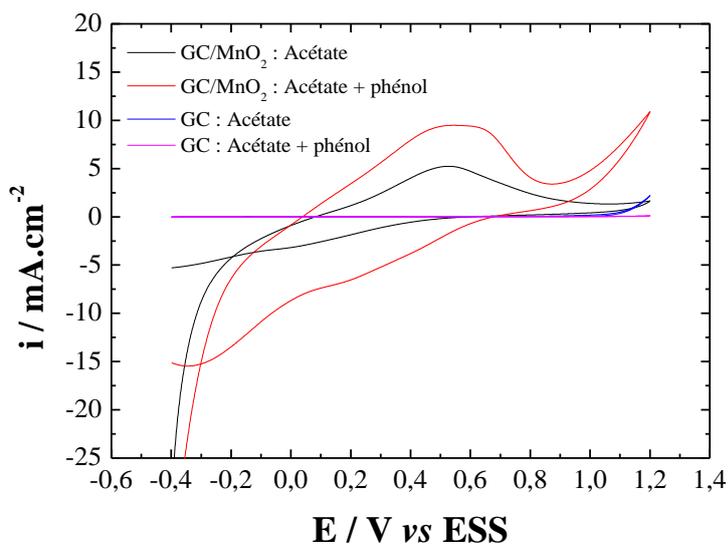
Selon la littérature, l'électro-oxydation du phénol s'effectue généralement en deux étapes : la première étape est la décharge anodique de l'eau et production de radicaux sur l'électrode et la seconde étape est l'oxydation de produits organiques par les radicaux  $\text{OH}^\circ$ . L'électro-oxydation du phénol, entraînerait normalement la génération de radicaux phénoxy, de dihydroxybenzènes, de quinones et éventuellement d'autres acides organiques solubles ainsi que la formation de produits polymères résultant de réactions de couplage radicalaire (Comninellis, 1992 ; Li et al., 2005).



**Figure IV.4:** Voltampérogrammes enregistrés sur l'électrode de travail  $\text{GC}/\text{MnO}_2$  en milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M) en présence et en absence du phénol  $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

#### IV.3.1.3.2. Milieu tampon acétate

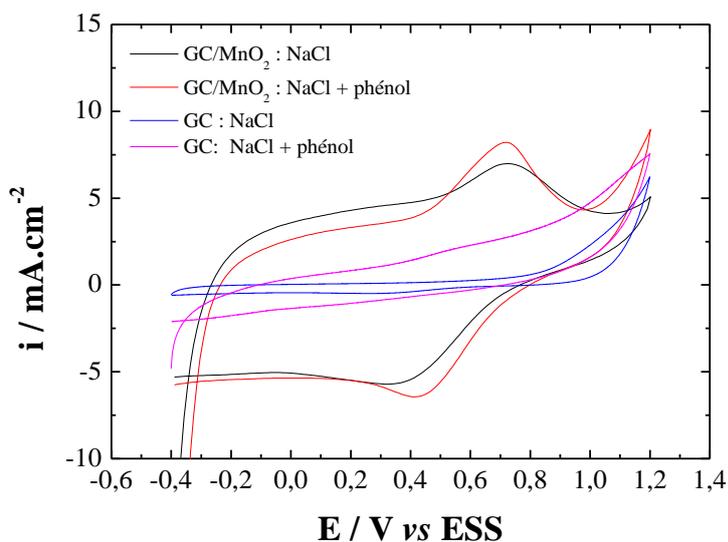
Les CV enregistrées sur les deux électrodes GC et  $\text{GC}/\text{MnO}_2$  en absence et en présence du phénol, représentées sur la Figure IV.5, montre un comportement électrochimique similaire à celui observé dans le milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Toutefois, les pics anodique et cathodique obtenus sur l'électrode  $\text{GC}/\text{MnO}_2$  sont plus larges. Le pic d'oxydation obtenu en présence du phénol est plus intense que celui observé en absence du phénol avec un potentiel de pic de 0,523 V/ESS indiquant une activité électrocatalytique de ce matériau dans ce milieu.



**Figure IV.5 :** Voltampérogrammes enregistrés sur les électrodes GC et GC/MnO<sub>2</sub> en milieu tampon acétate (0,1M) en présence et en absence du phénol  $V_b = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### IV.3.1.3.3. Milieu NaCl

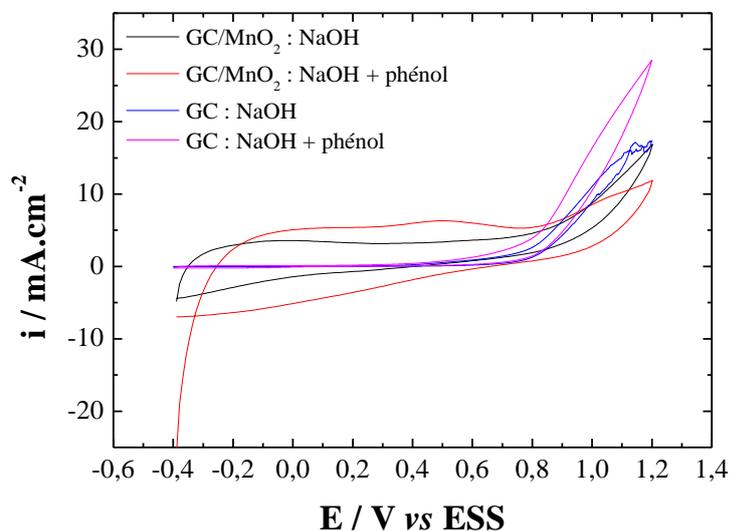
En milieu neutre NaCl (Figure IV.6), un pic d'oxydation du phénol est obtenu à environ 0,7 V/ESS avec une densité de courant de pic légèrement plus élevée qu'en absence du phénol. Cela nous renseigne sur l'activité électrocatalytique de l'électrode GC/MnO<sub>2</sub> qui est plus faible que celle observée en milieu acide.



**Figure IV.6 :** Voltampérogrammes enregistrés sur les électrodes GC et GC/MnO<sub>2</sub> en milieu NaCl (0,1M) en présence et en absence du phénol  $V_b = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### IV.3.1.3.4. Milieu NaOH

Les CV montrés sur la Figure IV.7 montrent également que l'électrode GC/MnO<sub>2</sub> présente une faible activité electrocatalytique vis-à-vis du phénol en milieu basique NaOH.

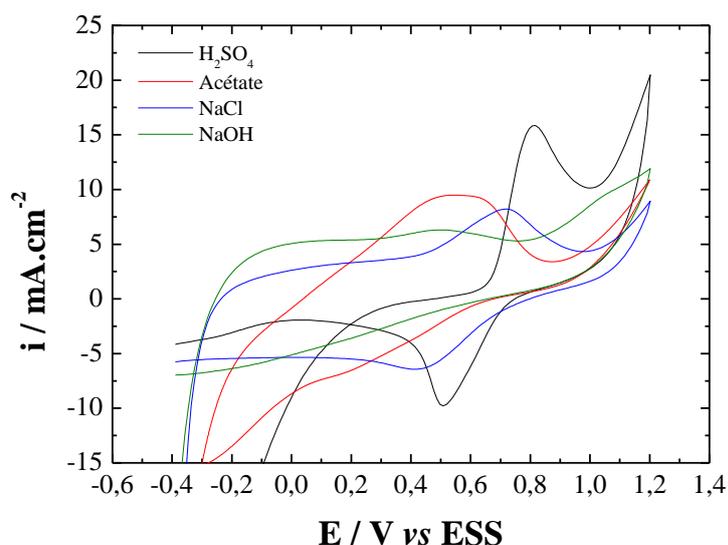


**Figure IV.7:** Voltampérogrammes enregistés sur les électrodes GC et GC/MnO<sub>2</sub> en milieu NaOH (0,1M) en présence et en absence du phénol  $V_b = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### IV.3.1.4. Choix du milieu électrolytique pour l'analyse du phénol

Le choix du milieu électrolytique pour la l'analyse du phénol avec l'électrode à base de film mince GC/MnO<sub>2</sub> est déterminé à partir de la comparaison des CV enregistés dans les différents milieux étudiés H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tampon acétate, NaCl et NaOH en présence du phénol. Cette comparaison est illustrée sur la Figure IV.8 regroupe les CV enregistées dans les milieux d'étude et tirées à partir des Figures IV.5, IV.6 et IV.7.

Cette figure montre bien que le comportement électrochimique de l'oxydation du phénol (20 ppm) à la surface de l'électrode de travail GC/MnO<sub>2</sub> est clairement dépendant du milieu électrolytique réalisé dans différents milieux et donc du pH des solutions phénoliques aqueuses. Le milieu acide notamment H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> présente une meilleure réponse en termes d'intensité de courant de pic d'oxydation du phénol. Par conséquent, le milieu acide a été choisi pour les expériences de détection électrochimique de ce composé.

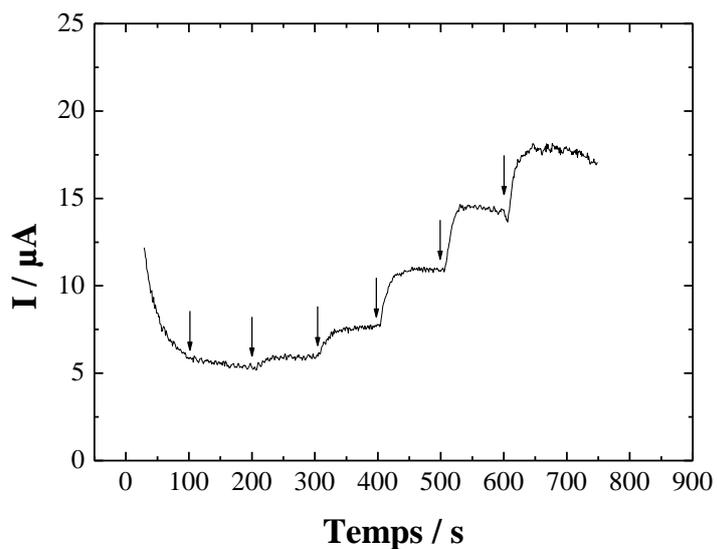


**Figure IV.8 :** Comparaison des CV enregistrés sur l'électrode GC/MnO<sub>2</sub> dans les milieux H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M), tampon acétate (0,1M), NaCl (0,1M) et NaOH (0,1M) en présence du phénol  $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

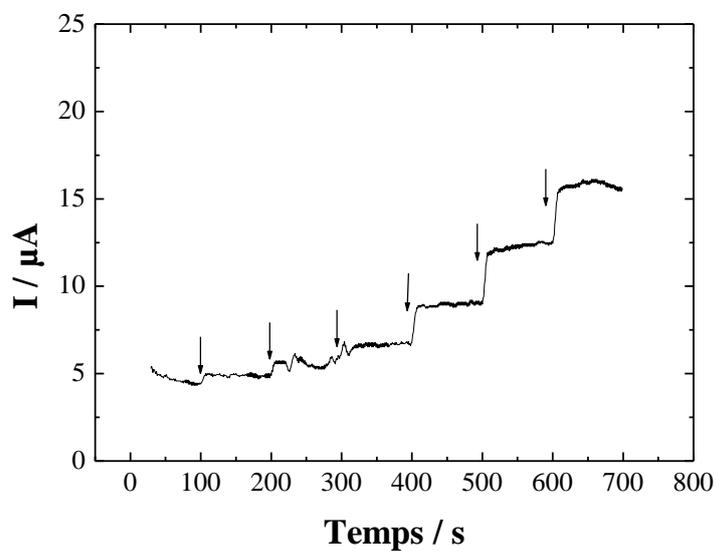
### IV.3.2. Détection du phénol

La détection du phénol a été effectuée par des mesures ampérométriques en enregistrant les réponses de courant des films minces de GC/MnO<sub>2</sub> lors de l'addition successive de phénol dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sous agitation. Les Figures IV.9 montrent les courbes typiques des réponses courant-temps enregistrées au potentiel constant de 0,8 V/ESS. Un domaine de détection linéaire a été observé dans l'intervalle de concentration allant de 5 à 200  $\mu\text{M}$ . Une concentration de phénol supérieure à 200  $\mu\text{M}$  provoque des réponses de courant instables. La sensibilité dans l'intervalle de concentration étudié est de 66 nA/ $\mu\text{M}$  avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,993$ . La limite de détection basse a été déterminée à 5  $\mu\text{M}$ .

La détection du phénol a été également effectuée en milieu acide tampon acétate, les mesures ampérométrique au potentiel 0,523 V/ESS sont représentées sur la Figure IV.10. L'allure de la courbe des réponses courant-temps est similaire à celle obtenue dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et semblent plus stables en termes de réponses courant-temps. La sensibilité dans la gamme de concentration [5 – 200  $\mu\text{M}$ ] est de 57 nA/ $\mu\text{M}$  avec un coefficient de corrélation de 0,991, valeur proche de celle obtenue en milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figure IV.9:** Chronoampérogramme enregistré sur l'électrode GC/MnO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M) pour des concentrations en phénol allant de 5 à 200 μM.



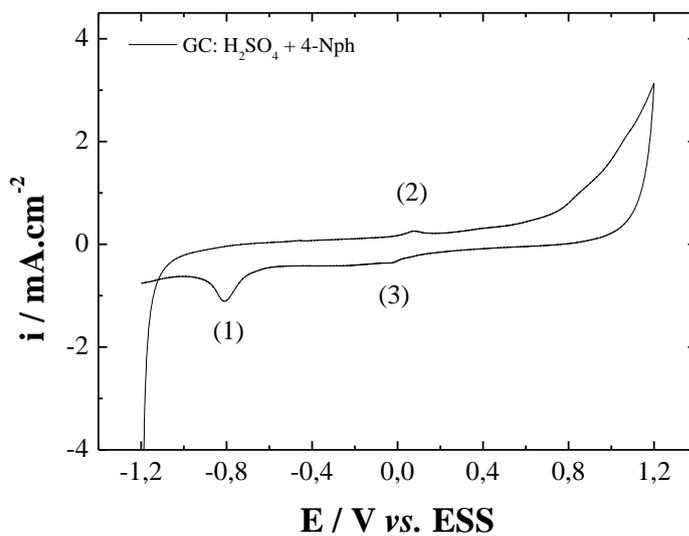
**Figure IV.10 :** Chronoampérogramme enregistré sur l'électrode GC/MnO<sub>2</sub> en milieu tampon acétate pour des concentrations en phénol allant de 5 à 200 μM.

#### IV.4. Détection du 4-Nitrophénol

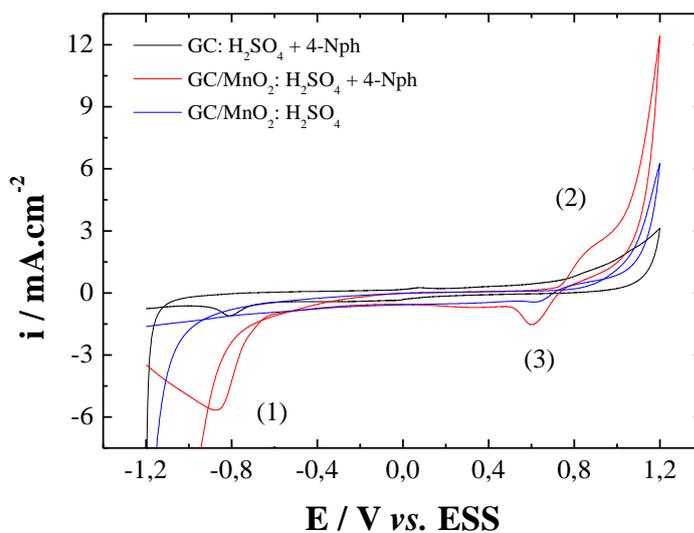
##### IV.4.1. Comportement électrochimique de l'électrode à base de film GC/MnO<sub>2</sub>

La Figure IV.11 représente les courbes CV enregistrées en milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M) sur l'électrode nue (GC) et sur l'électrode à base de film mince GC/MnO<sub>2</sub> en absence et en présence du 4-nitrophénol (20 ppm).

(a)

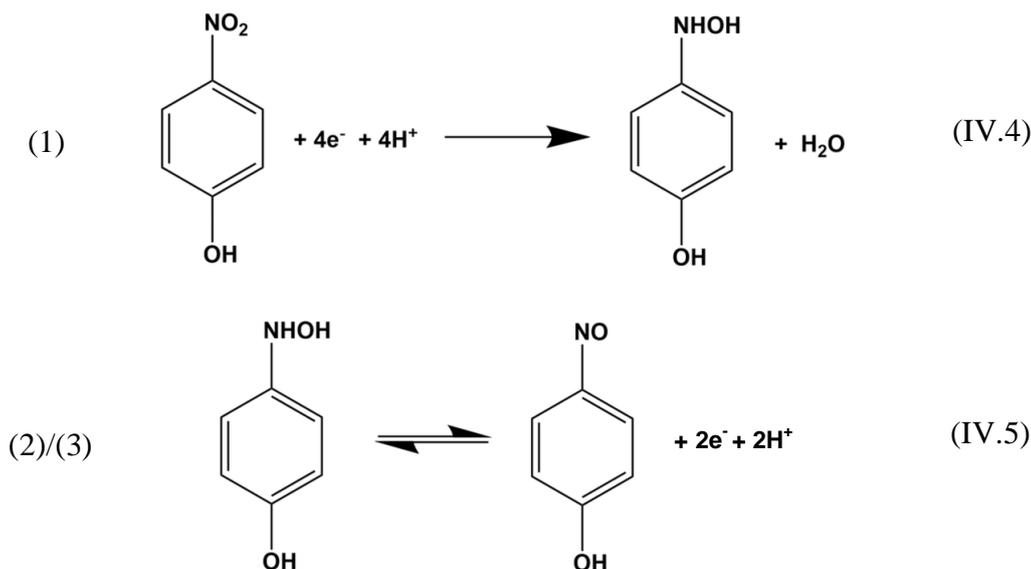


(b)



**Figure IV.11:** Courbes de voltampérométrie cyclique enregistrées sur les électrodes (a) : GC et (b) : GC/MnO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M) en présence du 4-nitrophénol,  $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

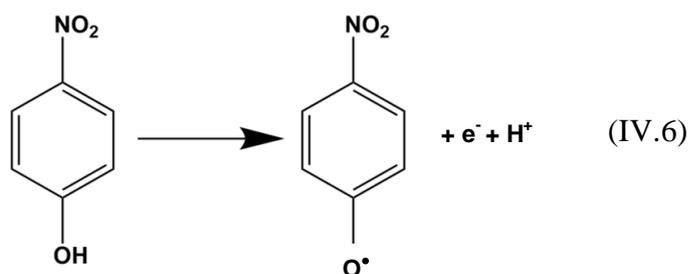
Le voltampérogramme enregistré sur le l'électrode GC en présence du 4-nitrophénol présente des pic d'oxydoréduction comme montré sur la Figure IV.11 (a). D'après la littérature, le pic cathodique intense numéroté (1) correspondrait à la réduction irréversible à quatre électrons du 4-nitrophénol en 4-hydroxylaminophénol (équation. (IV.4)) et les pics (2) et (3), respectivement à l'oxydation réversible à deux électrons du 4-hydroxylaminophénol en 4-nitrosophénol et à la réaction de réduction inverse suivant l'équation (IV.5) (Tharini *et al.*, 2018).



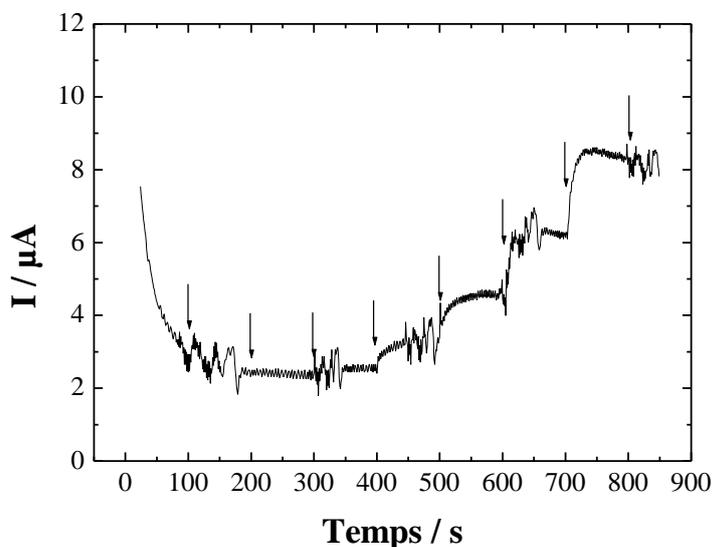
L'allure des CV enregistrées sur l'électrode de travail à base de film mince GC/MnO<sub>2</sub> (Figure IV.11 (b)) est différente de celle obtenu en présence sur l'électrode GC. Des pics plus distincts avec une augmentation significative des valeurs de densités de courant sont observés. Cela qui indique une activité électrocatalytique du film mince GC/MnO<sub>2</sub> vis-à-vis de la molécule 4-nitrophénol plus importante que celle de l'électrode GC. Les pics (1), (2) et (3) peuvent correspondre au mécanisme réactionnel ci-dessus (équations (IV.4) et IV.5)).

#### IV.4.2. Détection du 4-Nitrophénol

L'électro-activité du 4-nitrophénol permet sa détection par électrochimie. D'après la littérature, la détection de 4-nitrophénol peut être déterminée soit par la réduction irréversible de cette molécule suivant l'équation (IV.4) ou par oxydation du groupe phénol selon la l'équation (IV.6). Cette oxydation à un électron conduit au radical phénoxy qui peut ensuite évoluer en fonction de la dimérisation ou réaction de polymérisation avec d'autres molécules de phénol pour former un oxyde de polyphénylène (Poitié *et al.*, 2011).



Dans notre étude, nous avons procédé à deux tests préliminaires pour la détection du 4-nitrophénol par le film mince GC/MnO<sub>2</sub>. Le premier test, consiste à faire des mesures ampérométriques au potentiel de réduction  $E = -0,8 \text{ V/ESS}$  avec l'addition successive de 4-nitrophénol dans l'intervalle de concentration  $[0,5 - 140 \mu\text{M}]$  dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sous agitation. Toutefois, les réponses courant-temps obtenues ne sont pas concluantes. Le second test a été réalisé dans les mêmes conditions que le premier mais avec un potentiel d'oxydation  $E = 0,9 \text{ V/ESS}$ . Les résultats représentés sur la Figure IV.12 montre une courbe typique des réponses courant-temps, mais avec quelques perturbations liés à la manipulation lors de l'addition du 4-nitrophénol.



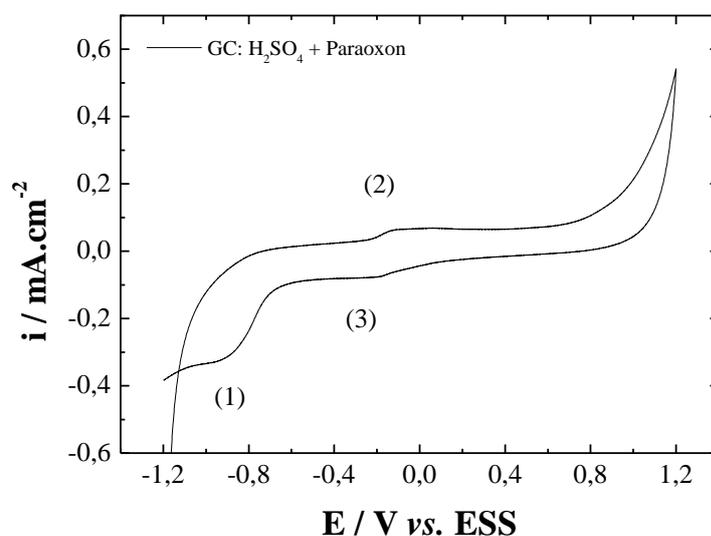
**Figure IV.12:** Chronoampérogrammes enregistrés sur l'électrode GC/MnO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M) pour des concentrations en 4-nitrophénol de 0,5 à 140 μM.

## IV.5. Détection du paraoxone-éthyle

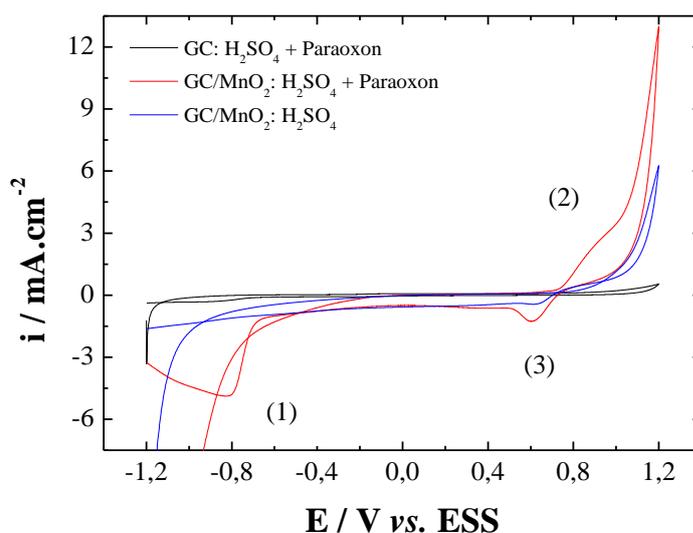
### IV.5.1. Comportement électrochimique de l'électrode à base de film GC/MnO<sub>2</sub>

La même étude a été réalisée sur la molécule paraoxone-éthyle (PEL). Les courbes CV enregistrées en milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur l'électrode nue (GC) et sur l'électrode à base de film mince GC/MnO<sub>2</sub> en absence et en présence du PEL (20 ppm) sont représentées sur la Figure IV.13.

(a)

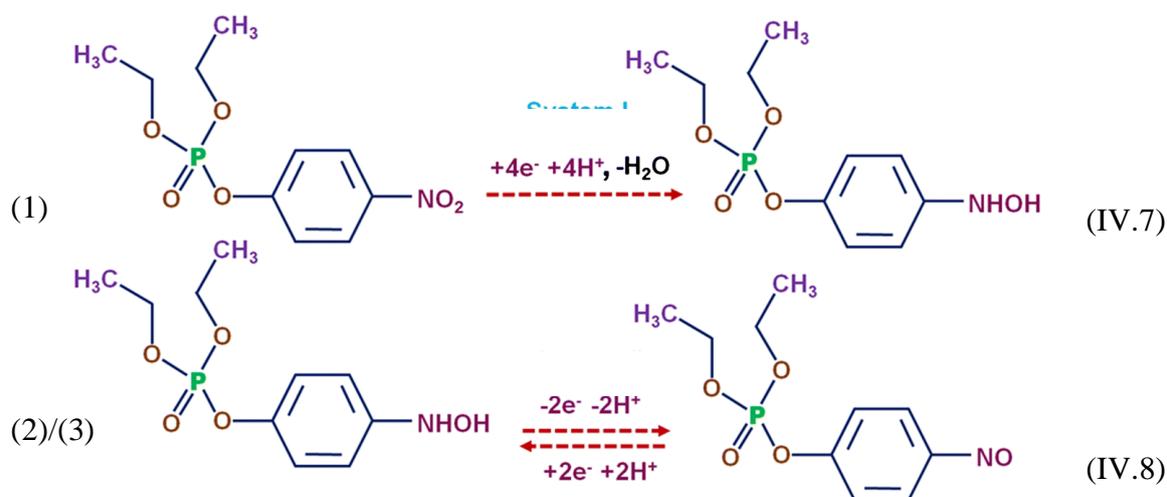


(b)



**Figure IV.13 :** Courbe de voltampérométrie cyclique enregistrées sur les électrodes (a) : GC et (b) : GC/MnO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M) en présence du paraoxone-éthyle,  $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

La CV enregistré sur l'électrode GC nue (Figure IV.13 (a)) révèle la présence d'un pic de cathodique intense irréversible (1) et deux pics anodique et cathodique réversibles (2) et (3) respectivement. Le pic cathodique (1) est lié à la réduction directe de PEL en phénylhydroxylamine avec un processus de transfert de quatre électrons (e<sup>-</sup>). Les deux autres pics (couple redox) réversibles observés (2) et (3) sont liés à la formation de l'hydroxylamine au groupe nitroso avec processus de transfert de deux électrons. Le mécanisme électrochimique global de PEL est donné par les équations (IV.7) et (IV.8) (Karthik *et al.*, 2018) :

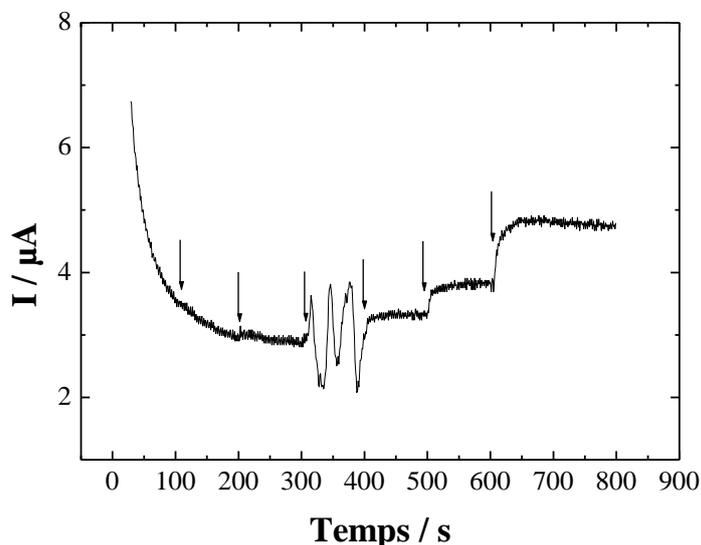


L'allure des CV enregistrées sur l'électrode de travail à base de film mince GC/MnO<sub>2</sub> est différente de celle obtenue en présence sur l'électrode GC comme le montre la Figure IV.13. Toutefois, ils sont similaires à ceux obtenus avec la molécule 4-nitrophénol. Le film mince GC/MnO<sub>2</sub> présente une activité électrocatalytique vis-à-vis de la molécule PEL qui est traduite une augmentation significative des courants de pics courant par rapport à l'électrode GC. Les pics (1), (2) et (3) observés peuvent correspondre au mécanisme réactionnel ci-dessus (équations (IV.7) et IV.8)).

#### IV.5.2. Détection du paraoxone-éthyle

De même que la molécule 4-nitrophénol, nous avons procédé à deux tests préliminaires pour la détection du paraoxone-éthyle (PEL) par le film mince GC/MnO<sub>2</sub>. Le premier test, consiste à faire des mesures ampérométriques au potentiel de réduction E = -0,76 V/ESS avec l'addition successive de PEL dans l'intervalle de concentration [0,5 – 70 μM] dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sous agitation. Ce premier test n'a pas été concluant. Le second

test a été réalisé dans les mêmes conditions que le premier mais avec un potentiel d'oxydation  $E = 0,9 \text{ V/ESS}$ . La Figure IV.14 montre une courbe de réponses ampérométrique courant-temps typique enregistrée dans la gamme de concentration étudiée.



**Figure IV.14:** Chronoampérogrammes enregistrés sur l'électrode GC/MnO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M) pour des concentrations en paraoxone-éthyle de 0,5 à 70µM.

#### IV.6. Conclusion

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent que l'électrode de travail à base de film mince GC/MnO<sub>2</sub>, synthétisé par voie électrochimique est stable dans les milieux acide, neutre et basique. L'étude de son comportement électrochimique dans ces milieux en absence et en présence du phénol a montré une activité électrocatalytique du film mince GC/MnO<sub>2</sub> en présence du phénol. Les résultats ont montré que cette activité dépend du milieu électrolytique donc du pH des solutions phénoliques aqueuses testées. Le milieu acide notamment H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> présente une meilleure réponse. Par conséquent, il a été choisi pour les expériences de détection électrochimique de ce composé organique.

La détection du phénol par des mesures ampérométriques à potentiel constant de 0,8 V/ESS en utilisant l'électrode à base de film mince GC/MnO<sub>2</sub> a montré des réponses courant-temps caractéristiques des capteurs ampérométriques. Par conséquent cette électrode peut être utilisée pour la détection du phénol dans la gamme de concentration de 5 à 200 µM.

La détection du phénol a été également effectuée en milieu acide tampon acétate, les résultats des mesures ampérométrique au potentiel 0,523 V/ESS ont montré que l'électrode à

base de film GC/MnO<sub>2</sub> peut également le phénol de ce milieu avec des réponses plus stables dans la gamme de concentration [5 – 200 µM].

Le comportement électrochimique de l'électrode à base de film GC/MnO<sub>2</sub> en milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence des molécules 4-nitrophénol et le paraoxone-éthyle a montré que cette électrode présente une activité électrocatalytique vis-à-vis de ces molécules. Des tests préliminaires de détection de ces molécules en utilisant cette électrode comme capteur ampérométrique ont montré des résultats encourageants.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## **Conclusion générale**

L'étude menée dans ce mémoire nous a permis d'atteindre l'objectif recherché à savoir l'élaboration d'un capteur ampérométrique en vue de son application pour la détection de micropolluants organiques notamment les pesticides. Les molécules ciblées sont le phénol, le 4-nitrophénol et le paraoxone-éthyle.

Dans un premier temps nous avons élaboré une électrode de travail qui servira de récepteur pour le capteur ampérométrique. Cette électrode à base de film mince GC/MnO<sub>2</sub> a été synthétisée par chronoampérométrie qui est une technique électrochimique simple, rapide et reproductible et surtout qui permet d'obtenir des films très adhérents à la surface de l'électrode de carbone vitreux.

Les résultats ont montré que cette électrode est stable dans les milieux acide, neutre et basique et son comportement électrochimique dans ces milieux a montré une activité électrocatalytique significative du film mince GC/MnO<sub>2</sub> en présence du phénol. Les résultats ont également montré que cette activité dépend du milieu électrolytique. Le milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> présente une meilleure réponse. Par conséquent, il a été choisi pour les expériences de détection électrochimique de ce composé organique.

L'application de l'électrode à base film mince GC/MnO<sub>2</sub> pour la détection, par des mesures ampérométriques, du phénol montre que cette électrode peut être utilisée comme capteur ampérométrique pour la détection du phénol en milieu acide dans la gamme de concentration de 5 à 200 µM.

Le comportement électrochimique de l'électrode à base de film GC/MnO<sub>2</sub> en milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence des molécules 4-nitrophénol et le paraoxone-éthyle a montré que cette électrode présente également une activité électrocatalytique vis-vis de ces molécules. Les tests préliminaires de détection par des mesures ampérométriques de ces molécules en utilisant cette électrode ont montré des résultats encourageants.

A l'issue de ces résultats nous pouvons conclure que l'électrode à base de film GC/MnO<sub>2</sub> élaborée par la technique électrochimique proposée peut être utilisée comme capteur ampérométrique pour la détection du phénol, du 4-nitrophénol et du paraoxone-éthyle.

En perspective, il serait intéressant de :

- Compléter l'étude de la détection du 4-nitrophénol et du paraoxone-éthyle, en réalisant d'autres tests en milieu acide et en testant aussi d'autres milieux ;
- Faire une caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique pour une meilleure compréhension des phénomènes à l'interface électrode/électrolyte ;
- Tester l'efficacité de notre capteur sur des pesticides.

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## Références bibliographiques

### A

- Abbou A. 2013. Les biocapteurs à base des polymères. Mémoire master, Université Mohamed el bachir elibrahimi, Bordj Bou Arreridj.
- ACTA. Association de Coordination Technique Agricole. 2006. Index phytosanitaire. 41<sup>ème</sup> édition. Paris, France.
- Adjal A., Lamari S. 2020. Modélisation par les plans d'expériences du procédé d'oxydation électrochimique du phénol sur une électrode à base de films MnO<sub>2</sub>. Mémoire de master, Université de Bejaia.
- Ait Jaoud Y., Dehouche C. 2018. Etude d'un procédé d'oxydation électrochimique du phénol sur une électrode à base de films de dioxyde de manganèse. Mémoire de master, Université de Bejaia.
- Aksas H. 2013. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-boumerdes.
- Albinet A., Minero C., Vione D. 2010. UVA irradiation induces direct photo-transformation of 2,4-dinitrophenol in surface water samples. *Chemosphere*. Vol. 80 : 759-763.
- Ammou H., Arab A. 2021. Etude expérimentale de L'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels. Mémoire de master, Université Ahmed Draia – Adrar.
- Announ F., Katia K. 2018. Modélisation par plan d'expériences du procédé de dégradation du méthylorange par la poudre de dioxyde de manganèse. Mémoire de master, Université de Bejaia.
- Asch G. 1999. Les capteurs en instrumentation industrielle. Dunod, 5<sup>ème</sup> édition, Paris. p. 833.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2007. Notice of the revised priority list of hazardous substances that will be the subject of toxicological profiles. USA.
- Ayad M.M., El-Hefnawey G., Torad N.L. 2008. Quartz crystal microbalance sensor coated with polyaniline emeraldine base for determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons. *Sensors and Actuators B*. Vol. 134 : 887– 894.

## B

- Baha H. 2007. Conception d'un capteur de gaz intelligent. Mémoire de magister, Université de Batna.
- Balaska A. 2015. Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type DAWSO. Thèse de doctorat, Université de Annaba.
- Barrios-Martinez, A., Barbot, Marrot, B., Moulin, P, et Roche, N. 2006. Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR. *Journal of Membrane Science*. 281(1-2) : 288-296.
- Belabbani S., Madi T. 2018. Modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation du méthylorange par la poudre de dioxyde de manganèse. Mémoire de master, Université de Bejaia.
- Belhoul H., Bouzeria S. 2020. Dégradation d'un polluant : organique photocatalyse par des composés de métaux ; Fe et Co. Mémoire de master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj.
- Berkane O., Berchen S. 2015. Etude expérimentales de la décontamination des eaux polluées par un polluant organique utilisant un adsorbant naturel. Mémoire master, Université Larbi Ben Mhidi Oum el Bouaghi.
- Berrazoum A. 2017. Application des biomasses à la récupération des polluants des eaux. Thèse de doctorat, Université de Mascara.
- Berry L., Brunet J. 2008. Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on SnO<sub>2</sub> sensors. *Sensors and Actuators B*. Vol. 129 : 450–458.
- Bonnard N., Brondeau M.-T., Jargot D., Lafon D., Marc F., Miraval S., Nikolova-Pavageau N., Robert S., Schneider O. 2021. *Phénol, Fiche toxicologique n°15*. Fiche établie par les services techniques et médicaux, Institut national de recherche et de sécurité (INRS), Paris, France.
- Bouguerra Y., Boumaza N. 2015. Etude de la génotoxicité du pesticide « Tilt 250 » *in vivo* (*Allium cepa* test). Mémoire de master, Université 8 mai 1945 Guelma.
- Bounab L., Teffah M. 2019. Synthèse de MnO<sub>2</sub> par voie hydrothermale en vue de son application comme matériau de dépollution. Mémoire de master, Université de Bejaia.
- Bourourou M. 2015. Conception des bioélectrodes enzymatiques à base de nanomatériaux dans des piles à combustible et des capteurs. Thèse de doctorat, Université Grenoble, France en cotutelle avec l'Université de Monastir, Tunisie.

Boutamine M. 2014. Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces. Thèse de doctorat, Université Constantine 1.

## C

Calvet R., Barriuso E., Bedos C., Benoit P., Coque Y., 2005. Les pesticides dans le sol Conséquences agronomique et environnementales. Editions France Agricole, Paris, France. p. 637.

Chabre Y., Pannetier J. 1995. Structural and electrochemical properties of the proton/ $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  system. *Progress in Solid State Chemistry*. Vol. 23: 1-130.

Chafer-Pericas C., Herraéz-Hernandez R., Campins-Falco P. 2006. On-fibre solid-phase microextraction coupled to conventional liquid chromatography versus in-tube solid-phase microextraction coupled to capillary liquid chromatography for the screening analysis of triazines in water samples. *Journal of Chromatography A*. Vol. 1125 (2) : 159–171.

Chalabi H. 2007. Conception et réalisation d'une plate-forme multi capteur de gaz conductimétrique, Vers le nez électronique intégré. Thèse de doctorat, Université de Paul Cézanne, France.

Chalmin E. 2002. Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs paléolithique supérieur. Thèse de doctorat, Université de Marine-la-vallée, France.

Cherchour N. 2012. Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH. Thèse de doctorat, Université de Bejaia et en cotutelle avec l'Université de Paris VI, France.

Cherchour N., Deslouis C., Messaoudi B., Pailleret A. 2001. pH sensing in aqueous solutions using a  $\text{MnO}_2$  thin film electrodeposited on glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta* Vol. 56 : 9746-9755.

Cominellis C. 1992. Electrochemical treatment of wastewater containing phenol. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. Vol. 70 : 219-224.

## D

Derkaoui A., Elbouazzaoui A., Elhouari N., Achour S., Labib S., Sbai H., Harrandou M., Khatouf M., Kanjaa N. 2011. Intoxication aiguë sévère par les pesticides organophosphorés: à propos de 28 cas [Severe acute poisoning by organophosphorus pesticides: report of 28 cases]. *Pan African Medical Journal*. Vol. 8:16. French. Epub. PMID: 22121425; PMCID: PMC3201582.

Du, Y., Zhou, M., Lei, L. 2006. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. *Journal of Hazardous Materials*. Vol, 136, 3.

Duarte K., Justino C.I.L., Freitas A.C., Duarte A.C., RochaSantos T.A.P. 2014. Direct-reading methods for analysis of volatile organic compounds and nano particles in workplace air. *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 53 : 21–32.

## E

EEC. Drinking Water Guideline. 1980. 80/779/EEC No. L229/11-29 ; EEC : Brussels, Belgium.

Ehtash M. 2011. Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, France.

## F

Fabry P., Gondran C. 2008. Capteurs électrochimiques. Edition Ellipses, Paris. p. 306.

Fiche de données de sécurité du 4-nitrophénol. 2019. Selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE, France.

Fonollosa J., Solorzano A., Marco S. 2018. Chemical sensor systems and associated algorithms for fire detection: a review. *Sensors*. Vol 18 (2) : 553.

## G

Gaffour, H. 2011. Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcem.

Galeano-Díaz T., Guiberteau-Cabanillas A., Mora-Díez N., Parrilla-Vázquez P., Salinas-López F. 2000. Rapid and sensitive Determination of 4-nitrophenol, 3-methyl-4-nitrophenol, 4,6-dinitro-o-cresol, parathion-methyl, fenitrothion, And parathion-ethyl by liquid chromatography with electrochemical detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol. 48(10) : 4508-4513.

Ghersallah K. 2015. Détection des micropolluants organiques (phénol et dérivés). Mémoire de magister, Université Mohamed El bachir El Ibrahimi –Bordj Bou Arreridj.

Girault H.H. 2007. Electrochimie physique et analytique. 2<sup>ème</sup> édition. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), Lausanne, France p. 572.

## H

- Hafidi A., Achouche Z. 2021. Etude du comportement électrochimique d'une électrode a base de MnO<sub>2</sub> en milieu sulfurique. Mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf M'sila.
- Hamidou S., Chebab S. 2020. L'apport de l'électrochimie dans le développement de stockage de l'énergie. Mémoire de master, Université de Bouira.
- Halata M. 2016. Etude des biocapteurs. Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

## J

- Jaffrezic-Renaud N., Pijolat C., Pauly A., Brunet J., Varenne C., Bouvet M., Fabry P. 2002. Les matériaux pour capteurs chimiques. *L'Actualité Chimique* p.157.
- Jasmin J-P. 2015. Elaboration de capteurs nanostructurés pour la détection de polluants métalliques à l'état de traces. Thèse de doctorat, Université d'Evry-Val d'Essonne, France.
- Johnson K.S., Needoba J.A., Riser S.C., Showers W.J. 2007. *Chemical Reviews*. Vol. 18 (2) : 623-640.
- Jiang H., Adams C., Graziano N., Roberson A., McGuire M., Khiari D. 2006. Occurrence and removal of chloro-s-triazines in water treatment plants. *Environmental Science Technology*. 40 : 3609–3616.
- Jokanovic M. 2009. Médicale traitement of acute poisoning with organophosphorus and carbamate pesticide. *Toxicology letters*. Vol. 190 (2) : 107-115.

## K

- Karthik R., Kumar J.V., Chen S-M, Kokulnathan T., Yang H-Y, Muthuraj V. 2018. Design of Novel Ytterbium Molybdate Nanoflakes Anchored Carbon Nanofibers: Challenging Sustainable Catalyst for the Detection and Degradation of Assassination Weapon (Paraoxon-Ethyl). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Vol 6: 8615–8630.
- Keum Y.S., Li Q.X. 2004. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron. *Chemosphere*. Vol. 54(3) : 255-263.
- Koller E. 2004. *Traitement de pollution industrielle*. Edition Dunod. France. p. 576.

Kordeschet K., Taucher-Mautner W. 2009. Primary batteries – aqueous systems Leclanché and Zinc–Carbon, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Vol. 94 : 43-54.

Kulkarni M., Chaudhari A. 2007. Microbial remediation of nitro-aromatic compounds : An overview. Journal of Environmental Management. Vol. 85(2) : 496-512.

Kumar R., 1991. La lutte contre les insectes ravageurs. Edition Karthala et CTA, Ghana.

Kumaran P., Paruchuri Y. L. 1997. Kinetics of phenol biotransformation. Water Resource. Vol. 31(1) : 11-22.

## L

Li X.Y., Cui Y.H., Feng Y.J., Xie Z.M., Gu J.D. 2005. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. Water Research. Vol. 39 : 1972-1981.

## M

Mathieu-Scheers E. 2018. Développement de capteurs électrochimiques pour la détection de micropolluants prioritaires Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France.

Meinck F., Stooff H., Kohlschutter H. 1977. Les eaux résiduaires industrielles, 2ème Edition Masson, Paris. P. 863.

Melián J.A.H, Martín-Rodríguez A.J, Méndez J.A.O, Araña J., Rodríguez J.M.D., Pérez-Peña J. 2012. Degradation and Detoxification of 4-nitrophenol by advanced oxidation technologies and bench-scale constructed wetlands. Journal of Environmental Management. Vol 105 : 53-60.

Merhi M. 2008. Etude de l'impact de l'exposition à des mélanges de pesticides à faibles doses caractérisation des effets sur des lignées cellulaires humaines et sur le système hématopoïétique murin. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France.

Mery A. 2016. Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de super condensateurs. Thèse de doctorat, Université François-Rebelais de tours, France.

Millerioux, J., Cruz, C., Bazire, A., Polly, V., Lallement, G., Lefeuvre, L., Josse, D. 2009. Evaluation of in vitro tests to assess the efficacy of formulations as topical skin protectants against organophosphorus compounds. Toxicology in Vitro. Vol. 23 : 127–133.

## N

Nuhoglu N., Yalcin, B. 2005. Modeling of phenol removal in a batch reactor. *Process Biochemistry*. Vol. 40 (3-4) : 1233-1239.

## O

Oularbi L. 2018. Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques, Thèse de doctorat, Sorbonne Université, Paris, France.

Olujimi, O.O., Fatoki, O.S., Odendaal, J.P., Okonkwo, J.O. 2010. Endocrine disrupting chemicals (phenol and phthalates) in the South African environment: a need for more monitoring. *Water SA*. Vol. 36(5) : 671-682.

## P

Pally D. 2016. Fonctionnalisation électrochimique de matériaux carbonés : application à la détection de micropolluants métalliques : nickel et plomb. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France.

Parret F. 2006. Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique, Toulouse, France.

Pérès. J.M. 1976. Précis d'océanographie biologique, édition P.U.F. France. p. 248.

Prabakaram E., Pillay K. 2021. Electrochemical detection of 4-nitrophenol by using graphene based nanocomposite modified glassy carbon electrodes : a mini review. *Nanoarchitectonics*. Vol. 2 (2) : 61-81.

## R

Rajkumar C., Kim H. 2021. Hybrid nanostructures of Pd-WO<sub>3</sub> grown on graphitic carbon nitride for trace level electrochemical detection of paraoxon-ethyl. *Microchimica Acta* Vol. 188: 233.

Randles J.E.D. 1948. A cathode ray polarograph. Part II.—The current-voltage curves. *Transactions of Faraday Society*. Vol. 44 : 327-338.

Renault N.J, Martelet C., Cleshet P. 1994. Capteurs chimiques et biochimiques. *Techniques de l'ingénieur*, R420 v1 : 360.

## S

- Schmit F. 2014. Catalyseurs à base d'oxyde de Manganèse pour l'oxydation en voie Humide catalytique de la méthylamine. Thèse de doctorat, Université de Lyon, France.
- Seiyama T. 2013. Chemical Sensor Technology. Vol. 2. Edition , Elsevier Science. p. 302.
- Sellal A. 2018. Etude de la pollution de Oued K'sob (région de Bordj Bou Arreridj) et de l'effet phyto-accumulateur de *Phragmites australis* (roseau). Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1.
- Southampton Electrochemistry Group. 1985. Instrumental Methods in Electrochemistry. Chichester : E. Horwood ; New York : Halsted Press.
- Stetter J.R., Penrose W.R. 2002. Understanding chemical sensors and chemical sensor arrays (electronic noses): past, present, and future, Sensor. Update Vol. 10 (1) : 189–229.
- Stradiotto N.R., Yamanaka H., Zaroni M.V.B. 2003. Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol. 14 (2): 159-173.

## T

- Ta C.A. 1997. Effet des fibres alimentaire sur la mise en disponibilité des résidus de pesticides retrouvés dans la diète. Mémoire pour l'obtention du grade de maitre en sciences, Université Laval, Canada.
- Tellia D., Zaoui N.A. 2020. Aperçu sur l'utilisation des pesticides en culture maraichère dans la région Souf. Mémoire de master, Université Eloued.
- Tharini J. Meena D.J., Ganesh V. 2018. Molybdenum disulfide-based modifier for electrochemical detection of 4-nitrophenol. Ionics. Vol. 24 : 4033–4041.
- Tremillon B. 1993. Electrochimie Analytique et Réaction en Solution - Tome 2. Edition Masson, Paris. p. 632.
- Tron I., Piquit O., Cohuet S. 2001. Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances, Observatoire de Santé de Bretagne (OBS) Bretagne, France. p 88.
- Tziotzios G., Teliou M., Kaltsouni V., Lyberatos G., Vayenas D.V. 2005. Biologic removal usings uspended growth and packed bed reactors. Biochemical Engineering Journal Vol. 26 : 65–71.

V

Van der Linden W.E., Dieker J.W. 1980. Glassy carbon as electrode material in electro-analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 119 (1) : 1-24.

W

Wang J. 2006. *Analytical Electrochemistry*. 3rd Edition. John Wiley & Sons, New Jersey. p. 272.

Z

Zidani I., Araoui N. 2015. Sensibilité au pH d'un capteur à base de films minces de MnO<sub>2</sub> électrodéposés sur une électrode de titane. Mémoire de master, Université de Bejaia.

## **Résumé**

Cette étude a pour objectif l'élaboration d'un capteur ampérométrique à base de couches minces de dioxyde de manganèse électrodéposée sur une électrode de carbone vitreux, sensible aux micropolluants organiques. Les résultats ont montré que cette électrode synthétisée par voie électrochimique est stable dans les milieux : acide, base et neutre. La caractérisation électrochimique de ces films minces GC/MnO<sub>2</sub> présente une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis des molécules ciblées du phénol, 4-nitrophénol et du paraoxone-éthyle. La détection par des mesures ampérométriques de ces polluants organiques a montré que l'électrode GC/MnO<sub>2</sub> peut être utilisée comme capteur ampérométrique.

**Mots clés :** Capteur ampérométrique, électrode GC/MnO<sub>2</sub>, détection, polluants organiques

## **Abstract**

This study aims to develop an amperometric sensor based on thin layers of manganese dioxide electrodeposited on a glassy carbon electrode, sensitive to organic micropollutants. The results showed that this electrochemically synthesized electrode is stable in the media: acid, base and neutral. The electrochemical characterization of these GC/MnO<sub>2</sub> thin films shows good electrocatalytic activity towards the targeted molecules of phenol, 4-nitrophenol and paraoxon-ethyl. The detection by amperometric measurements of these organic pollutants has shown that the GC/MnO<sub>2</sub> electrode can be used as an amperometric sensor.

**Keywords :** Amperometric sensor, GC/MnO<sub>2</sub> electrode, detection, organic pollutants