



Mémoire de Master

Présenté par :

-RATIBA OUBOUZID

-YASMINA KAABACHE

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

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

**Conception d'un capteur ampérométrique pour la
détection des polluants émergents**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
S. Belaid	Département chimie	Président
H. Isaadi	Département chimie	Examineur
S. AMRA	Département chimie	Encadrant

Remerciements

*Nous remercions **Dieu** le tout-puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **DR. AMRA SIHAM**. Nous tenons à exprimer nos remerciements les plus chaleureux et les plus profonds et à exprimer notre gratitude pour la qualité de son encadrement exceptionnel, d'abord pour sa gentillesse et pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité au long de ce travail. Elle nous a supervisés et dirigés et elle était avec nous pour mener à bien ce travail.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement **les membres du jury** qui nous ont accompagnés dans la discussion de ce mémoire de fin d'études.*

Nous tenons à adresser nos plus sincères salutations et nos remerciements à nos parents. Nous espérons que ce travail les rendra fiers, sans oublier notre famille et tous nos chers amis.

*Notre remerciement s'adresse à **M. Nabila**, la technicienne de laboratoires de génie des procédés, pour son aide et son soutien moral et ses encouragements pendant la période pratique de ce mémoire fin d'étude.*



Dédicace

Je remercie ALLAH de m'avoir donné le courage, la force, et la volonté pour réaliser ce travail.

*Je veux d'abord remercier mes chers parents « **ABD EL KADER** et **OUMEDOUR TAOUS** » pour tout et j'espère que j'ai apporté des sourires sur leurs visages et qu'ils sont fiers de moi, surtout ma chérie maman.*

*Je veux remercier mes frères « **HAMZA, BILLAL, DJABER** », mes sœurs « **ZOUINA** et **CHAIMA** », ma cousine « **SAIDANI YASMINA** », pour leur encouragement.*

*Je tiens à remercier mes chères amies « **R.DIHIA, B.DAHIA, B.SARA** », avec lesquelles on a partagé des beaux et difficiles moments. Ce sont les meilleures amies que j'ai connues dans ma vie universitaire. Je tiens à vous remercier d'avoir tenu à mes côtés et aidé. Je vous souhaite une vie heureuse et j'espère que notre amitié durera pour toujours.*

*Je tiens également à remercier mes amies « **LYNDA** et **DALLAL** » qui m'ont encouragé. Nous avons partagé des moments inoubliables et des souvenirs pendant deux ans dans une même chambre à **IREYAHEN**. Je suis très heureuse et je vous souhaite pareillement du succès et de la brillance dans vos études.*

*Je n'oublie pas ma chérie amie « **RATIBA OUBOUZID** » qui m'a accompagnée dans la réalisation de ce travail. Je tiens à vous remercier pour tout, ce fut une période difficile pour nous, mais c'était la plus belle expérience que j'ai eue. Je vous souhaite une vie heureuse.*

*À la perle de la faculté des Sciences exactes, **Dr. S. AMRA**. Je la remercie beaucoup d'avoir été à mes côtés grâce à ses conseils et ses orientations pendant cette période. Je lui souhaite plus de degrés supérieurs.*

Y.KAABACHE

Dédicace

À ma très chère mère

Zahoua oubouزيد

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier.

Comme il se doit, ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

*À mon très cher père, **M.Amokran OUBOUZID**. Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.*

Que ce travail traduise ma gratitude et mon affection.

À mes très chers frères

Khoudir Akeche Younes et mes sœurs Hassiba Halima Lamia wassila

Je souhaite que Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout la réussite

*À mon petit neveu **Lamin haddadi**, je lui souhaite de vivre ces moments de réussite et de graduation durant son parcours scolaire.*

*À mon cher ami **Lounis ghili**, Je le remercie pour sa présence à mes côtés et son soutien et ses encouragements pendant cette période.*

*À mon prof de primaire **Mostapha oubouزيد**, je n'ai jamais oublié ton éducation, tes conseils, j'ai pour lui tous les sentiments de sincérité, d'appréciation.*

*À la perle de la faculté des sciences exactes **Dr S. Amra**, Je la remercie beaucoup d'avoir été à mes côtés grâce à ses conseils et ses orientations pendant cette période. Je lui souhaite plus de degrés supérieurs.*

*À mon binôme **YASMINA KAABACHE** je la remercie chaleureusement pour son aide durant cette période*

*À mes chers collègues, **Dihia,Sara,Kenza,Kenza,Sarah,yasmina**. Je leur souhaite beaucoup de réussite.*

*À mes chères copines **Anissa,Sonia,sonia***

R.OUBOUZID

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Introduction..... 3

I.2 La pollution des systèmes aquatiques..... 3

I.2.1 Les polluants émergent..... 3

I.2.2 Les produits phénoliques 4

I.2.2.1 Généralités..... 4

I.2.2.2 Origine des produits phénoliques 5

I.2.2.3 Risque potentiel dû à la composés phénoliques dans les eaux..... 6

I.2.2.4 Détection des produits phénoliques..... 6

I.2.2.5 Acide gallique..... 7

I.3 Capteur électrochimique à base de matériaux carbonés et nanomatériaux 9

I.3.1 Généralités 9

I.3.2 Capteur à base de matériaux carbonés 11

I.3.2.1 Électrode à pâte de carbone (EPC) 11

I.3.3 Modification des électrodes carbonées..... 13

I.3.3.1 Définition..... 13

I.3.3.2 Les électrodes à pâte de carbone modifiées..... 13

I.3.3.3 Intérêt de la nanostructuration 14

I.3.3.4 Les nanotubes de carbone..... 14

I.4 Conclusion 16

Chapitre II : Martiales et méthodes

II.1 Introduction	17
II.2 Caractérisation physico-chimique.....	17
II.2.1 Voltampérométrie à balayage linéaire.....	17
II.2.2 La voltampérométrie cyclique	18
II.2.3 Microscope électronique à balayage	20
II.3 Condition expérimentales	22
II.3.1 Produits chimique	22
II.3.2 Électrodes et appareils électrochimiques	23
II.3.2.1 Électrode de travail (EPC).....	24
II.3.2.2 Électrodes de référence (ER).....	24
II.3.2.3 Contre électrode	25
II.3.2.4 Cellule électrochimique	26
II.3.2.5 Potentiostat.....	27
II.4 Techniques expérimentales	27
II.4.1 Activation du carbone graphite.....	27
II.4.2 Préparation des solutions	28
II.4.3 Préparation de l'électrode.....	28
II.4.3.1 Préparations des pâtes.....	28
II.4.3.2 Remplissage de l'électrode	29
II.4.4 Les conditions électrochimiques	30
II.4.5 Principe générale de la détection	30
II.5 Conclusion.....	31

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1 Introduction.....	32
III.2 Résultats et discussions	32
III.2.1 Caractérisations microscopiques de CG _A , MWCNT et (CG _A -MWCNT)- PC.....	32
III.2.2 Études voltampérométriques (LSV et CV).....	34

III.2.2.1	Effet de la composition de la pâte sur la réponse d'Acide gallique	34
III.2.2.2	Effet de la vitesse de balayage	36
III.2.2.3	Effet de préconcentration.....	38
III.2.2.4	Effet de pH.....	39
III.2.2.5	Comparaison entre la LSV et la CV.....	41
III.2.3	Validation analytique de la méthode de quantification de l'AG proposée.....	42
III.2.3.1	Performances du capteur (CG _A -MWCNT)-EPC	42
III.2.3.2	Répétabilité et reproductibilité de la méthode proposée.....	44
III.2.3.3	Effet des interférences.....	45
III.2.3.4	Comparaison avec les travaux ultérieurs	46
III.3	Conclusion	47
	Conclusion générale.....	48
	Références	50

Liste des abréviations

AG : Acide gallique

CE: Contre-électrode

CES : Contaminés émergent

CG : Carbone graphite

CGA : Carbone graphite Active

CV : Voltammétrie cyclique (Cyclic Voltammetry)

DWCNT : Nanotube de Carbone Double-Parois (Double Walled Carbon NanoTubes)

EPC : Électrode à pâte de carbone

ER: Électrode de référence

ET : Électrode de travail

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute profondeur

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

LC-MS/MS : Chromatographie en phase liquide-spectrométrie en tandem

LSV : Voltampérométrie linéaire

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MWCNT : Nanotube de Carbone Multi-Parois (Multi Walled Carbon NanoTubes)

NTC : Nanotube de carbone

OMS : Organisation mondiale de la santé

PC : Pâte de carbone

PEm : Produits émergents

POE : Polluants organique d'intérêt émergents

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

Liste des Figures

Figure I.1. Structure chimique de l'acide gallique	8
Figure I.2. Différentes classes de capteurs chimiques	10
Figure I.3. Électrode à pâte de carbone classique.....	12
Figure I.4. Représentation schématique de nanotubes de carbone de (a) paroi simple (SWCNT) et (b) doubles parois (DWCNT) et (c) parois multiple (MWCNT)	15
Figure II.1. Schéma de voltampérogramme dans la voltammetrie linéaire.....	18
Figure II.2. Schéma de potentiel appliqué et voltampérogramme dans la CV.....	19
Figure II.3. Schéma de principe d'un MEB [60].....	21
Figure II.4. Montage électrochimiques [91]	23
Figure II.5. Électrode de travail classique avec un diamètre de cavité \leq à 2m.....	24
Figure II.6. Électrode de référence (ER).....	25
Figure II.7. Contre électrode (platine)	26
Figure II.8. Schéma du montage électrochimique avec la cellule et les trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence (Ag/AgCl) et contre électrode.....	26
Figure II.9. Schéma de potentiostat	27
Figure II.10. Schéma d'un mortier en agate avec son pilon	29
Figure II.11. Schéma représente les différentes étapes effectuées pour le remplissage de l'électrode classique [83].....	30
Figure III.1. Structure chimique de l'acide gallique	32
Figure III.2. Images caractérisées par le MEB : image A montrée le CGA, image B montrée le MWCNT, et image C montrée le mélange de (CGA-MWCNT)-EPC.....	33
Figure III.3. Les différences pâtes (CG)-EPC (CGA)-EPC et (CGA-MWCNT)-EPC dans 1.10^{-4} molL ⁻¹ d'AG dans H ₂ SO ₄ 1M avec une vitesse de balayage de 50 mV s ⁻¹	34

Figure III.4. Voltammogrammes obtenus en utilisant le (CG)-EPC (CGA)-EPC et (CGA-MWCNT)-EPC dans $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol L ⁻¹ d'AG dans H ₂ SO ₄ 1M avec une vitesse de balayage de 50 mV s ⁻¹	35
Figure III.5. Voltampérogrammes de l'effet de la vitesse de balayage sur la (CGA-MWCNT)-EPC dans un solution aqueuse d'acide sulfurique 1M (pH=0,9) contenant 10^{-4} mol L ⁻¹ de l'acide gallique	36
Figure III.6. La courbe de variation des courantes des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage.....	37
Figure III.7. La courbe de variation des potentiels des pics anodiques en fonction des logarithmes des vitesses de balayage	37
Figure III.8. Voltammogrammes de l'effet du temps préconcentration sur l'intensité du courant de pic d'oxydation de l'AG sur (CGA-MWCNT)-EPC.....	38
Figure III.9. Histogramme l'effet du temps préconcentration sur l'intensité du courant de pic d'oxydation de l'AG sur (CGA-MWCNT)-EPC.....	39
Figure III.10. La variation de l'intensité de courant obtenue pour $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de l'acide gallique dans une solution aqueuse de H ₂ SO ₄ 1M (PH=0,9)	39
Figure III.11. La variation du potentiel anodique de l'oxydation de l'acide gallique en fonction de ph du milieu.....	40
Figure III.12. Réaction de l'électrooxydation de l'AG.....	41
Figure III.13. La variation de l'intensité de courant obtenue par deux méthodes : La voltammétrie cyclique linéaire (LSV) et voltammétrie cyclique (CV).....	41
Figure III.14. Voltammogrammes de variation des courants des pics anodiques en fonction de potentiel obtenus à l'électrode (CGA-MWCNT)-EPC avec solution aqueuse de l'acide sulfurique (pH=0,9) pour différentes concentrations d'AG qui variant de 5 à 800 nmol L ⁻¹ (v= 50 mV s ⁻¹)	42
Figure III.15. La courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la concentration de l'AG, obtenus à l'électrode (CGA-MWCNT)-EPC avec solution aqueuse de	

l'acide sulfurique (pH=0,9) pour différentes concentrations d'AG qui variant de 5 à 800 nmolL⁻¹ (v= 50 mV s⁻¹)..... 43

Figure III.16. Histogramme l'influence des composés interférents sur le courant de pic d'oxydation de l'AG..... 45

Liste des tableaux

Tableau I.1. Propriétés typiques des NTC [57,58].....	16
Tableau II.1. Liste des produits chimiques	22
Tableau III.1. Étude de répétabilité et de la reproductibilité de l' (CG _A -MWCNT)- EPC (H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ (pH=0,9)), dans la gamme de concentration de l'AG dans la gamme 5.10 ⁻⁷ et 5.10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , v= 50 mV s ⁻¹ [83].....	44
Tableau III.2. Comparaison de différents capteurs pour la détection de l'AG	46

Introduction

Introduction

De nos jours, l'augmentation de la population mondiale, atteignant huit milliards en 2023 [1] a entraîné une augmentation du mouvement industriel. En effet, en raison de cette inflation démographique et industrielle, le pourcentage de la pollution augmente de jour en jour, connu sous le nom des fuites des polluants dans la nature de manière incontrôlée et inconsciente. Par conséquent, l'apparition de divers types de polluants organiques d'intérêt émergent (POE).

La pollution de l'environnement par les POE représente un défi majeur auquel les scientifiques et les gestionnaires de l'environnement doivent obligatoirement faire face. Ces composés organiques sont pour la plupart réfractaires et non oxydables. Cependant, parmi ces polluants émergents, les produits phénoliques font partie des polluants les plus redoutables à cause de leurs propriétés de bioaccumulation et de leur toxicité élevée [2]. Ces dernières années, la pollution des milieux aquatiques est devenue un problème mondial [3]. En effet, l'eau est une ressource essentielle à la vie sur terre, et c'est l'un des éléments les plus sensibles et fragiles de l'environnement. De plus, l'existence des POE dans des sources d'eau potable, indispensables à la vie, constitue un danger spécifique pour les êtres vivants : ces composés peuvent se décomposer pour produire des substances encore plus toxiques [3]. En conséquence, pour la sécurité humaine et animale ainsi que la protection de l'environnement, il est primordial de disposer de méthodes d'analyse performantes, sensibles et capables de quantifier leurs présences dans l'environnement.

Dans la pratique, il existe plusieurs techniques qui sont utilisées pour détecter les POE. Cependant, elles sont considérées comme des techniques traditionnelles, difficilement applicables sur site, qui se caractérisent par un coût élevé et un long temps de détection, notamment la chromatographie liquide, la chromatographie en phase gazeuse et autres [4, 5]. Donc, plusieurs études analytiques se sont concentrées sur le développement des méthodes de détection électrochimiques, qui sont considérées comme des techniques modernes pour ce type de détection, car elles sont simples, plus efficaces, peu coûteuses, temps d'analyse rapide et facilitées de transport [6].

Les tentatives de développement sont liées au progrès technologique, surtout les capteurs à base de pâte de carbone graphite modifiée (EPC) en introduisant différents matériaux qui fournissent une détection de haute qualité. Parmi eux, nous mentionnons les nanotubes de

carbone, qui sont très populaires en raison de leurs propriétés physiques et chimiques [4, 5]. Donc, c'est dans ce cadre que ce travail de mémoire de fin d'études a été orienté vers le développement d'une nouvelle approche de préparation et de mise en œuvre d'un capteur électrochimique à base de pâte carbone graphite activé (CG_A) modifiée par des nanotubes de carbone à multi-parois (MWCNT) pour la détection de l'acide gallique (AG), qui est considéré comme polluant émergent largement utilisé dans la vie quotidienne.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres. Le premier est dédié à l'étude bibliographique, nous aborderons en profondeur la pollution des milieux aquatiques par les polluants émergents, notamment les composés phénoliques, puis nous parlerons des capteurs électrochimiques qui dépendent des pâtes de carbone graphite, nous présenterons également une partie sur l'intérêt de la nano-structuration et sur les nanotubes de carbone.

Quant au deuxième chapitre, il s'agit d'une explication simple des divers outils et techniques les plus importants sur lesquels nous nous sommes appuyés dans le travail expérimental que nous avons effectué pour la conception de notre capteur.

Quant au troisième et dernier chapitre, nous traiterons des résultats les plus importants obtenus grâce aux expériences que nous avons réalisées du côté appliqué pour détecter l'acide gallique à l'aide du capteur électrochimique modifié.

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

CHAPITRE I :

Etudes bibliographiques

I.1 Introduction

Dans de ce chapitre bibliographique, nous tenterons d'apporter un éclairage sur la pollution environnementale des systèmes aquatiques et l'ampleur de ses effets sur la vie des organismes vivants. À cet effet, nous allons exposer le cadre de notre étude bibliographique en deux parties importantes. Dans la première partie, nous parlerons de la pollution de l'environnement et du système d'eau en particulier et nous expliquerons spécifiquement les polluants émergents dans les composés phénoliques. L'acide gallique sera plus particulièrement développé en abordant sa présence, devenir, effet toxique et détection dans les milieux aquatiques. La seconde s'intéressera pour sa part à la présentation des généralités sur les capteurs électrochimiques ainsi que sur les différents matériaux d'électrodes, en particulier les matériaux carbonés. Puis, nous décrirons les principaux types d'électrodes carbonées existantes et plus en détail les électrodes à pâte de carbonés (EPC). Enfin, nous allons rapporter des généralités sur la modification des électrodes carbonées par les nanomatériaux et nous nous intéresserons davantage aux nanotubes de carbone en mettant en avant leurs propriétés et leurs performances dans la détection des micropolluants.

I.2 La pollution des systèmes aquatiques

I. 2.1 Les polluants émergent

Le terme « polluants émergents » regroupe des composés de nature chimique ou biologique qui peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle [7]. Les polluants émergents (**PEm**) sont un groupe de substances qui sont relativement nouvelles. Le réseau **NORMAN** (Network of référence laboratoire research centres and related organisation for monitoring of émergions environmental substances) a détecté environ 700 PEm au cours des 10 dernières années [8]. Les composées « polluants émergents » ne sont pas pour la plupart d'utilisation récente, ils sont très souvent des composées retrouvés dans l'environnement du fait de l'amélioration de la surveillance et du développement des techniques analytiques [9]. De plus, le groupe du Massachusetts de département Environmental Protection (MassDEP) aux U.S.A (United state American) a défini les polluants émergents comme des substances ou des mélanges dangereux (naturels ou anthropiques, microbiens ou radiologique) caractériser par [10]:

- ✓ Un risque perçu ou réel pour la santé humaine ou l'environnement.

- ✓ L'absence de standards ou de données publiées.
- ✓ Des informations toxicologiques limitées ou insuffisantes.

Les polluants entrent dans l'environnement par deux grandes voies:

- **Les sources ponctuelles** sont des pointes d'entrée fixes des contaminants ; elles sont plus faciles à maîtriser. Les sources ponctuelles peuvent être : des effluents des stations d'épuration, des eaux usées industrielles, des eaux domestiques et des décharges [9].
- **Les sources diffuses** elles ne constituent pas des points fixes d'entrée, elles sont ainsi moins faciles à contrôler. Les sources diffuses sont par exemple ; les eaux de ruissellement, le lessivage des sols et les eaux souterraines [9].

L'estimation des effets d'une pollution liés aux polluants émergents sur les écosystèmes s'avérer difficile. Son impact dépend à la fois de leur mode d'action (certains sont beaucoup plus toxiques que d'autres), de leur persistance dans le temps (certains se dégradent beaucoup plus rapidement que d'autres) et de leurs sous-produits de dégradation (les métabolites) [9]. Ces métabolites sont parfois plus toxiques et se dégradent moins vite que le composé initial [9]. En effet, pour un grand nombre de ces composées, il existe peu de données relatives à leur devenir et à leur comportement dans l'environnement [8]. En outre, les effets probables qu'ils peuvent avoir sur les êtres vivants ne sont pas encore bien définis [8]. Ces dernières années, de nombreuses Méthodes analytiques ont été développées de façon à identifier et quantifier les polluants émergents qui se trouvent dans les différents compartiments environnementaux (air, eau et sol) [7]. Ces méthodes sont également mises en œuvre de façon à évaluer l'efficacité des traitements appliqués à ces derniers et d'autres enfin d'évaluer les effets de ces contaminants sur la santé et l'écosystème [7].

I.2.2 Les produits phénoliques

I.2.2.1 Généralités

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires caractérisés par la présence d'un cycle aromatique portant des groupements hydroxyles libres ou engagés avec des glucides [11]. Le phénol est un composant majeur des plants, il peut avoir une origine anthropique. Les sources anthropiques principales des phénols dans les milieux aquatiques sont généralement les industries pétrolières et la raffinerie, les industries pharmaceutiques, les fonderies et les poudriers [12]. La nature et la distribution des composés phénoliques obtenus dans chaque

échantillon dépendent donc de l'origine de la phase particulière, du phénomène physico-chimique et biologique subi par celle-ci ainsi que son degré de dégradation [12].

Le terme « polyphénols » est fréquemment utilisé dans le langage courant et même dans des articles scientifiques ou de vulgarisation pour désigner l'ensemble des composés phénoliques, ils ont tous en commun la présence d'un ou de plusieurs cycles benzéniques, portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles, auxquelles est directement lié, Au moins, un groupe hydroxyle libre ou engagé dans une autre fonction éther, ester, hétéroside... [13]. En effet des études ont montré que la quantité de composés phénoliques ingérée par jour (estimé à environ) 1g) est suffisamment importante pour que l'impact à long terme sur la santé soit envisagé [14]. Les composés phénoliques absorbent bien les rayonnements UV. Cependant, aucune longueur d'onde ne peut à elle seule permettre la détection de toutes les différentes classes des composés phénoliques puisqu'elles présentent des maxima d'absorption à des différences de longueurs d'ondes [14].

1.2.2.2 Origine des produits phénoliques

Les composés phénoliques occupent une place importante dans notre vie quotidienne, car ils sont impliqués dans un certain nombre d'industries différentes, tels que les industries chimiques et pharmaceutiques, la production de résines, de papier, de plastique nylon, de matériaux explosifs [15]...Donc, les déchets qui sont éliminés sont pleins de composés phénoliques toxiques dans la destination finale est directement dans l'environnement par les voies navigables et par conséquent la pollution du milieu aquatique [15]. De plus, de nombreux pesticides et herbicides utilisés dans le secteur agricole contiennent des composés phénoliques comme matière première de base, ainsi, le transfert de cette substance toxique des plantes que l'agriculture pulvérise vers le sol par la pluie ou l'irrigation et la pulvérisation et donc la propagation de ces polluants dans de nombreux endroits profonds et très lointains [15]. Le phénol et ses dérivés sont inclus dans de nombreux consommables que les gens utilisent dans leur vie quotidienne à la maison [15], nous citons parmi eux les produits chimiques présents dans les matériaux thérapeutiques pharmaceutiques tels que les antiseptiques, les pommades, les gels douche, les bains de bouche, les parfums et autres produits. Ainsi, les ordures ménagères qui sont éliminées contiennent un grand pourcentage de ces substances toxiques qui polluent la nature [15]. En outre, ces déchets municipaux jouent un rôle important dans la transmission de ces composés dans le milieu aquatique par le biais, des déchets liquides, des émissions des usines de traitement, des déchets municipaux,

de la lixiviation des sites d'enfouissement des déchets solides municipaux et des sédiments non traités provenant des décharges [15].

I.2.2.3 Risque potentiel dû à la présence de composés phénoliques dans les eaux

Récemment, avec la fuite continue de substance phénolique dans l'environnement et de manière non surveillée, cela a conduit à une augmentation de son anxiété qui est due aux effets négatifs et aux dommages graves qui affectent également la faune, la vie aquatique et humaine [16]. Le danger des composés phénoliques réside dans le fait qu'ils ont la capacité de résister à l'eau, de former des radicaux libres et d'avoir une bonne solubilité. De plus, la pollution de l'eau et du milieu aqueux ne se limite pas à la seule présence de composés phénoliques dans celle-ci, mais va au-delà, car elle conduit à des réactions chimiques avec ces milieux en interagissant avec les micro-organismes tels que les bactéries, les germes et les virus qui vivent dans ces milieux [17]. Effectivement, plusieurs études ont montré les dégâts que peuvent engendrer ces toxines par exemple, Le chlorophénol provoque de la perturbation endocrinienne et de l'inflammation du système digestif [17], Le nitrophénol à des effets graves et dévastateurs sur le système reproducteur féminin il provoque également un déséquilibre du système thyroïdien [17], Le méthylphénol provoque des troubles hémorragiques au niveau des organes internes tels que les poumons... [17]. Par conséquent, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) a établi en 2017 un seuil unitaire de microgrammes par litre (en précisant la quantité légale ou la présence maximale de substances phénolique) dans l'eau potable et ce pourcentage ne doit pas être dépassé [17]. Selon les caractéristiques du composé phénolique, la concentration spécifique de chaque composé a été évaluée et déterminée dans la plage comprise entre 0,03 et 4000 microgrammes par litre [17]. Le but de cette action est de protéger l'intérêt public et l'écosystème de ces matières dangereuses [17]. Ces toxines ont été inscrites parmi les priorités dont il faut s'occuper et qui doivent faire l'objet d'études approfondies afin de les mieux identifier et d'éviter les risques qu'elles engendrent sur tout l'écosystème [17].

I.2.2.4 Détection des produits phénoliques

La pollution de l'environnement et la possibilité de la présence croissante des produits phénoliques et les propriétés physique et chimique qui caractérisent ces matériaux nécessitent de prendre des mesures efficaces de la part des autorités concernées et des organismes de protection de l'environnement pour développer des techniques très efficaces de détection de ces substances toxiques dans les milieux aqueux [18]. Dans la littérature il existe plusieurs

méthodes de détection analytique de ces produits phénoliques. Parmi les méthodes traditionnelles qui ont été utilisées, ces dernières années telles que la chromatographie gazeuse (GC), la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) et la chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS)[21], permettent l'identification et la caractérisation de plusieurs classes de produits phénoliques. Néanmoins, même si elles sont extrêmement précises et fiables, ces techniques sont difficiles à appliquer pour la surveillance sur site et sont généralement lentes, coûteuses nécessitant un échantillonnage et un prétraitement. Cependant, des mesures continues et automatiques sur site peuvent être une réponse au problème de l'échantillonnage et fournir un aperçu en continu de la situation réelle sur le terrain [19]. Par conséquent, les efforts pour développer et innover de nouvelles technologies peu coûteuses et rapides sont toujours en cours de développement. Ainsi, la détection électrochimique avec des capteurs adaptés offre une alternative prometteuse et appropriée pour ce type de mesures [18]. Les pluparts des recherches actuellement menées se sont concentrées sur le développement d'outils bio analytiques tels que les capteurs électrochimiques qui présentent des avantages de suivi très élevés et sont plus efficaces que les technologies traditionnelles en termes de vitesse, de hautes sensibilités, bonnes sélectivités et prix bas [18].

À cet effet, plusieurs études se sont concentrées sur le développement de capteurs électrochimiques qui peuvent cibler et quantifier les produits phénoliques directement sur le terrain [20]. Différentes méthodes de modification de surface du capteur ont été testées et appliquées pour atteindre cet objectif, telles que l'immobilisation d'enzymes qui ont une certaine affinité envers les produits phénoliques [21]. Une autre méthode consiste à modifier les surfaces des électrodes avec des nanomatériaux, ce qui entraînera une augmentation de la surface, une conductivité accrue et donc une meilleure réponse du capteur [22].

1.2.2.5 Acide gallique

Acide gallique (AG) est un acide organique (**Figure I.1**), également connu sous le nom d'acide (**3, 4,5-trihydroxybenzoïque**), trouvé dans les noix de galle, le sumac, hamamélis, les feuilles de thé, l'écorce de chêne, et d'autres plantes [23]. Sa formule chimique est $C_6H_2(OH)_3COOH$, c'est un cristal blanc jaunâtre pour une masse molaire de 170.2 g/mol. Un point de fusion 250°C et une solubilité dans l'eau de 1.1 % à 20°C. Également, il est considéré comme un antioxydant potentiel utilisé comme additif dans les aliments, les médicaments et les cosmétiques [24].

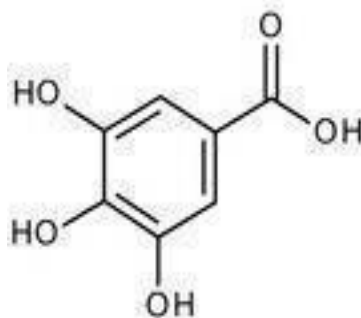


Figure I.1. Structure chimique de l'acide gallique

L'acide gallique est largement présent dans divers plants, fruits et aliments ou il est présent sous forme libérée ou, plus communément, comme ingrédient de tanin, à savoir les gallotannine [24].

L'AG est utilisée dans l'industrie pharmaceutique. Comme une norme pour la détermination de la teneur en phénol de différentes analystes [23]. Cependant il est considéré comme un composé majeur parmi les acides phénoliques, il est formé par la voie de l'acide shikimique, De plus, Des études de Kawada et al. (2001) on montre que l'AG était capable d'induire l'apoptose dans les lignées cellulaires humaines de cancer du Pomone [25]. Les données trouvées prouvent que la combinaison de l'AG avec d'autres médicaments anticancéreux pourrait être efficace dans l'essai de traitement du cancer pulmonaire, ainsi que dans la résistance intrinsèque ou acquise de ces cellules au médicament [25].

Dans le but de déterminer les toxicités causées par l'acide gallique sur les organismes organiques, plusieurs études ont été menées sur des rats, ou les rats ont reçu cette substance par voie orale à différents niveaux avec des doses variables [26]. À la fin de l'étude, il a été conclu que 5000 mg/1kg de poids corporel est la dose la plus élevée testée, qui la valeur la plus élevée dans laquelle l'acide gallique sont non toxique Et s'il dépasse cette valeur limite, il peut avoir un effet négatif et toxique sur le corps de l'organisme vivant et qui peut entraîner même la mort [26]. À ce stade, il est donc urgent de développer des méthodes sensibles et sélectives afin de suivre sa présence dans les ressources alimentaires pour répondre aux restrictions de pollution toujours croissantes.

I.3 Capteur électrochimique à base de matériaux carbonés et nanomatériaux

I.3.1 Généralités

Avec le progrès technologique accéléré, terrible et supérieur dans le domaine de la recherche scientifique et dans les domaines qui servent l'homme et l'environnement. Les capteurs électrochimiques ont trouvé une voie dans le développement de mécanisme et de technique de détection rapide, pratique et peu coûteux [27]. Les capteurs électrochimiques sont rentrés dans le monde de la recherche scientifique par sa large porte et sont devenus une station ou chercheurs et scientifique s'arrêtent pour développer différents techniques de détection de tous les **PEm** [27]. En effet, un capteur électrochimique est composé principalement de deux unités fondamentales (i) un récepteur et (ii) un transducteur. Selon la nature de l'activité ayant lieu au niveau du récepteur, le capteur peut être de nature physique, chimique ou biochimique (**Figure I.2**) [28]. Un récepteur est constitué d'une couche sensible (matériau organique ou inorganique) capable d'interagir ou de réagir avec l'analyte. Les informations générées à la suite des réactions électrochimiques sont transformées en une forme d'énergie [28]. Un transducteur permet ensuite de convertir cette interaction ou réaction en un signal mesurable, qui sera proportionnel à la quantité de l'analyte présent dans le milieu analysé. En effet, un transducteur en lui-même n'est pas sélectif, pour cela des modifications sont effectuées au niveau du récepteur afin d'améliorer la sélectivité du capteur chimique [28].

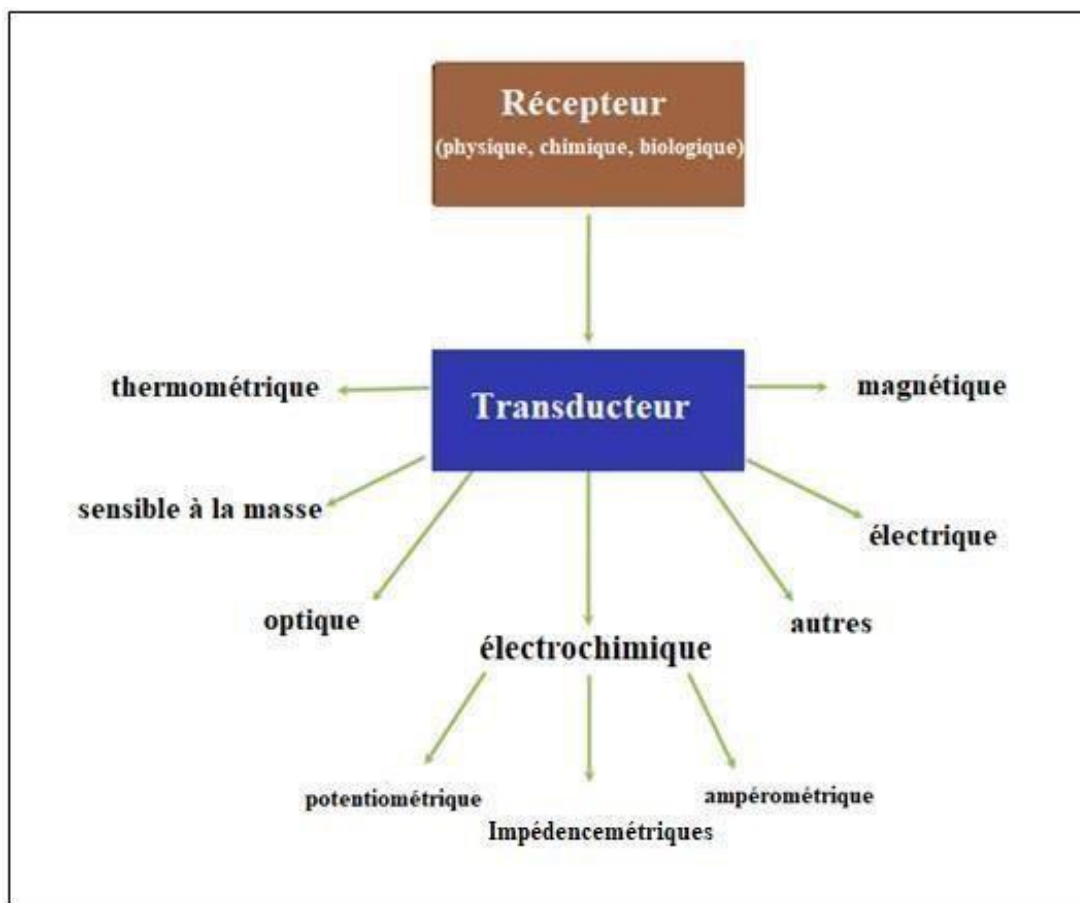


Figure I.2. Différentes classes de capteurs chimiques

Dans cette étude, nous nous concentrerons uniquement sur les capteurs électrochimiques et plus spécifiquement sur les capteurs ampérométriques dans lesquels les capteurs voltampérométriques sont inclus. En effet, les capteurs ampérométrique possèdent des propriétés très performantes comme ; la variété du matériau d'électrode de travail, la possibilité de modification de la surface d'électrode, l'analyse rapide et sur site, la facilité d'utilisation, la bonne sélectivité et la grande sensibilité pour une variété de polluants. Le principe de base d'un capteur ampérométrique consiste à mesurer l'intensité de courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé [29]. Dans les conditions où le courant est mesuré à l'aide d'un potentiel variable contrôlé, la méthode correspondante est appelée voltampérométrie [30]. Dans cette méthode, la courbe intensité-potentiel obtenue se présente sous la forme d'un pic ou un plateau dont la valeur caractéristique du courant est proportionnelle à la concentration en analyte en solution. Cette proportionnalité peut être liée à la diffusion de l'analyte se réduisant ou s'oxydant à la surface de l'électrode indicatrice ou à son accumulation à sa surface sensible. Les techniques voltampérométriques permettent ainsi

d'avoir une gamme dynamique linéaire très large et de grandes sensibilités pour atteindre des niveaux de concentration très faibles [31].

De plus, selon l'application de l'espèce redox à doser, les électrodes utilisées doivent avoir des propriétés de résistance mécanique élevées, avoir une bonne conduction électronique et être inertes chimiquement [32]. En effet, l'élaboration des électrodes de travail est faite à partir de matériaux sélectionnés en fonction de leur robustesse, des performances analytiques. En raison de leurs plusieurs propriétés très intéressantes ; haute stabilité, conductivités électrique et thermique élevées, surface élevée...les matériaux carbonés à base de carbone ont joué un rôle clé dans la construction de capteurs électrochimiques [32]. Effectivement, plusieurs études ont montré que des capteurs nano électrochimique composées de nanotubes de carbone ,de graphène, carbone et graphène ,le carbone poreux et le noir de carbone ont été proposés comme de très bons candidats pour la nanostructuration de la surface du capteur et l'amélioration de leurs performances électrochimiques[32].De plus, ces dernières années, les capteurs électrochimiques ont connu un développement remarquable, ils ont été modifiés de différentes manières et exploités dans tous les domaines et en particulier dans la pollution de l'environnement [33].

I.3.2 Capteur à base de matériaux carbonés

I.3.2.1 Électrode à pâte de carbone (EPC)

La pâte de carbone (**PC**) a été introduite pour la première fois en 1959 par Ralph Norman Adams de l'Université du Kansas à Lawrence [34]. Depuis, la pâte de carbone c'est-à-dire le mélange de poudre de carbone (graphite) et de liant (liquide de collage) est devenue l'un des matériaux d'électrode les plus populaires. En effet, en raison de ces caractéristiques uniques elle a été très exploitée pour le développement de capteurs et de biocapteurs électrochimiques, assurant la stabilité mécanique et l'amélioration de la dispersion de la charge, conduisant à de meilleures sensibilités et sélectivités. D'après la littérature, la composition des pâtes de carbone la plus fréquente contient environ 1,0 g de poudre de graphite et 0,5 à 1,0 ml de liant liquide [35]. Cependant, la construction de l'EPC nécessite la disposition d'un porte-électrode (corps), ces corps d'électrodes sont généralement conçus par les électrochimistes à partir des tubes en verre ou en plastique et des tiges percées. En effet, la toute première construction était basée sur une tige de téflon courte (en forme de bouchon robuste) avec un puits percé et un fil en platine comme contact électrique (**Figure I.3**) [36].

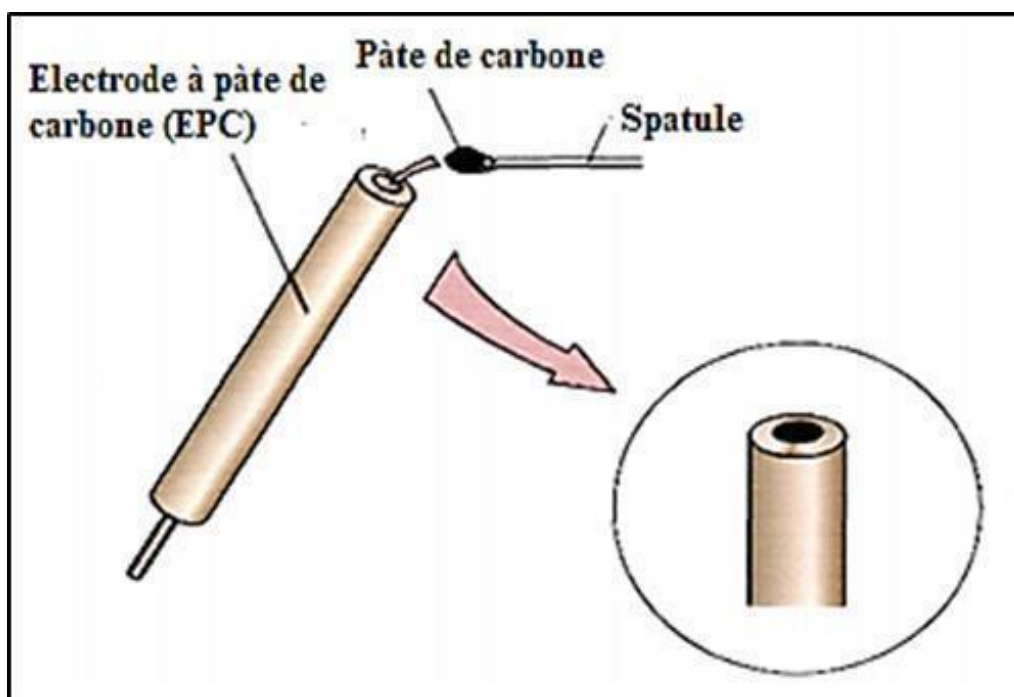


Figure I.3. Électrode à pâte de carbone classique

Les électrodes en pâte de carbone présentent de nombreux avantages comme le coût bas, une conception simple et facile, la possibilité d'ajuster la pâte en introduisant des modificateurs et des médias qui permettent une meilleure polarisation, une réponse rapide, faible résistance ohmique, la large gamme d'utilisation, un faible courant de fond et une bonne durabilité [37,38]. De plus, les EPC ont une bonne amitié avec l'environnement, car elles conviennent à la détection de nombreux polluants environnementaux [39]. Par conséquent, les EPC comprennent de nombreuses applications dans la vie pratique, nous mentionnons parmi elles la détection de composés pharmaceutiques, de types biologiques et de maladies connues à l'époque, des produits chimiques nocifs pour l'environnement et détection d'enzymes et d'hormones [39].

I.3.3 Modification des électrodes carbonées

I.3.3.1 Définition

Selon l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), on désigne par le terme général d'électrode chimiquement modifiée « toute électrode formée d'un matériau conducteur ou semi-conducteur revêtu par un film modificateur chimique pouvant être mono moléculaire, multi moléculaire ou polymère, et qui présente des propriétés chimiques, électrochimiques et/ou optiques plus intéressantes » [40]. Également, on peut dire aussi que la surface de l'EPC a été soumise à un certain traitement afin d'améliorer ses propriétés électroanalytiques. En effet, ces modifications qui se produisent au niveau de l'électrode offrent de nombreuses et puissantes opportunités dans le domaine de l'analyse chimique et dans de nombreux domaines [41].

I.3.3.2 Les électrodes à pâte de carbone modifiées

Les électrodes modifiées ont été largement explorées en particulier, les électrodes à pâte de carbone (EPC) ont reçu une grande attention en raison de leurs propriétés électrochimiques uniques. En effet, les composés carbonés permettent d'intégrer une variété de réactifs à leur matrice d'électrode [42].

Dans la littérature, les modificateurs utilisés avec les électrodes à pâte de carbone sont très nombreux et correspondent aux multiples stratégies de modification et au grand choix de matériaux modificateurs [40]. De plus, une sensibilité supérieure est possible en utilisant des matériaux avec des surfaces spécifiques plus grandes telles que les nanomatériaux [43]. En raison des propriétés uniques qu'ils peuvent apporter, les nanomatériaux ont reçu une attention particulière dans le domaine de développement de capteurs électrochimiques. En particulier, les nanomatériaux carbonés possèdent des propriétés d'absorption uniques ce qui les a rendus très utiles pour la conception de capteurs plus sensibles. Les nanomatériaux carbonés peuvent être trouvés sous différentes formes et structures (par exemple des nanotubes, noir de carbone, fullerène, graphène, nanodiamant, etc.), chacune présentant des caractéristiques et donc des utilisations différentes [44]. Dans la suite de ce paragraphe, l'intérêt de la nanostructuration ainsi que les principaux nanomatériaux utilisés pour la modification des EPC développés au cours de ce manuscrit sont présentés.

I.3.3.3 Intérêt de la nanostructuration

Le nano monde est un monde aux larges horizons. C'est dernier temps, les nanostructures ont suscité un grand intérêt dans de nombreux domaines technologiques actuels et émergents, notamment, l'utilisation des particules creuses de cendres volantes générées par les centrales électriques au charbon, pour la production de béton, dans les batteries au lithium, la catalyse, la détection et la biomédecine [45]. De plus, Dans le domaine de l'environnement, les matériaux nanostructures jouent un rôle important dans la stimulation de diverses innovations liées aux piles à combustible, ce sont des sources d'énergie verte qui ont un avenir prometteur dans le domaine de l'énergie en raison de leurs nombreux avantages [46]. En ce qui concerne le domaine de l'électroanalyse, la littérature propose quatre principaux avantages à l'utilisation d'électrodes modifiées par des nanoparticules par rapport à des électrodes non modifiées [47-48].

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

I.3.3.4 Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) ont été premièrement synthétisés par Sumo Iijima en 1991 suite à la découverte du fullerène en 1985 [53]. Ils sont constitués de feuillets de carbone dans un réseau hexagonal qui sont enroulés en formant un cylindre [49]. En raison de leurs propriétés physiques et chimiques particulièrement intéressantes, ces dernières années les nanotubes de carbone ont gagné en popularité dans de nombreux domaines de recherche [50]. Un nanotube de carbone est un petit cylindre de 0,5 à une dizaine de nanomètres de diamètre et sa longueur ne dépasse pas quelques micromètres. Sa structure est unidimensionnelle et de symétrie axiale. Théoriquement, il est possible de construire un nanotube de carbone par enroulement d'un feuillet de graphène [51,52]. Les NTCs peuvent être regroupés sous trois

formes distinctes : les nanotubes de carbone à paroi simple (**SWCNT**), les nanotubes de carbone double parois (**DWCNT**) et les nanotubes de carbone à parois multiples (**MWCNT**) (**Figure I.4**). Les **SWCNT**, comme leur nom l'indique, sont formés d'une seule feuille de graphène enroulée sur elle-même [53]. Par contre, les **DWCNT** et les **MWCNT** sont formés par l'emboîtement de deux ou plusieurs couches de cylindres graphitiques.

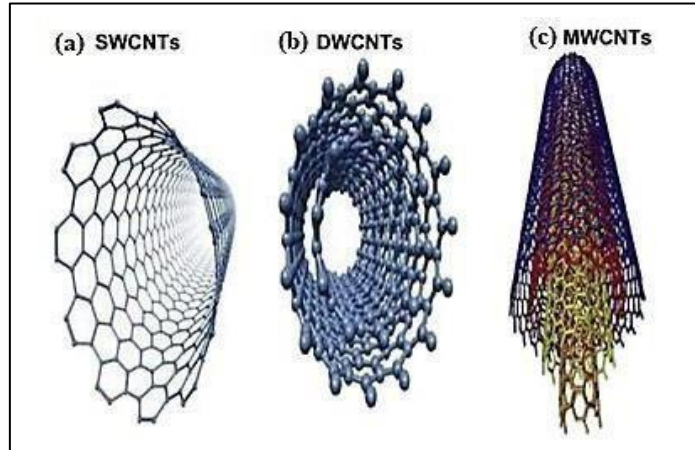


Figure I.4. Représentation schématique de nanotubes de carbone de (a) paroi simple (SWCNT), (b) doubles parois (DWCNT) et (c) parois multiples (MWCNT)

De nombreux calculs théoriques ont montré que les NTC possèdent des propriétés mécaniques parmi les meilleures recensées à ce jour (Tableau I.1). Ils sont plus résistants que l'acier avec une très faible densité (six fois plus légères que l'acier). Les nanotubes de carbone sont d'excellents candidats pour le renfort mécanique des matériaux, notamment en les intégrant dans la conception de fibres ou encore pour donner des propriétés thermiques et électriques particulières à un matériau composite [54]. Ils sont de bons conducteurs thermiques et électriques avec une conductivité d'environ 1.10 S.m^{-1} [55]. Grâce à ces excellentes propriétés électriques, les NTCs sont de très bons candidats pour des applications en électronique. De plus, grâce à leurs tailles nanométriques les NTCs possèdent une surface spécifique très élevée, ce qui peut se traduire par une activité catalytique élevée. En effet, en raison de leurs propriétés uniques, les NTC sont aujourd'hui les meilleurs candidats utilisés pour le développement des capteurs chimiques en général et des capteurs électrochimiques en particulier [56].

Tableau I.1. Propriétés typiques des NTC [57,58]

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

I.4 Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis d'avoir une description sur les différents aspects de la pollution aquatique générée par les produits phénoliques. En effet, ces produits sont avérés avoir des effets toxiques sur la santé humaine et animale, cela a engendré un impact énorme sur la sécurité environnementale. Ainsi la nécessité de disposer d'outils d'analyse performants qui peuvent suivre leurs présences dans l'environnement à l'état de traces est indispensable. Parmi les méthodes d'analyses utilisées, la détection électrochimique permet de faire des mesures continues et automatiques sur site afin de fournir une image plus approfondie de la situation réelle sur le terrain. Concernant le capteur électrochimique à développer, notre choix s'est porté sur l'utilisation de l'électrode à pâtes de carbone aux vues de leurs propriétés très intéressantes et de leur compétitivité par rapport à leurs concurrentes, en platine et en or. L'utilité de fonctionnaliser ce type de surface a été exposée ainsi que les méthodes d'immobilisation en vue de la formation de capteurs nano électrochimiques. Les nanotubes de carbones à multi-parois (MWCNT) ont été choisis comme matériau modificateur pour leurs apports en termes de limite de détection et de sélectivité. Comme nous l'avons montré parmi les différents types de produits phénoliques, nous avons choisi de nous focaliser sur l'AG que l'on risque de retrouver en quantité non négligeable. Le travail réalisé dans ce manuscrit va donc s'intéresser au développement d'un capteur électrochimique spécifique de la détection et la quantification de l'acide gallique (AG).

CHAPITRE II :

Matériels et méthodes

II.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les méthodes et appareillages utilisés dans ce travail de fin d'étude. Nous mettrons en exergue deux axes importants ; dans le premier axe, nous citerons l'ensemble des dispositifs expérimentaux permettant l'étude et la caractérisation physico-chimique du capteur et matériaux utilisés au cours de notre travail. Nous exposons le principe et l'intérêt de chacune des techniques telles que la Voltampérométrie à balayage linéaire (**LSV**), la Voltampérométrie cyclique (**CV**) et la Microscopie Electronique à Balayage (**MEB**). En deuxième lieu, nous présenterons une description détaillée du montage d'une cellule électrochimique et sa caractérisation par l'étude voltampérométrique. Enfin, nous présentons les protocoles et les techniques expérimentales pour la fabrication de l'élément sensible (récepteur) ainsi que leur mise en œuvre pour le développement de capteurs.

II.2 Caractérisation physico-chimique

II.2.1 Voltampérométrie à balayage linéaire

La voltampérométrie à balayage linéaire (**LSV**) est une technique d'analyse électrochimique qui consiste à appliquer un potentiel $E(t)$ variée linéairement au cours du temps mesurant l'intensité qui en résulte [59]. La LSV est une technique dans laquelle on impose à l'électrode de travail une variation continue de potentiel sous forme d'une rampe de potentiel de vitesse constante entre deux potentiels choisis (E_1 et E_2) et on enregistre le courant observé en fonction du potentiel imposé. Généralement, le potentiel initial (E_1) est choisi de telle façon qu'aucune réaction n'a lieu (potentiel à l'abandon) et le balayage est effectué dans un seul sens jusqu'au potentiel final (E_2) [60]. Un graphe représentant l'évolution du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique en fonction de la valeur de $E(t)$ dénommé voltammogramme ou aussi courbe de polarisation est utilisé pour l'exploitation des résultats [61]. Le voltampérogramme obtenu présente un pic caractéristique de la réaction de l'espèce initialement présente en solution (**Figure II.1**).

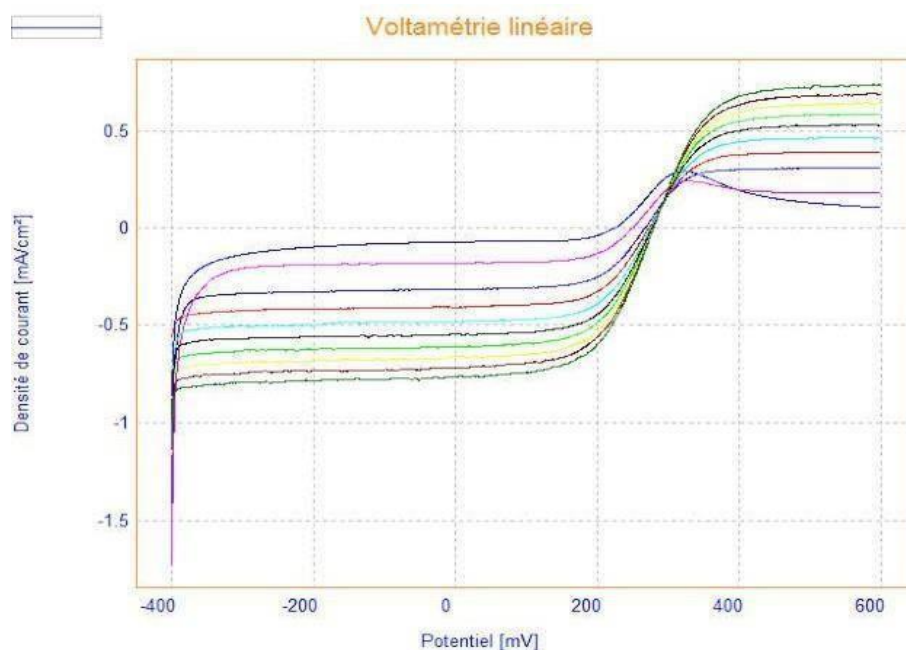


Figure II.1. Schéma de voltampérogramme dans la voltammetrie linéaire

II.2.2 La voltampérométrie cyclique

La Voltampérométrie cyclique (CV) est une technique électrochimique qui s'apparente beaucoup à la voltampérométrie linéaire (LSV), c'est-à-dire que dans cette situation, le potentiel est déplacé entre deux valeurs à vitesse constante, mais lorsque le potentiel atteint une certaine valeur, il inverse le balayage initial pour aller et revient à sa valeur initiale. Dans la CV les vitesses de balayage varient généralement de 10 millivolts par seconde à 10^5 volts par seconde [62]. De plus, la CV est une technique qui peut fournir des informations cinétiques et mécaniques dans de nombreux cas où il est associé au processus de transfert d'électrons avec des réactions chimiques $Ox + ne = red$ [63].

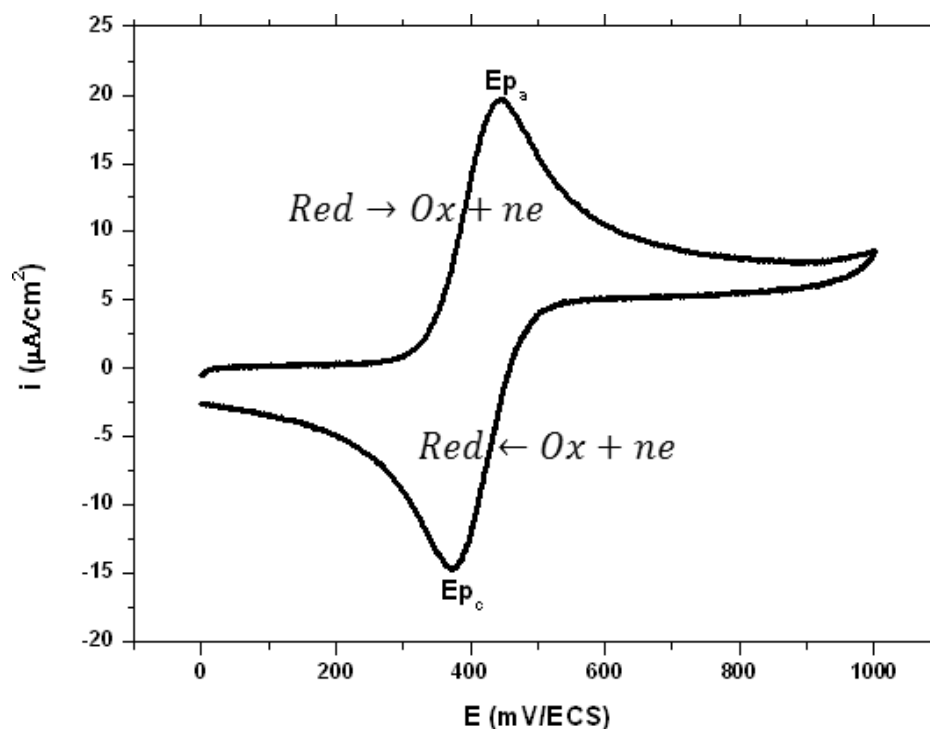


Figure II.2. Schéma de potentiel appliqué et voltampérogramme dans la CV

De plus, la CV nous permet de déterminer le type de transport en faisant varier la vitesse de balayage V . En représentant le courant de pic en fonction de la vitesse de balayage, si la réaction est contrôlée par l'adsorption [64], i_p est alors linéairement proportionnel à v selon l'équation :

$$i_p = \left(\frac{n^2 F^2}{4 RT} \right) A G \times v \text{ Eq. 2.1}$$

Où :

i_p est le courant de pic (A)

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

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

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

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

T est la température (K)

Au contraire, si la pente de la droite est proportionnelle à $v^{1/2}$ alors la réaction est contrôlée par la diffusion [64], le courant de pic i_p est proportionnel à $v^{1/2}$ selon l'équation de Randles-Sevcik à température ambiante (25 °C) s'écrit:

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

Où :

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

A est la surface de l'électrode (cm^2)

C° est la concentration de l'analyte dans la solution (mol cm^{-3})

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

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

Ainsi, la voltampérométrie cyclique reste l'une des techniques électrochimiques les plus populaires et la plus largement utilisée dans la conception de capteurs électrochimiques [65].

II.2.3 Microscope électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (**MEB**) est un instrument moderne qui fournit des images à haute résolution il a été inventé en 1933 par les physiciens **Ruska et Knoll** grâce à la technologie accélérée, de nombreuses améliorations ont été apportées au fil des ans [66]. En effet, le MEB est une technique qui donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition et l'orientation cristalline [67]. Cette technologie est idéale pour les applications scientifiques et commerciales car elle fournit une topographie et une morphologie précises et de haute qualité de la surface externe de l'échantillon [68]. La technique (**MEB**) est basée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface de l'échantillon sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires, émis par un canon à électrons, qui balaye la totalité de la surface à analyser [60]. Lors de l'analyse, un faisceau d'électrons vient bombarder l'échantillon et les électrons sont éjectés. Les lacunes électroniques résultantes sont remplies par des électrons d'un état supérieur et un rayonnement électromagnétique est émis pour équilibrer la différence d'énergie entre les états des deux électrons. Les électrons secondaires de basse énergie sont

accélérés vers un détecteur d'électrons qui mesure un signal électrique [60]. Une cartographie de la zone étudiée peut alors être obtenue en balayant le faisceau sur la surface de l'échantillon, permettant ainsi de visualiser des éléments de très petite taille, tels que des nanoparticules (NP). Le schéma de la **Figure II.3** montre les éléments qui constituent un MEB [60].

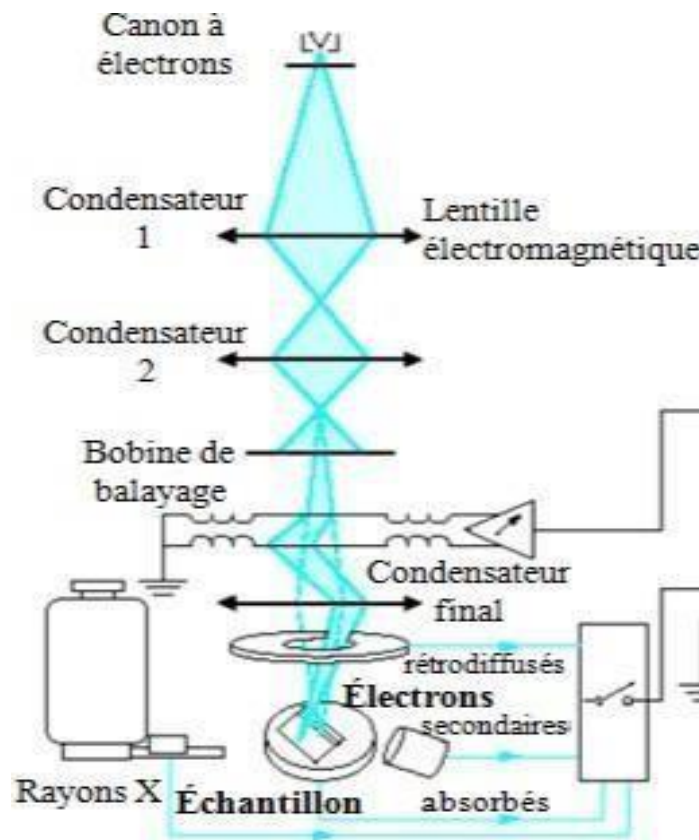


Figure II.3. Schéma de principe d'un MEB [60]

II.3. Conditions expérimentales

II.3.1. Produits chimiques

Tableau II.1. Liste des produits chimiques

NOM	Formule	Masse molaire g/mol	Masse volumique g cm ⁻³	Pureté
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,078 +0 ,006	1,8302	98 %
Hydroxyde de sodium	Na OH	39,9971+0,0004	2,10	98%
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	97,995± 0,0014	1,834	85%
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,068 ± 0 ,0023	0,789	99%
Pyrogallol	C ₆ H ₆ O ₃	126,11± 0,0061	1,45	-
Hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	110,1106 ± 0,0058	1,358	-
Acide gallique	C ₇ H ₆ O ₅	170,1195± 0,0075	1,694 g cm ⁻³	
BPA phénol	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228, 28632 ± 0,0137	1,2	-
Caffieacid	C ₉ H ₈ O ₄	180,16	1,48	-
glyphosate	(HO) ₂ P(O)CH ₂ NHCH	1,00	1,7	98%
Acide urique	C ₅ H ₄ N ₄ O ₃	168,1103	-	99%
Acide ascorbique	C ₆ H ₈ O ₆	176,12	1,65	99%
Diclofénac	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	296,149 ± 0,017	-	99,9%
Danofloxacin	C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₃	357,385	-	-
Ciprofloxacine	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	331,3415 ± 0,016	-	98%

II.3.2. Électrodes et appareils électrochimiques

Dans l'application pratique, la disponibilité et la présence d'un certain nombre de moyens et de dispositifs permettant d'atteindre l'objectif de l'étude électrochimique sont nécessaires. Les mesures électrochimiques réalisées au cours de ce travail font appel à un montage potentiostatique à trois électrodes : une électrode de travail (**CPE**), une électrode de référence (**RE**) et une contre électrode (ou électrode auxiliaire). Le schéma du montage électrochimique est présenté sur la **Figure II.4**.

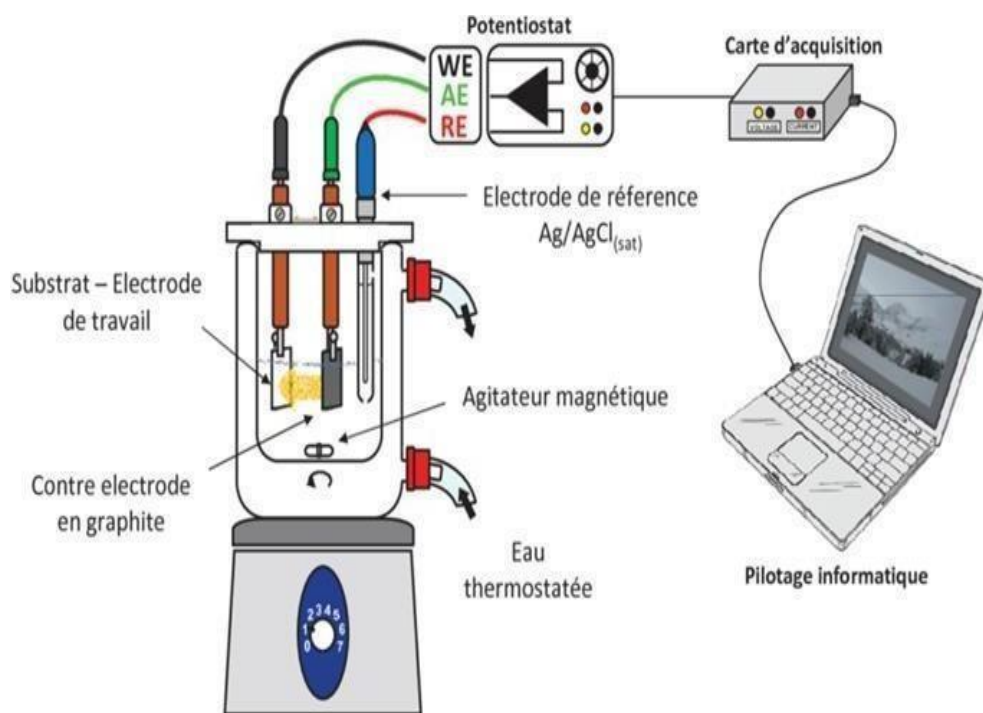


Figure II.4. Montage électrochimiques [91]

II.3.2.1 Électrode de travail (EPC)

Dans une configuration électrochimique, la réaction d'intérêt a lieu à l'électrode de travail où le transfert d'électron dû à la réaction se déroulera à sa surface à un potentiel contrôlé. Pendant notre étude pratique on a utilisé l'électrode de travail à pâte de carbone graphite activé (CG_A) mélangé à des nanotubes à multi parois (MWCNT). C'est une électrode classique dont le diamètre de la cavité est \leq à 2mm avec une profondeur de 4mm (**Figure II.5**). Les détails de préparation des électrodes seront exposés dans la partie (**II.4.3 préparation d'électrode de travail (EPC)**).



Figure II.5. Électrode de travail classique avec un diamètre de cavité \leq à 2mm

II.3.2.2 Électrode de référence

L'électrode de référence (ER) est une électrode ayant un potentiel connu et fixe. En effet, cette électrode de référence est isolée dans un environnement ionique saturé afin qu'elle conserve toujours le même potentiel. De plus, le potentiel de l'électrode de travail est déduit par rapport à cette référence, et un rétrocontrôle est assuré par le potentiostat qui permet de régler les variations de potentiel pendant l'analyse [69].

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



Figure II.6. Électrode de référence (ER)

II.3.2.3 Contre électrode

La contre-électrode ou également appelée électrode auxiliaires est une électrode constituée d'un fil de platine, son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique [70]. La contre-électrode permet de mesure le courant qui circule dans la cellule électrochimique, elle possédé une large surface par rapport à l'électrode de travail [71]. La contre-électrode utilisée dans le cadre de ce travail est une électrode en platine (**Figure II.7**).



Figure II.7. Contre électrode (platine)

II.3.2.4 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est une cellule en verre étanche à double ou simple paroi avec volume de 50 millilitres dans lequel les trois électrodes sont collectées et rencontrées les unes avec les autres dans une solution électrolytique.

Dans l'étude du procédé appliqué à la place de la cellule électrochimique, nous avons utilisé un bécher en verre de taille moyenne 50 millilitres.

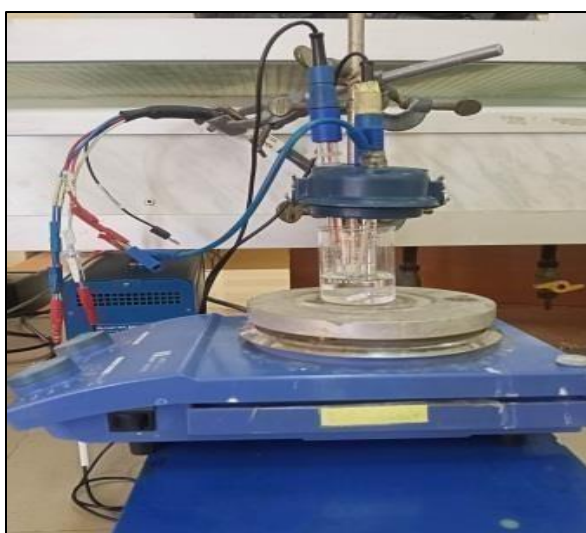


Figure II.8. Schéma du montage électrochimique avec la cellule et les trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence (Ag/AgCl) et contre-électrode

II.3.2.5 Potentiostat

Le potentiostat est un appareil ou outil électrochimique dont le rôle est d'imposer une différence de potentiel constante entre l'électrode de travail (**ET**) et l'électrode de références (**ER**), tout en fournissant la puissance nécessaire à la cellule [69]. Il mesure le courant traversant l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail [69].

Tous les tests électrochimiques ont été effectués à une température ambiante à l'aide d'un potentiostat/Bio-logic SAS (model SP-50) (**Figure II.9**) et pilotés par un ordinateur utilisant le logiciel EC-Lab.



Figure II.9. Schéma de potentiostat

II.4 Techniques expérimentales

II.4.1 Activation du carbone graphite

Le carbone graphite activé (CG_A) utilisé dans cette étude a été synthétisé par la méthode citée par **B. Belhamdi** [73]. Pour cela, 1 g de carbone graphite (**GC**) a été imprégné dans 2 mL de H_3PO_4 (85 %) pendant 24 h. En effet, afin d'obtenir des propriétés caractéristiques bien visées, 1g de CG / 2 mL de H_3PO_4 et 24 h sont un bon rapport de quantité/temps [74]. Ensuite, le mélange CG / H_3PO_4 a été placé sous ondes ultrasons pour une durée de 5 min. Puis, la bouillie de l'échantillon obtenue a été carbonisée à 500 °C pendant 1 h puis soigneusement lavée avec de l'eau distillée chaude pour enlever les produits chimiques résiduels. Les étapes de lavage et de filtration ont été répétées jusqu'à ce que le pH du

filtrat devienne neutre (pH=7). Enfin, le (GC_A) a été séché à 100 °C (24 h) et conservé dans des flacons hermétiquement fermés.

II.4.2 Préparation des solutions

Préparation de la solution H_2SO_4 1M :

Dans une fiole en verre de 500 ml, nous avons ajouté une quantité estimée de 13,88 ml de H_2SO_4 pur puis on a ajouté l'eau distillée jusqu'à la ligne.

Préparation de la solution NaOH 1M :

Dans une fiole en verre de 100 ml, nous avons ajouté une quantité estimée de 3,99 g pure et ajouté l'eau distillée jusqu'à la ligne.

Préparation de solution AG 0,1M :

Nous avons dissous une masse estimée de 0,17 g de poudre d'acide ghalique pur dans un volume estimé de 10 ml de solution d'éthanol en tant que solvant, Ces dernières sont diluées afin de préparer des solutions filles de concentration 10^{-2} M et 10^{-3} M, puis conservées dans des flacons bien bouchés à l'obscurité.

II.4.3 Préparation de l'électrode

L'électrode utilisé dans ce travail est une électrode classique ($D = 2$ mm; profondeur 4 mm) a pâte de carbone (EPC) qui est rempli par un mélange d'une poudre de carbone graphite fonctionnalisé (CG_A) et des nanotubes de carbone à multi parois (MWCNT) selon la procédure détaillée dans le paragraphe suivant.

II.4.3.1 Préparions des pâtes

Toutes les pâtes sont préparées manuellement comme décrite dans la littérature [74,75], il consiste à bien mélanger les ingrédients dans un mortier en agate (**Figure II.10**) avec un pilon jusqu' à l'obtention d'une pâte homogène (pendant 20 min).

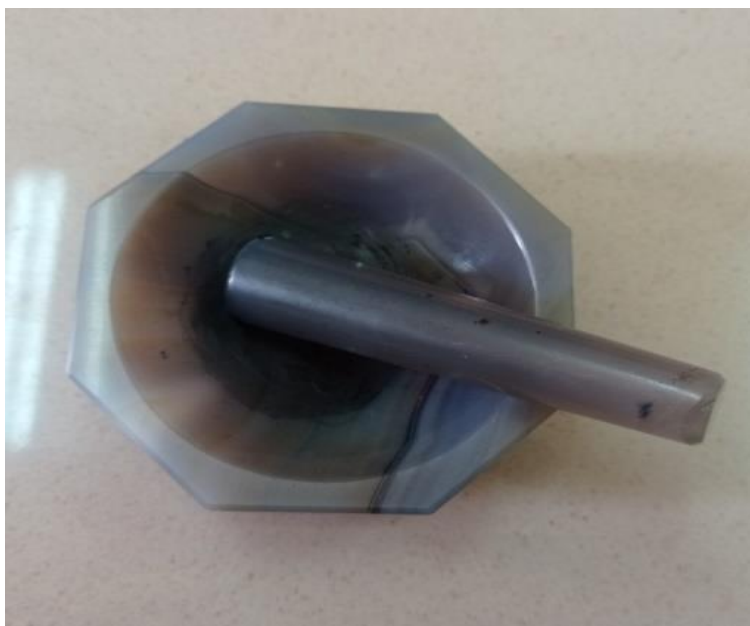


Figure II.10. Schéma d'un mortier en agate avec son pilon

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

- Carbone graphite (CG) de taille \leq à 4 μm (Prographite Shop).
- Nanotubes de carbone à parois multiples MWCNT dans la taille des particules est de $D \times L$: 110-170 nm x 5-9 μm (Sigma-Aldrich).
- L'huile de paraffine (FlukaChemika), utilisée comme liant.

Les différentes compositions de pâtes que nous avons testées dans notre travail sont comme suite.

- (i) Carbone graphite **CG** (0,08 g) + huile de paraffine (0,02 g)
- (ii) Carbone graphite activé **CG_A** (0,08 g) + huile paraffine (0,02 g)
- (iii) Carbone graphite activé **CG_A** (0,06 g) + **MWCNT** (0,02 g) + huile paraffine (0,02 g)

II.4.3.2 Remplissage de l'électrode

Avant chaque processus de remplissage de de la cavité de l'électrode classique, il faut bien nettoyer la cavité avec l'eau, ensuite bien séchée à l'aide d'un papier absorbant. Le schéma sur la **Figure II.11** illustre les différentes étapes effectuées pour le remplissage de la cavité de notre électrode de travail.

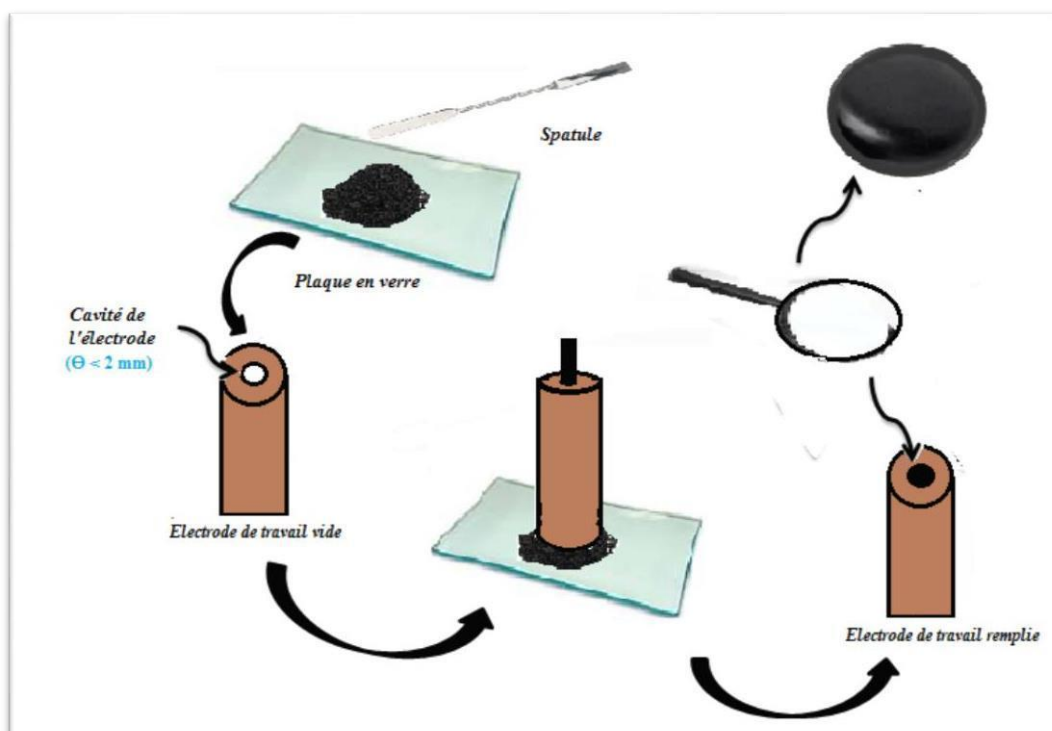


Figure II.11. Schéma représente les différentes étapes effectuées pour le remplissage de l'électrode classique [83]

II.4.5 Les conditions électrochimiques

La condition électrochimique est réalisée par voltampérométrie cyclique (1 cycle de balayage de potentiels entre 0,0 V/ECS et 1.7 V/ECS) dans 20 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 1 M. Cette procédure a pour but de stabiliser le courant, d'éliminer le courant résiduel et de réduire le courant capacitif de EPC.

II.4.6 Principe général de la détection

Le principe général de détection consiste en deux étapes importantes : la première étape est l'étape d'accumulation ou bien l'étape d'adsorption l'analyte sur la surface de l'électrode de travail. Pour cela, après le remplissage de l'électrode de travail avec la pâte nécessaire, l'EPC est ensuite placée dans la cellule électrochimique qui contient la solution d'électrolyte contenant le polluant à analyser. Ce mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique de marque KIKAWEREK pendant une durée déterminée. Le temps d'accumulation sous agitation doit permettre d'être au plus proche de l'équilibre d'adsorption à la surface de l'électrode pour garantir une réponse optimale et constante.

La deuxième étape est réservée à l'analyse électrochimique, elle consiste à placer les deux autres électrodes (contre électrode de platine et électrode de référence au calomel saturé) pour détecter et quantifier l'analyte présente dans la solution à analyser. Les conditions expérimentales du capteur développé (composition de la pâte de carbone et temps d'accumulation, pH du milieu, paramètres des techniques électrochimiques, etc.) sont à déterminer.

II.5. Conclusion

En guise de résumé de ce que nous avons vu précédemment, dans ce chapitre, nous avons présenté un aperçu des dispositifs modernes les plus importants qui sont utilisés pour caractériser les matériaux et le capteur développé. Nous avons également présenté les différents protocoles expérimentaux qu'on a élaborés dans notre travail. Nous passerons en revue les résultats les plus importants que nous avons obtenus dans le chapitre suivant (**Chapitre III : Résultats et discussions**).

Chapitre III:

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre, il s'agit d'une étude pratique appliquée et son objectif est de concevoir un capteur sensible à la détection de l'acide gallique, qui fait partie de l'un des polluants émergents qui menacent les organismes vivants, la vie aquatique et en particulier la santé humaine. À cet égard, nous avons testé trois électrodes constituantes de trois pâtes de carbone de composition différentes ((CG)-EPC, (CG_A)-EPC, (CG_A-MWCNT)-EPC). D'après les résultats obtenus, nous avons choisi l'électrode de pâte de carbone modifié par le graphite activé et les nanotubes de carbone à multi parois (CG_A-MWCNT)-EPC comme pâte optimale. La technique de voltampérométrie cyclique a été utilisée pour la caractérisation et l'optimisation des différentes conditions opératoires du capteur développé.

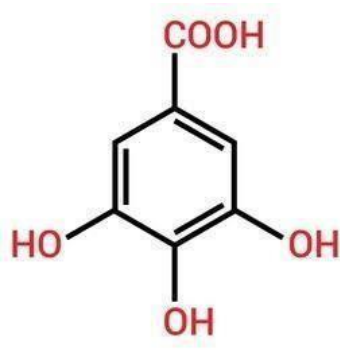


Figure III.1. Structure chimique de l'acide gallique

III.2 Résultats et discussions

III.2.1 Caractérisations microscopiques de CG_A, MWCNT et (CG_A-MWCNT)-PC

Les morphologies du carbone graphite activé (CG_A), des nanotubes de carbone à multi parois (MWCNT) et de leur mélange (GC_A-MWCNT)-PC ont été explorées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). La caractérisation par microscopie des (GC_A-MWCNT)-PC permet de vérifier la nature de l'incorporation ainsi de visualiser la bonne dispersion des MWCNT à la surface de l'électrode de travail. L'observation permet aussi d'analyser la structure et d'observer la porosité ainsi que la taille de ces composés. La (Figure III.2) montre les images MEB obtenues pour le CG_A (A), MWNTC (B) et le mélange (GC_A-

MWCNT)-PC (C). On peut voir sur l'image MEB (A) la morphologie typique des particules de graphite qui apparaissent sous forme de plaquettes dispersées et constituées de feuillets de tailles inférieures à 20 μm . L'image (B) présente des nanotubes enchevêtrés (MWCNT) constitués de fils minces de taille nanométriques (100 à 200 nm de diamètres) et l'image MEB (C) montre un mélange composé de particules GC_A et MWCNT, ce mélange donne une surface très rugueuse et spongieuse, ce qui pourrait fournir une grande zone de contact électrique entre tous les composants de la pâte de carbone pour une interaction ultérieure avec les composés analysés. L'échelle nanométrique permet donc d'obtenir des surfaces spécifiques plus grandes et donne ainsi la possibilité d'accroître la quantité de matériel analysable à la surface du matériau d'électrode en évitant le compactage des plaquettes de CG_A les unes sur les autres. À ce stade, on peut donc s'attendre à une modification de la performance du capteur développé dans cette étude grâce à l'incorporation de structures nanométriques comme les MWCNT dans la matrice d'électrode.

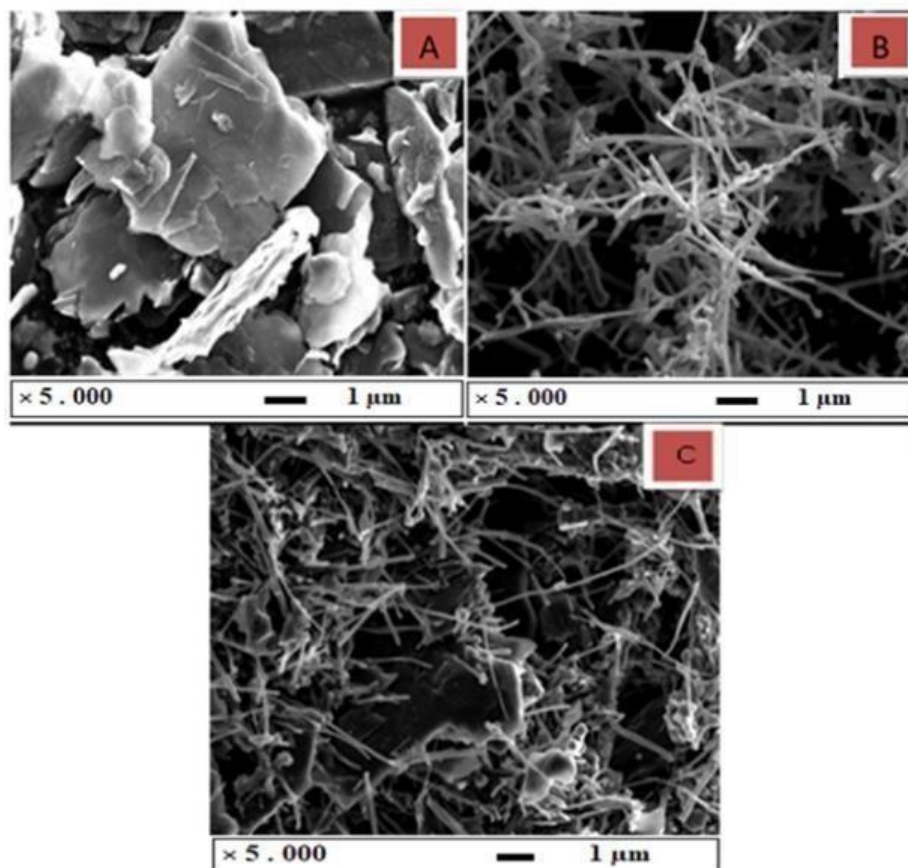


Figure III.2. Images caractérisées par le MEB : image A montrée le CG_A , image B montrée le MWCNT, et image C montrée le mélange de $(\text{CG}_A\text{-MWCNT})\text{-EPC}$

III.2.2 Études voltampérométriques (LSV et CV)

III.2.2.1 Effet de la composition de la pâte sur la réponse d'Acide gallique

Le but de cette étude est de trouver la pâte appropriée qui donne des résultats qui nous donne la meilleure sensibilité à l'AG. Pour cela, le comportement électrochimique de l'AG a été étudié l'électrode à pâte de carbone (PC) nue et modifiée en utilisant la technique de voltampérométrie. Les tests ont été réalisés dans une solution H_2SO_4 , 1 M (pH=0,9) avec une plage de potentiel qui varie de 0 à 1,0 V par rapport à Ag/AgCl et une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} . Trois pâtes de carbone (PC) de composition différente ont été préparées: (i) poudre de carbone graphite (80 %) et huile de paraffine (20 %) , (ii) carbone graphite activé (80 %) et huile de paraffine (20 %) , (iii) carbone graphite activé (60 %) et huile de paraffine (20 %) et MWCNT (20 %) , nous avons utilisé cette huile dans toutes les pâtes, car elle lie les poudres et les mélanges entre eux. Ensuite, ces différentes pâtes ont été utilisées pour remplir la cavité (4 mm, 2 mm) de l'électrode classique. Les voltammogrammes comparatifs des trois compositions ont été enregistrés dans une solution d'AG de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. En comparant les intensités de courant obtenues à partir des différentes électrodes avec la même concentration de l'AG (**Figure III.3**),

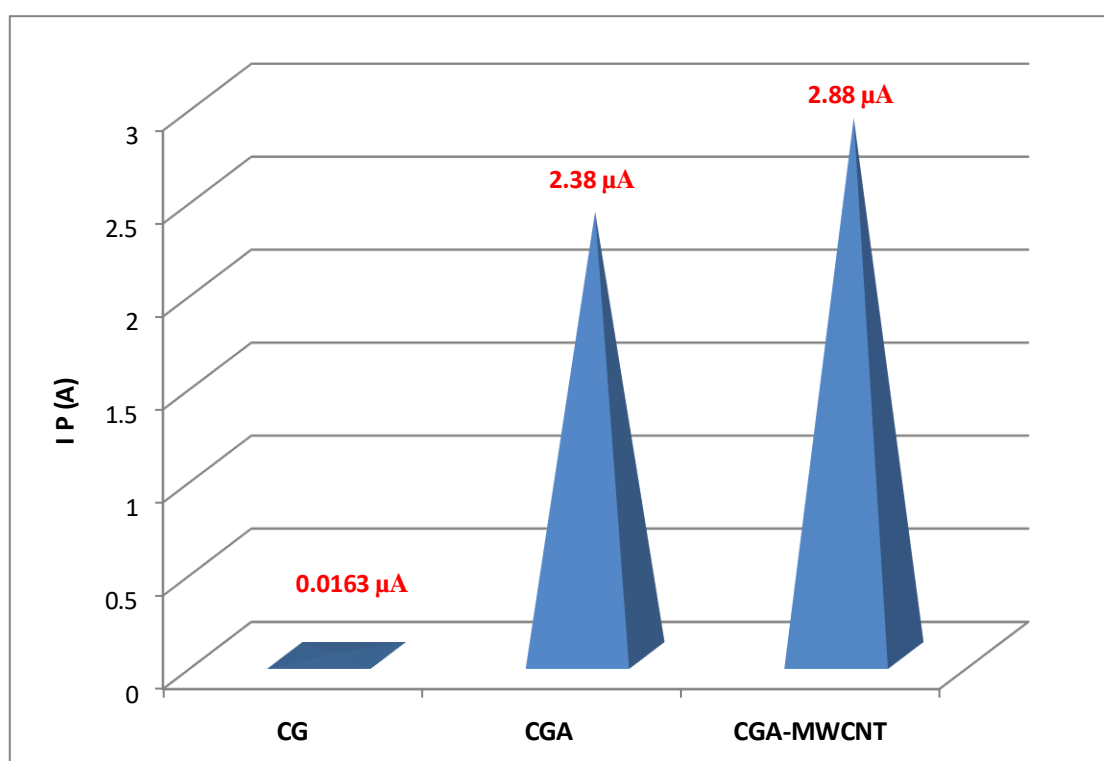


Figure III.3. Les différences pâtes (CG)-EPC (CG_A)-EPC et (CG_A -MWCNT)-EPC dans $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ d'AG dans H_2SO_4 1 M avec une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1}

Il apparait clairement que la meilleure intensité de courant a été obtenue avec la composition (iii) (poudre de graphite activé (60%), huile de paraffine (20 %) et MWCNT (20%)) de l'électrode modifiée ((CG_A-MWCNT)-EPC). Ce qui indique que l'activation du carbone a considérablement amélioré le signal électrochimique de l'AG (d'un facteur 15 par rapport au CG non activé). En effet, l'activation augmente simultanément sa surface spécifique, augmente les volumes de pores, augmente ses capacités d'adsorption. De plus, en comparant la réponse obtenue avec l'électrode à pâte de carbone activé (CG_A)-EPC (**Figure III.3**) et celle obtenue avec l'électrode à pâte de carbone activé et modifié avec les MWCNT (GC_A-MWCNT)-EPC, l'intensité de courant du pic d'oxydation la plus élevée a été obtenue avec le (GC_A-MWCNT)-EPC. Ces résultats indiquent clairement que l'ajout des MWCNT a amélioré le signal électrochimique de l'AG (d'un facteur 1,2 par rapport au CG_A seul). Effectivement, cela est dû aux nombreux avantages qui caractérisent les nanotubes de carbone, qui confèrent à l'électrode de multiples propriétés notamment, une surface élevée, une excellente sensibilité, une réponse performante et une très bonne sélectivité.

En outre, la forme de pic du voltammogramme obtenu en présence de MWCNT dans la pâte de carbone est une caractéristique de l'oxydation de l'AG adsorbé sur le matériau de l'électrode (**Figure III.4**).

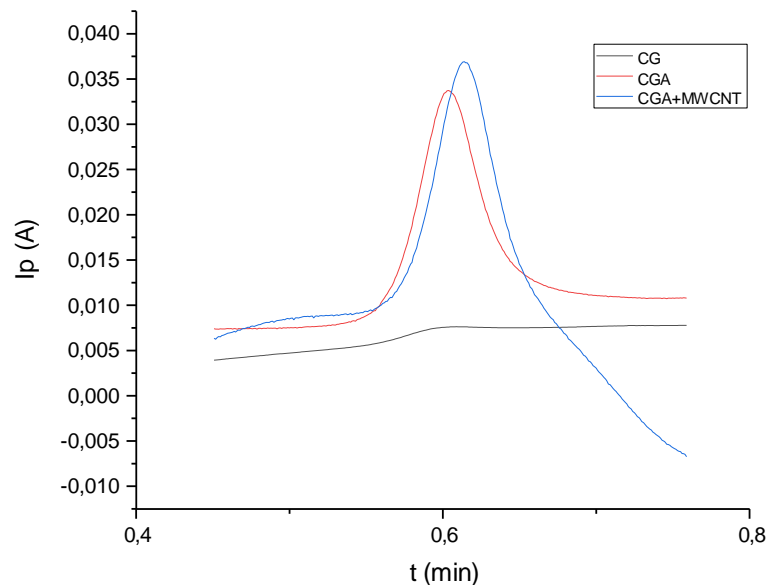


Figure III.4. Voltammogrammes obtenus en utilisant le (CG)-EPC (CG_A)-EPC et (CG_A-MWCNT)-EPC dans $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ d'AG dans H_2SO_4 1 M avec une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1}

III.2.2.2 Effet de la vitesse de balayage

La réponse électrochimique de la (CG_A-MWCNT)-EPC sur l'électro-oxydation de l'AG a été étudiée pour différentes vitesses de balayage 5 - 60 mV /s, les voltammogramme ont été enregistrés dans une solution d'acide sulfurique 1 M (pH=0,9) en présence de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ d'AG dans la gamme de potentiel de 0 à 1,0 V par rapport à Ag/AgCl et un temps d'agitation de 10 min sous agitation magnétique à 500 ppm. Les résultats obtenus montrent que les courants d'oxydation augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage (**Figure III.5**).

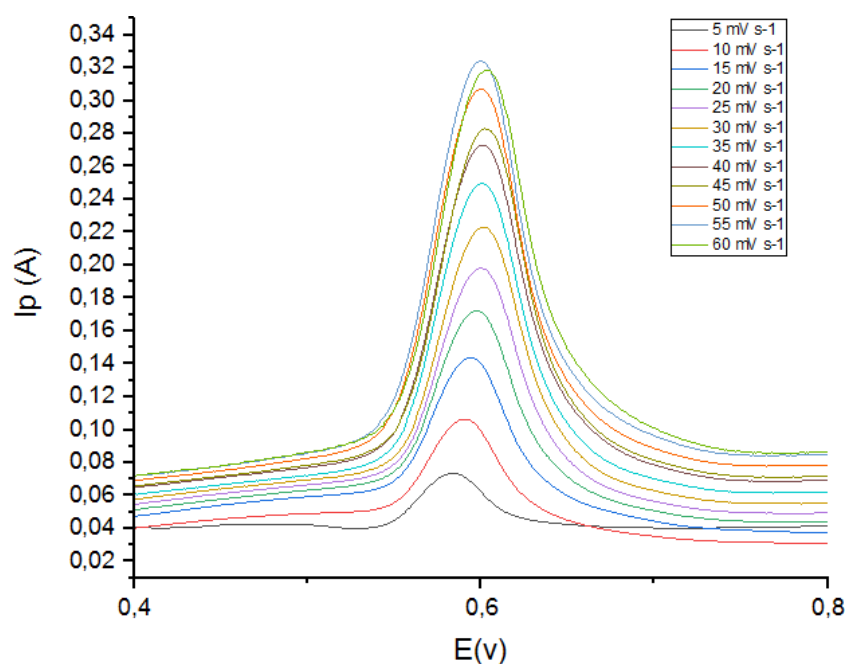


Figure III.5. Voltampérogrammes de l'effet de la vitesse de balayage sur la (CGA-MWCNT)-EPC dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 1 M (pH=0,9) contenant $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de l'acide gallique

La courbe de variation des courantes des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage (**Figure III.6**) est une droite avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9989$) cette linéarité signifie clairement que la réaction électrochimique de l'AG sur la (CG_A-MWCNT) – EPC est contrôlé par adsorption (comportement de type couche mince) [77].

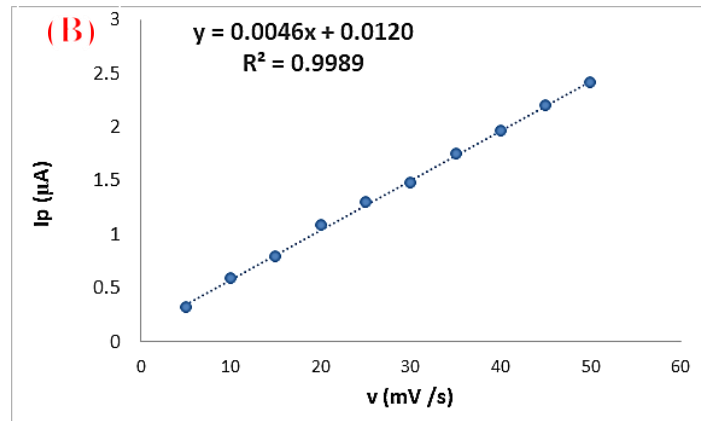


Figure III.6. La courbe de variation des courantes des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage

Par ailleurs, le tracé des potentiels des pics en fonction du logarithme de la vitesse de balayage nous permet de déterminer le nombre d'électrons impliqués dans l'oxydation électrochimique d'AG.

Les résultats de la (**Figure III.7**) montrent qu'E_{pe} en fonction de log (v) est une droite ; son équation de régression linéaire est la suivante :

$$E_{pa} \text{ (V)} = 1,3809 \text{ Log (v/m V.s}^{-1}\text{)} + 0,9064 \quad (R^2 = 0,9999) \quad \text{Eq.3.1}$$

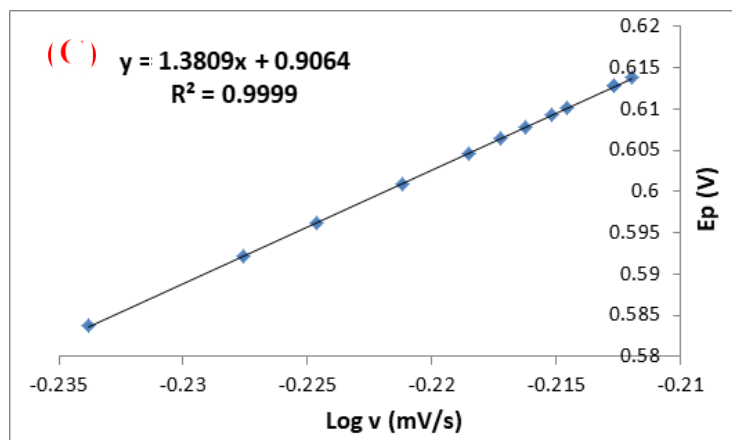


Figure III.7. La courbe de variation des potentiels des pics anodiques en fonction des logarithmes des vitesses de balayage

Comme indiqué par la théorie de Laviron [78], la valeur de pente obtenue correspond à $(-2,3RT / nF)$, où R est le constant de gaz ($8,341 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ; T est la température ambiante (298 K) ; a est le coefficient de transfert qui est dans le cas d'un processus non réversible égal à 0,5 ; n est le nombre d'électrons transféré et F est la constante de Faraday ($96485 \text{ C. mol}^{-1}$). En utilisant ces données, le nombre d'électrons transférés pendant la

réaction de l'AG a été calculé et est égal à $n= 0,084$. Ainsi, on peut supposer que le processus d'électro-oxydation de l'AG à (CG_A-MWCNT)-EPC implique un électron.

III.2.2.3 Effet du temps de pré concentration

L'influence du temps de la préconcentration sous agitation sur la réponse du capteur a été examinée dans les conditions optimales ; une solution acide sulfurique de 1 M (pH=0,9) en présence de $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol /L de l'AG, une gamme de potentiel de 0 à 1,2 V par rapport à Ag /AgCl et une vitesse de balayage de 50 mV S^{-1} . Comme on peut le voir sur la (**Figure III.8**)

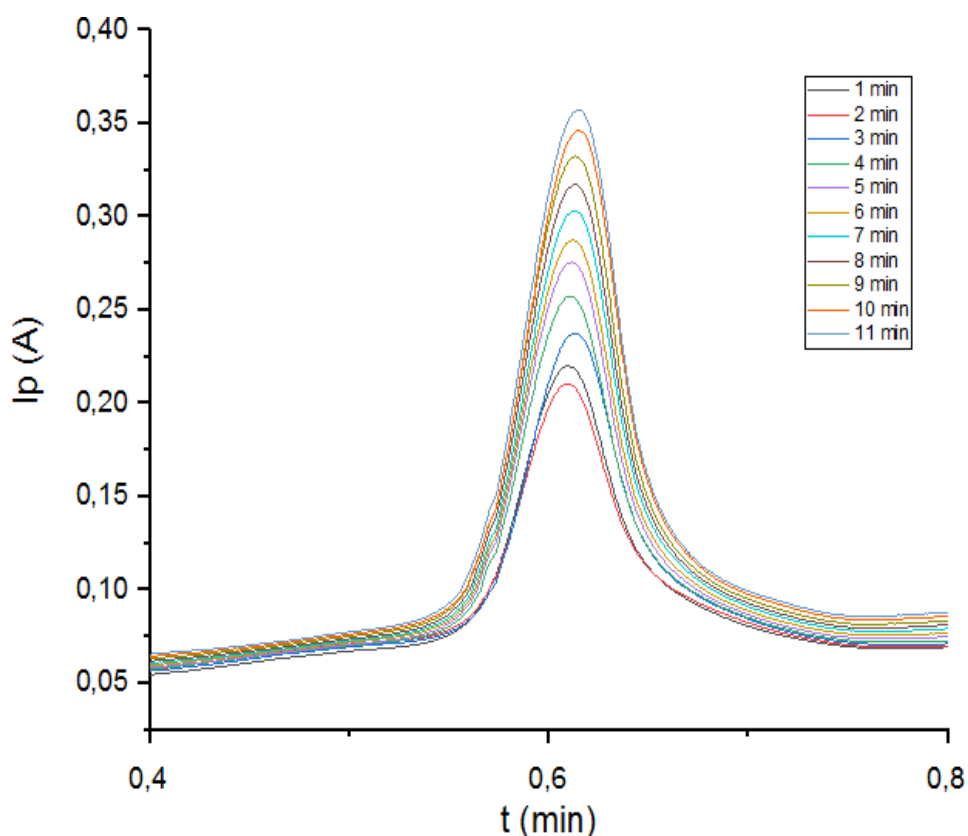


Figure III.8. Voltammogrammes de l'effet du temps préconcentration sur l'intensité du courant de pic d'oxydation de l'AG sur (CGA-MWCNT)-EPC

L'intensité du courant d'oxydation augmente avec le temps d'accumulation et atteint un maximum de 11 minutes. Au-delà de 11 min on remarque une diminution de l'intensité du courant. En effet, le temps optimal indique que l'équilibre d'absorption de l'AG est atteint sur la (CG_A –MWCNT)-EPC. Par conséquent, nous avons ainsi fixé le temps d'accumulation à 11 minutes pour être en mesure d'obtenir une réponse optimale du capteur développé.

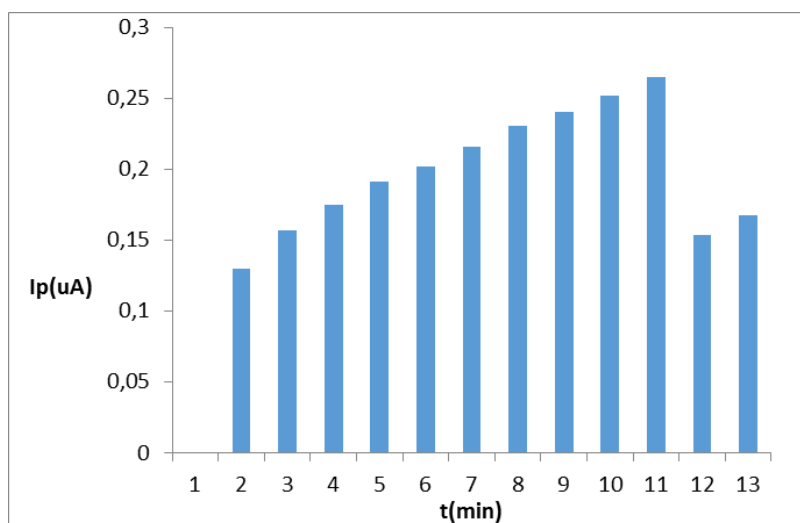


Figure III.9. Histogramme l'effet du temps préconcentration sur l'intensité du courant de pic d'oxydation de l'AG sur (CGA-MWCNT)-EPC

III.2.2.4 Effet de pH

L'influence du pH sur l'oxydation de l'AG à la (CG_A-MWCNT)-EPC a été étudié par voltampérométrie cyclique dans la plage du pH de 0,9 à 6 en opérant dans les conditions optimales ; une solution d'acide sulfurique de 1 M comme électrolyte support contenant $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol /L de l'AG, une gamme de potentiel de 0 à 1,2 V par rapport à Ag/AgCl et une vitesse de balayage de 50 mV S^{-1} . Les voltampérogrammes enregistrés à différents pH (0,9, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6) ont permis de tracer la courbe Ip (A) (**Figure III.10**) et Ep (V) (**Figure III.11**) en fonction de pH

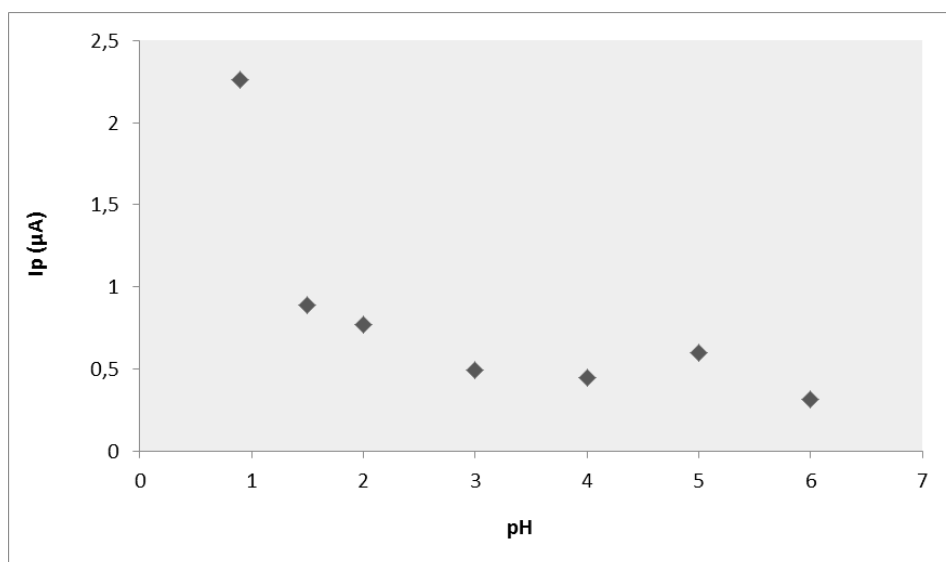


Figure III.10. La variation de l'intensité de courant obtenue pour $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ de l'acide gallique dans une solution aqueuse de H₂SO₄ 1M (PH=0,9)

Comme on peut l'observer sur la (**Figure III.10**), le pH a une influence directe sur l'intensité de signal voltampérométrique de l'AG. L'intensité de courant maximale a été enregistrée à pH= 0,9, qui a été sélectionnée comme valeur optimale pour le reste de l'étude. De plus, en traçant la variation des pics anodiques en fonction du pH (**Figure III.11**)

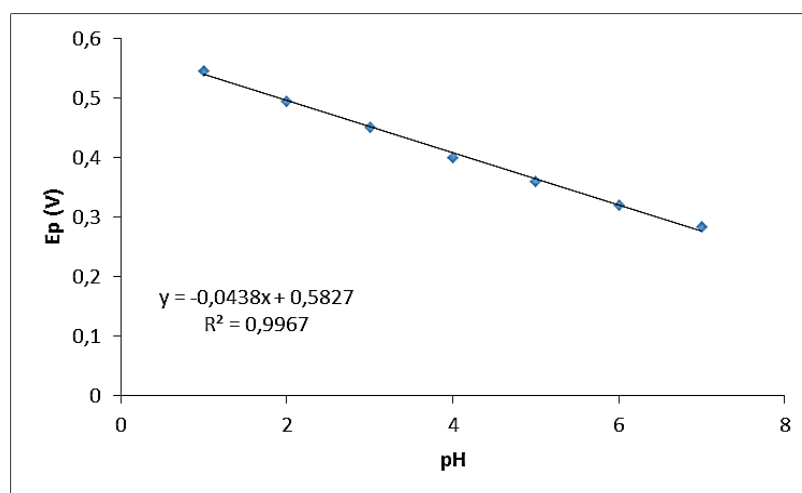


Figure III.11. La variation du potentiel anodique de l'oxydation de l'acide gallique en fonction de *ph* du milieu

Nous avons constaté que les potentiels des pics de l'oxydation de l'AG se déplacent vers des valeurs plus négatives avec l'augmentation du pH du milieu. Cela prouve l'implication de proton dans la réaction d'oxydation d'AG. En effet, le potentiel de pic anodique (E_{pa}), pour l'oxydation de l'AG à la (CGA-MWCNT)-EPC, a montré une relation linéaire en fonction du pH de la solution arquasse d'acide sulfurique d'équation suivante :

$$E_{pa} = 0,044 \text{ pH} + 0,5827 \quad (R^2=0,997) \quad \text{éq.3.2}$$

La valeur de pente est proche de la valeur théorique (0,059) à 25°C (comportement Nernstien) [79]. Selon l'équation de Nernst pour une réaction redox faisant intervenir des protons la pente de E_p (V) = f (pH) est de (m/n) à 25 °C (n est le nombre d'électrons échangé alors que m est le nombre de protons intervenant dans la réaction redox). Il apparait donc que le rapport m/n est égal à 1 et que pour l'oxydation de l'AG il y a participation du même nombre de protons que d'électrons (n=m=)[80]. Cette conclusion est conforme avec le mécanisme réactionnel proposé pour la premier étape de l'électro-oxydation de l'AG à l' (CGA-MWCNT) – EPC comme on peut le voir sur l'équation du schémas III.12 [81].

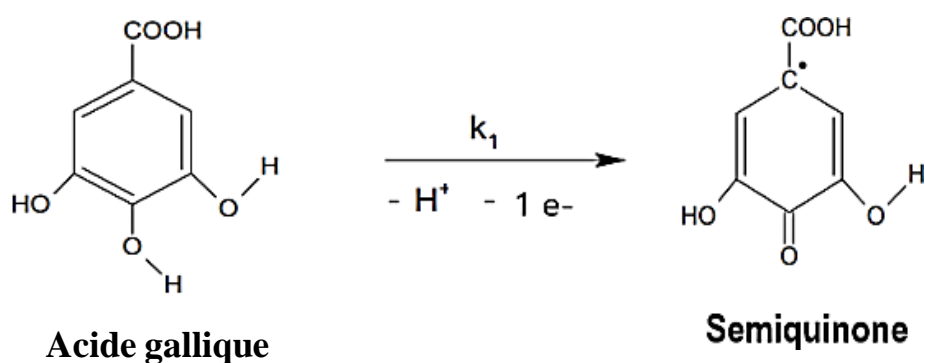


Figure III.12. Réaction de l'électrooxydation de l'AG

III.2.2.5 Comparaison entre la LSV et la CV

Le but de cette étude est de choisir la technique qui donne la réponse la plus optimale et pour cela nous avons testé deux techniques : la voltampérométrie cyclique CV et la voltampérométrie linéaire LSV dans les conditions optimales de solution aqueuse d'acide sulfurique de 1 M (pH= 0,9) comme électrolyte de support, la gamme de potentiel est de 0 à 1,2 V par rapport à Ag /AgCl avec une vitesse de balayage de $50 \text{ m V} \cdot \text{s}^{-1}$ et un temps de préconcentration de 11 min sous agitation de (500 ppm) en présence d'une concentration de $1,0 \cdot 10^{-5}$ de l'AG . Les résultats obtenus (**Figure III.13**) montrent que la voltampérométrie linéaire LSV donne une sensibilité plus élevée par rapport à la voltampérométrie cyclique CV, et pour cela nous avons adopté la technique de voltampérométrie linéaire LSV pour le reste des expériences.

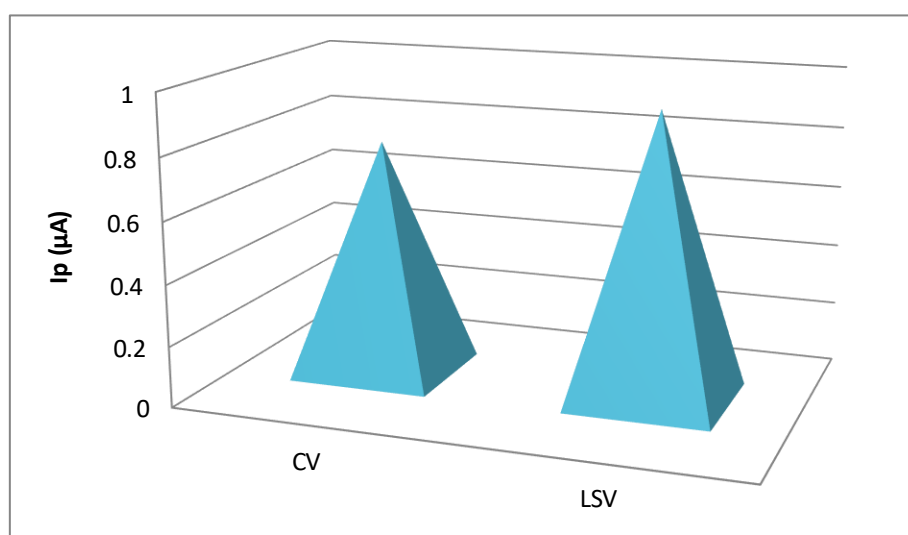


Figure III.13. La Variation de l'intensité de courant obtenue par deux méthodes la voltammétrie cyclique linéaire (LSV) et voltammétrie cyclique (CV)

III.2.3 Validation analytique de la méthode de quantification de l'AG proposée

III.2.3.1 Performances du capteur (CG_A-MWCNT)-EPC

La courbe d'étalonnage a été obtenue dans les conditions optimales une solution aqueuse d'acide sulfurique H₂SO₄ de 1M (pH=0,9) comme électrolyte de support, la gamme de potentiel est de 0 à 1 V par rapport à Ag /AgCl avec une vitesse de balayage de 50 mV /s et un temps de préconcentration de 11 min sous agitation. Des voltampérogrammes enregistrés pour différentes concentration de AG avec la (CG_A-MWCNT)-EPC sont rassemblés. On remarque clairement d'après la (Figure III.14)

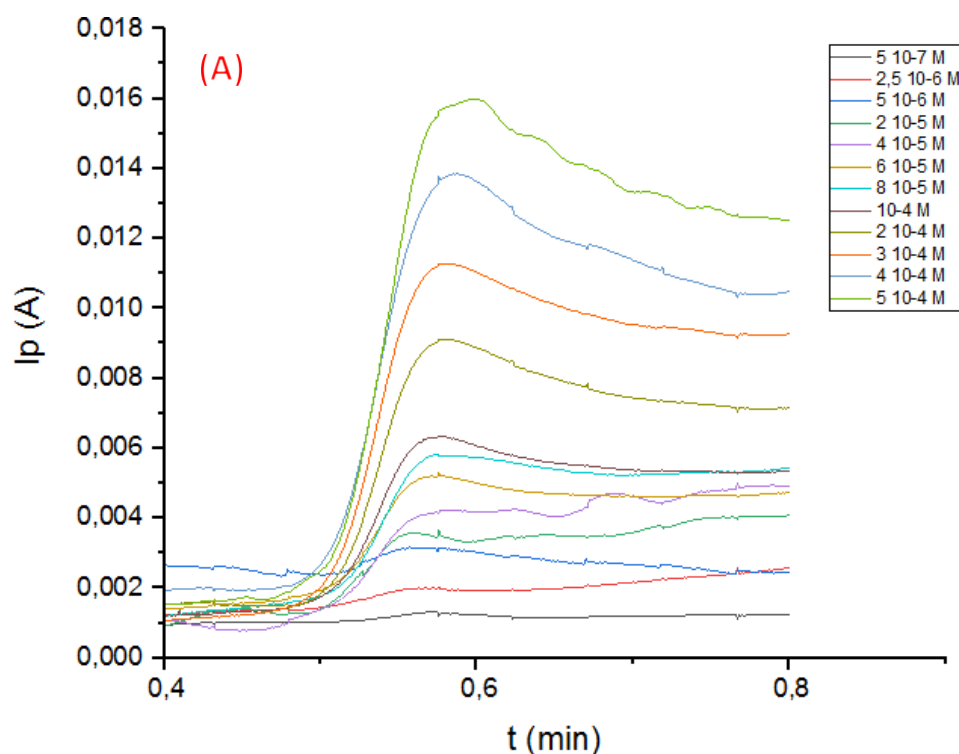


Figure III.14. Voltammogrammes de variation des courants des pics anodiques en fonction de potentiel obtenus à l'électrode (CGA-MWCNT)-EPC avec solution aqueuse de l'acide sulfurique (pH=0,9) pour différentes concentrations d'AG qui varient de 5 à 800 nmol L⁻¹ (v= 50 mV s⁻¹)

l'intensité du pic anodique (oxydation de l'AG) est proportionnelle la concentration de l'isoproturon dans la gamme 5,0 10⁻⁷ – 5,0 10⁻⁴ mol L⁻¹ avec une équation de régression linéaire (Figure III.15) :

$$I_{pa} = 19745,67 x + 0,6107 \quad (R^2 = 0,9984) \quad \text{éq 3.3}$$

La sensibilité a été obtenue à partir de la valeur de la pente de la droite d'étalonnage et elle est de $19745,67 \mu\text{A}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$.

La limite de détection (**LOD**) correspond à la plus faible concentration en AG pour laquelle il y aura un signal détectable (signal/bruit=3).

La limite de quantification (**LOQ**) est la plus faible concentration de l'espèce cible donnant lieu à un signal quantitativement exploitable, c'est la borne minimale de la zone de linéarité de la réponse ampérométrique et en général elle fait 3,3 fois la (LOD). La limite de détection et la limite de quantification ont été estimées en utilisant les équations suivantes [82,83]:

$$LOD = 3S / m \quad \text{éq. 3.4}$$

$$LOQ = 10S / m \quad \text{éq. 3.5}$$

Où : Où S est l'écart type du blanc et m est la pente de la droite d'étalonnage. pour ce capteur la LOD et la LOQ de détection calculées sont respectivement de $1,07 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ et $3,56 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Il est clair que les deux valeurs obtenues permettent d'envisager des mesures en milieu environnemental.

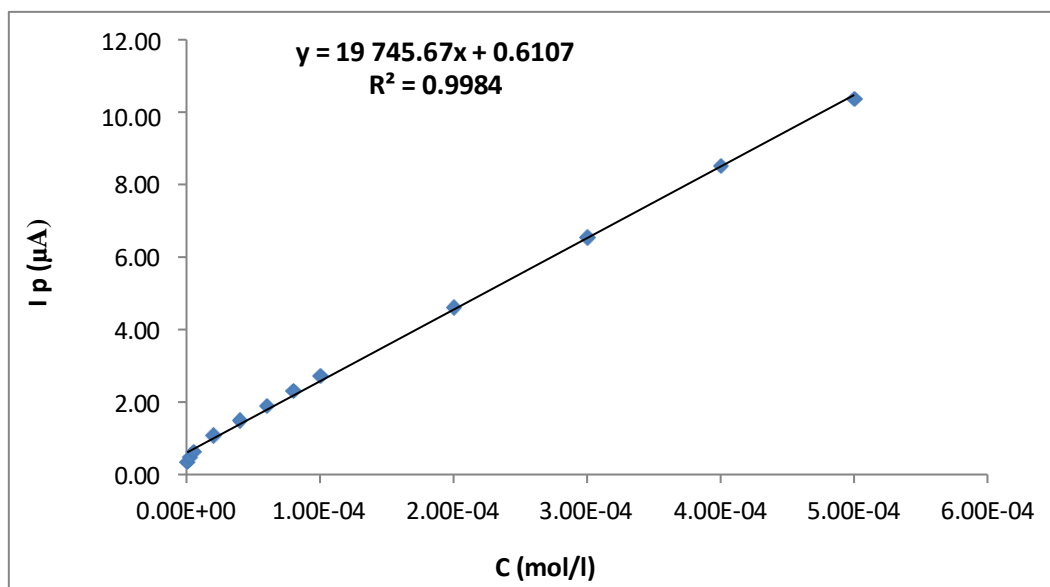


Figure III.15. La courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la concentration de l'AG, obtenus à l'électrode (CGA-MWCNT)-EPC avec solution aqueuse de l'acide sulfurique (pH=0,9) pour différentes concentrations d'AG qui varient de 5 à 800 nmol L⁻¹ (v= 50 mV s⁻¹)

III.2.3.2 Répétabilité et reproductibilité de la méthode proposée

La répétabilité et la reproductibilité de capteur proposé (CG_A-MWCNT)-EPC ont été évaluées en utilisant trois concentrations de l'AG 5.10^{-7} , 5.10^{-6} , 5.10^{-5} mol/L. Les intensités de courants ont été mesurées à partir des voltampérogrammes enregistrés dans les conditions optimales (solution aqueuse 1M (pH=0,9), gamme de potentiel est de 0 à 1V par rapport à Ag/AgCl, une vitesse de balayage de 50 mV /s et un temps de préconcentration de 11 min) en utilisant la même solution standard de l'AG. La précision des deux paramètres a été calculée en fonction du coefficient de variation (**RSD**) sur une gamme d'essais de trois répliques (n= 3) en utilisant la formule de l'équation suivante [84]:

$$\text{RSD (\%)} = (\text{Écart-type} / \text{moyenne}) * 100 \quad \text{éq 3.6}$$

La répétabilité de la (CG_A-MWCNT)-EPC a été évaluée en utilisant l'électrode avec un même remplissage. En revanche la reproductibilité a été étudiée à l'aide de trois électrodes (3 différents remplissages), préparées indépendamment selon la même procédure et dans les mêmes conditions optimales. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau III.1**. Nous avons obtenu pour les différentes concentrations des écarts-types relatifs (RSD) qui n'excédant pas 3,96 % pour la répétabilité et 4,65 % pour la reproductibilité. Ces résultats montrent que l'électrode modifiée (CG_A-MWCNT)-EPC jouir de bonne répétabilité et reproductibilité.

Tableau III.1. Étude de répétabilité et de la reproductibilité de l' (CG_A-MWCNT)- EPC (H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ (pH=0,9)), dans la gamme de concentration de l'AG dans la gamme $5. 10^{-7}$ et $5. 10^{-5}$ mol L⁻¹, $v= 50$ mV s⁻¹ [83].

Concentration de l'AG (mol × L ⁻¹)	Répétabilité d'Ip RSD* (%)	Reproductibilité d'Ip RSD* (%)
$5,0 \times 10^{-7}$	3,96	4,65
$5,0 \times 10^{-6}$	1,63	3,43
$5,0 \times 10^{-5}$	1,27	3,12

* n= (3)

III.2.3.3 Effet des interférences

L'influence de diverses substances en tant que composés susceptibles d'interférer potentiellement avec la détermination de l'AG dans l'eau a été étudiée dans les conditions optimales (solution aqueuse d'acide sulfurique de 1 M (pH = 0,9), gamme de potentiel de 0 à 1 V (Ag /AgCl), vitesse de balayage de 50 m V/s et un temps de préconcentration de 11 min) des mesures de voltampérométrie ont été effectuées avec des solutions contenant 5.10^{-5} mol/L de AG en présence des ajouts de 5.10^{-5} mol/L de Diclofenac, acide caféique, glyphosate, H_2SO_4 , KCl, éthanol, bis phénol A, acide urique, hydroquinone, acide ascorbique. La (Figure III.16) représente les intensités des pics obtenus par l'exploitation des voltampérogrammes enregistrés avec la (CG_A-MWCNT)-EPC en absence et en présence des composés testés. Pour la majorité des composés aucune variation n'a été enregistrée pour les autres composés (acide caféique, hydroquinone, acide urique, acide ascorbique) nous avons observé que de légère variation de moins de 5 % de l'intensité de courant initial. En revanche, pour le glyphosate et le bis phénol A nous avons obtenu des variations de l'intensité de courant initial respectivement de l'ordre de 14,30% et 16,15%. Globalement, ces résultats ont révélé que la (CG_A-MWCNT)-EPC est sélective vis-à-vis de mélange d'interférents chimiques organique et inorganique.

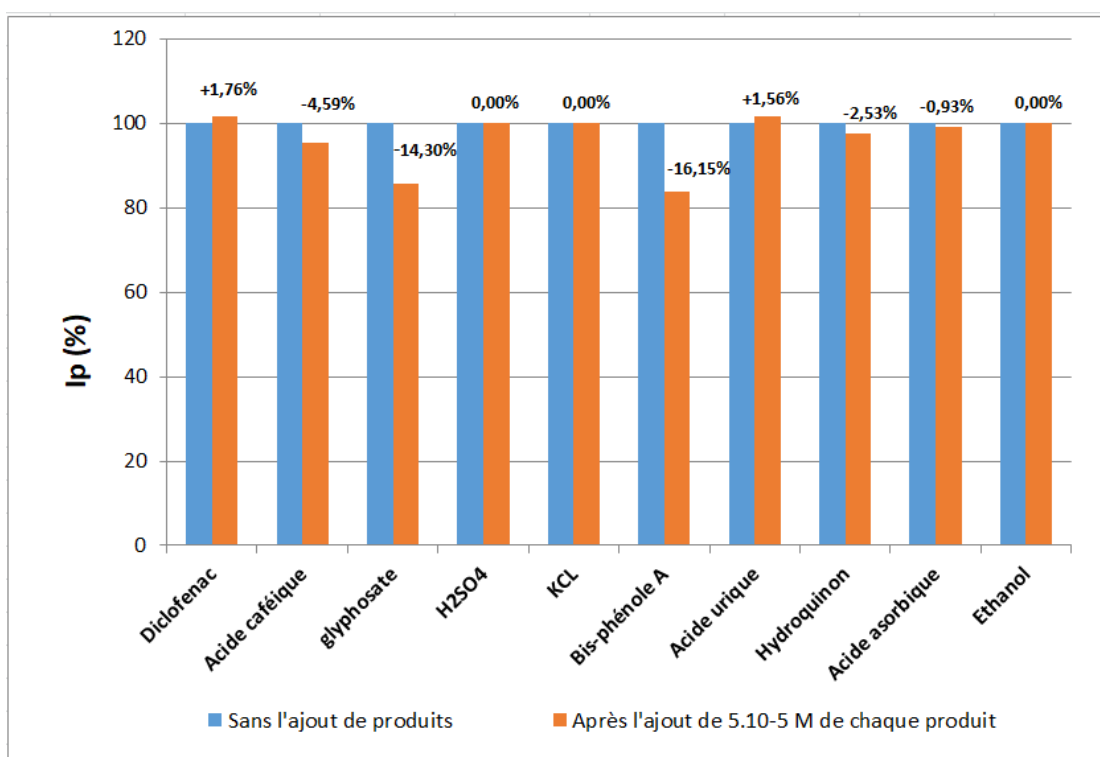


Figure III.16. Histogramme l'influence des composés interférents sur le courant de pic d'oxydation de l'AG

III.2.3.4 Comparaison avec les travaux ultérieurs

Le **Tableau III.2** ci-dessous répertorie les différents résultats les plus récents portant sur la détection de l'AG. Il permet de comparer les performances du capteur présenté dans ce travail avec ceux issus de la littérature selon différents critères tels que ; la composition de la matrice d'électrode qui nous permet de faire une estimation sur le cout du capteur développé, la gamme de linéarité et la limite de détection qui sont deux critères importants qui nous renseignent sur d'éventuelles applications dans les milieux environnementaux. D'après ce qui a été porté dans la littérature, le capteur présenté dans cette étude se place très bien parmi ceux présents dans la littérature, les données comparatives suggéraient la supériorité du capteur actuel sur la plupart des méthodes précédemment rapportées, en particulier pour la limite de détection très basse et la très large gamme de linéarité. Cette particularité est probablement due à l'étape d'accumulation de l'analyte à la surface de notre électrode en milieu acide (pH= 0,9). Les données comparatives révèlent ainsi que le capteur proposé pourrait être une bonne méthode d'analyse alternative pour la détermination de traces de l'AG.

Tableau III.2. Comparaison de différents capteurs pour la détection de l'AG

Electrode	Gamme de linéarité (mol L ⁻¹)	Limite de détection (mol L ⁻¹)	Réf
CP/MWCNTs/TiO ₂	$8,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-7}$	[84]
Bi-MWCNT/MCPE	$1,0 \times 10^{-6} - 100,0 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-7}$	[85]
ZrO ₂ -ChCl-AuNPs/CPE	$0,22 \times 10^{-6} - 55 \times 10^{-6}$ $0,12 \times 10^{-6} - 55 \times 10^{-6}$	15×10^{-9}	[86]
CoO-NPs-CPE	$1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-6}$	$1,52 \times 10^{-7}$	[80]
ZrO ₂ /CPE	$1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-7}$	[87]
GMCPE	$1,0 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-8}$	[88]
nano-ZnO/CPE	$1,0 \times 10^{-6} - 5,0 \times 10^{-5}$	$1,86 \times 10^{-7}$	[89]
CSs/AC-CNTs	0,0 - 0.00536	$6,43 \times 10^{-6}$	[90]
(CG _A -MWCNT)-EPC	$5,0 \times 10^{-7} - 5,0 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-9}$	Ce travail

zirconia nanoparticles (ZrO₂NPs), Choline chloride (ChCl) and gold nanoparticles (AuNPs) to construct ZrO₂-ChCl-AuNPs/CPE, Cobalt oxide nanoparticles modified carbon paste electrode (CoO-NPs-CPE) ; glycine modified carbon paste electrode (GMCPE) ; Carbon spheres/activated carbon-carbon nanotubes (CSs/AC-CNTs).

III.3 Conclusion

En résumé, un nouveau capteur (CG_A-MWCT)-EPC a été conçu avec succès pour la détermination d'AG. En effet dans des conditions optimales (une solution aqueuse H₂SO₄ 1,0 M (pH= 0,9), une gamme de potentiel de 0 à 1 V par rapport à Ag/AgCl, une vitesse de balayage de 50 mV /s et un temps de préconcentration de 11 min sous agitation). La méthode CV a été utilisée afin d'évaluer l'influence de la composition de la pâte constituant l'électrode, la vitesse de variation du potentiel et de la concentration de l'AG sur la cinétique de cette réaction. Les voltampérogrammes obtenus montrent un pic d'oxydation de l'AG sur (CG_A-MWCNT)-CPE qui apparaît à 0,58 V/ Ag / AgCl. La variation de la vitesse de balayage montre que cette oxydation est rapide et contrôlée par l'adsorption. Ce capteur se caractérise par une très large plage de concentration qui varie de $5,0 \times 10^{-7}$ à $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L, une bonne sensibilité 19745,67 $\mu\text{A}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$ et une faible limite de détection $1,07 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ permise grâce à l'adsorption d'AG sur cette pâte de carbone nanostructurée. De plus, ce capteur présente une bonne répétabilité et reproductibilité, une facilité de préparation, une portabilité facile et un faible coût.

Conclusion

Conclusion

Le but ultime de cette recherche consiste à concevoir un capteur électrochimique sensible et sélectif pour la détection d'un produit phénolique. Ils s'inscrivent dans un contexte plus général de la recherche de solutions permettant la surveillance sur site de la qualité de l'eau. Les objectifs dans ce domaine sont de réduire à la fois les seuils de détection, les coûts de fabrication, la taille, mais aussi d'augmenter la sensibilité et la sélectivité des dispositifs utilisés. Pour cela, l'électrode à pâte de carbone a été modifiée et nanostructurée par des nanomatériaux, puis mise à contribution pour la réalisation d'un capteur conçu pour la détection de l'acide gallique (AG). En effet, le choix de cette analyte repose sur sa grande utilisation, ses effets toxiques sur la santé humaine et animale et de sa persistance dans l'environnement.

Les mesures électrochimiques ont été faites par la voltammétrie cyclique (CV) et la voltammétrie linéaire (LSV). Nous avons examiné pour chaque capteur l'influence des facteurs suivants sur la sensibilité, la répétabilité et la reproductibilité de la méthode :

- ✓ En ce qui concerne la formation de la surface sensible de l'électrode, il a été constaté que l'intensité des pics dépend fortement de la composition de la pâte utilisée et du maintien des mêmes conditions opératoires. La combinaison des MWCNT avec le CG_A a permis d'obtenir des pics d'oxydation avec des courants améliorés par rapport à la pâte de carbone graphite nu (CG)-CP et à la pâte de carbone graphite activé seul (CG_A)-CP. Ainsi la nanostructuration évite le compactage des feuillets de graphite permettant ainsi une accessibilité à une surface plus importante pour les micropolluants étudiés.
- ✓ Pour la vitesse de balayage de potentiel, elle était réalisée par CV, les résultats obtenus par le capteur sélectionné (CG_A-MWCNT)-CPE montrent que les courants de pointe d'oxydation obtenus augmentent linéairement avec la vitesse de balayage, ce qui indique clairement que les réactions électrochimiques de l'AG à la surface du capteur sont principalement contrôlées par l'adsorption. Nous avons également expliqué que l'oxydation électrochimique de l'AG agit à la surface de l'électrode par adsorption de l'analyte. Donc, il est nécessaire d'effectuer une préconcentration sous agitation magnétique. Le temps de préconcentration permet d'atteindre un équilibre d'adsorption à 11 minutes, ce qui indique une cinétique d'adsorption rapide. Par

- ✓ ailleurs, l'agitation permet également la régénération des sites. Ainsi, la possibilité de réutiliser le même capteur pour une nouvelle analyse.
- ✓ Pour le pH du milieu, plusieurs pH ont été testés dans la gamme 0,9 - 6. Pour l'AG, le milieu idéal a été obtenu à pH=0,9 (milieu acide qui favorise l'adsorption de l'AG).

Le protocole opératoire appliqué dans ce travail a conduit à la mise au point d'un capteur performant. Ce capteur proposé présente des limites pour la détection des très faibles de l'ordre de $1,07 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, une très large gamme linéaire des concentrations qui varie de $5,0 \times 10^{-7}$ à $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, une bonne sensibilité de l'ordre de $19745,67 \mu\text{A}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$, une bonne répétabilité et reproductibilité (globalement inférieure à 5%), facilité de préparation et un faible coût en raison de la petite taille de l'électrode qui permet l'utilisation des quantités faibles de matériau nécessaire pour produire la matrice d'électrode. Ce projet présente donc un intérêt réel pour la réalisation d'un capteur capable de quantifier ces toxines dans des échantillons d'intérêts.

Comme perspectives, ce travail vise à ouvrir des horizons futurs dans l'utilisation des nanoparticules, y compris les nanotubes de carbone dans des capteurs électrochimiques pour détecter les polluants émergents présents dans divers compartiments d'eau et les appliquer directement dans le domaine pratique pour réduire les risques potentiels de la pollution des milieux aquatiques. De plus, afin de faire l'objet d'une validation de la méthode proposée, il serait intéressant d'appliquer l' (CG_A-MWCNT)-CPE pour la détermination électrochimique de l'AG dans des échantillons réels (eau de rivière, eau de robinet,...).

Références

- [1] G. F. Dumont, « Population mondiale : le chiffre de huit milliards face à quatre vérités et à une pluie d'incertitudes », *Population & Avenir*, vol. 761, p. 3-3, 2023.
- [2] S. Zibouche, « Les composés phénoliques : origine, toxicité et voies d'élimination », 2015.
- [3] Y. Tang, M. Yin, W. Yang, H. Li, Y. Zhong, L. Mo, Y. Liang, X. Ma, X. Sun, « Emerging pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate and risk assessment », *Wiley online library*, vol. 91, P. 984-991, 2019.
- [4] L. C. Vasilachi, D. M. Asimnicesei, D. L. Fertu, M. Gavrilescu, « Occurrence and Fate of Emerging Pollutants in Water Environment and Option for Their Removal », vol. 13, p. 181, 2021.
- [5] W. Nabgan, A. A. Jalil, I. Muammad, M. W. Ali, A. Kumer, L. Parachuram, « A State of the art overview of carbon-based composites applications for detecting and eliminating pharmaceuticals containing Wastewater », vol. 288, p. 132535, 2022.
- [6] J. Wang, « Real-Time Electrochemical Monitoring: Toward Green Analytical Chemistry » *Acc. Chem. Res*, vol. 35, p. 811-816, 2002.
- [7] V. M. Mboula, Thèse de doctorat, « Devenir des polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire », Université Nantes, p. 40, 2012.
- [8] A. Ghanem, Thèse de doctorat, « Élaboration de capteurs électrochimiques pour la détection des polluants émergents en phase aqueuse », Université Lyon, p. 47, 2022.
- [9] K. Rebai, Mémoire de master, « Les polluants émergents : les techniques nouvelles de dépollution », Ecole National Polytechnique, p. 12, 2016.
- [10] M. A. Marcoux, M. Matias, F. Olivier, « Substances Emergentes, polluants émergentes dans les déchets : analyse et prospective », *Etude menée pour le compte de record par ecogeos*, p. 16-17, 2012.
- [11] D. Z. soumia, mémoire de master, « étude de là l'Activité biologiques des extraites des fruits de zizyphus Lotus », Université Al hadj-Lakhdar Batna, 2009.
- [12] B. motamed, H. texier, « Sources et caractéristiques des composés phénoliques dans l'estuaire de la Seine », *Oceanologica acta*, vol. 23, p. 167-174, 2000.

- [13] A. Radjah, Thèse de doctorat, « Valorisation et identification phytochimique des principes actifs de quelques plantes médicinales de la région de Biskra », Université Mohamed- Kheider Biskra, p. 10, 2020.
- [14] A. Fleuriet, CH. Uhel, F. Dédaldéchamp, « Les composés phénoliques et la qualité des produits d'origine végétale consommés par l'homme », *Acta Botanica Gallica*, vol. 143, p. 493-500, 2013.
- [15] W. Duan, F. Meng, H. Cui, Y. Lin, G. Wang, J. Wu, « Ecotoxicity of phenol and cresols to aquatic organisms: A review », *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 157, p. 441-456, 2018.
- [16] K. K. selvaraj, G. Shanmugam, S. Sampath, D. G. joakim Larsson, B. R. Ramaswamy, « GC-MS detemination of bisphenol A and alkylphenolethoxlates in river water from India their ecotoxicological risk assessment », *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 99, p. 13-20, 2014.
- [17] R. L. Ramos, V. R. Moreira, Y. A. R. Lebon, A. V. Santos, LV. Santos, M. C. S, Amral « Phenolic compounds seasonal occurrence and risk assessment in surface and treated waters in minas Gerais-Brazil », *Environmental Pollution*, vol. 268, p. 115782, 2021.
- [18] M. M. Rodriguez–Delgado, S. Giban, A. Nava, J. M. Rodriguez–Delgado, G. D. Assad, S. O. Martinez-Chapa, D. Barcelo, R. Parra, « Laccase–based biosensors for detection of phenolic compounds », *Trac Trend in Analytical Chemistry*, vol. 74, p. 21-45, 2015.
- [19] J. Wang Q. Chen, « Remote electrochemical biosensor for field monitoring of phenolic compounds », *Anal. Chim. Acta*, vol. 312, p. 39-44, 1995.
- [20] N. Y. Tilgil, « Based Biosensor System for Fast and Sensitive Phenolic Compounds Detection », *Kocaeli Journal of Science and Engineering*, vol. 5, p. 13-21,
- [21] J. Zhang, J. Lei, Z. Chu, W. Jin, « Nanomaterial-based electrochemical enzymatic biosensors for recognizing phenolic compounds in aqueous effluents », *Environmental Reserch*, vol. 214, p. 113858, 2022.
- [22] H. Wang, SH. jiang, J. pan, J. lin, J. wang, M. li, A. xie, SH. luo, « Nanomaterials-based electrochemical sensors for the detection of natural antioxidants in food and biological samples: research progress. » *Microchimica Acta*, vol. 189, p. 318, 2022.

- [23] H. Hibbi, Y. Ouled Mohammed, Mémoire de master, « Synthèses des dérivés des acides carboxyliques—acide acétique et gallique, et détermination de leurs activités antibactériennes », p. 17-18, Université D'Adrar, 2016.
- [24] A. GH, F. M. M, Mémoire de magister, « Essai de Synthèse d'un Conjugué Acide Gallique-Inuline et Etude in vitro de Leurs Activités Anti-Oxydante et Prébiotique », Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2014.
- [25] I. Benchouieb, Thèse de Doctorat « Etude in vivo des toxicités hépato-pulmonaires induites par le benzo(a)pyréne : modulation par l'acide gallique et association avec l'expression des galantines 3 et 8 », Université de Jijel, p. 37, 2020.
- [26] K. Rajalakshmi, H. Devaraj, S. Niranjali Devaraj, « Assessment of the no-observed-adverse-effect level (NOAEL) of Gallic acid in mice », Food and Chemical Toxicology, vol. 39, P. 919-922, 2001.
- [27] A. cernat, M. tertis, R. sanduescu, F. Bedioui, A. cristea, C. Cristea, « Electrochemical sensors based on carbon nanomaterial for acetaminophen detection: A review », Analytica Chimica, vol. 886, p. 16-28, 2015.
- [28] Jörg. Polte, T. T. Ahner, F. Delissen, S. Sokolov, F. Emmerling, A. F. Thünemann R. Kraehnert, « Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS Evaluation », J. Am. Chem. Soc , vol. 132, p. 1296-1301, 2010.
- [29] J. R. Stetter J. Li, « Amperometric Gas SensorsA Review », Chem. Rev, vol. 108, p. 352-366, 2008.
- [30] A. A. Ensafi, S. Karbalaeei, E. Heydari-Bafrooei, et B. Rezaei, « Biosensing of naringin in marketed fruits and juices based on its interaction with DNA », J. Iran. Chem. Soc, vol. 13, p. 19-27, 2016.
- [31] C. M. A. Brett, « Electrochemical sensors for environmental monitoring, Strategy and examples », Pure Appl. Chem., vol. 73, p. 1969-1977, 2001.
- [32] J. Hu, Z. Zhang, « Application of Electrochemical Sensors Based on carbon Nanomaterials for Detection of Flavonoids », Nanomaterials, vol. 10, 2020.
- [33] C. Zhang, X. DU, « Electrochemical sensors Based on carbon Nanomaterial Used in diagnosing Metabolic Disease », Frontiers in Chemistry, vol. 8, p. 651, 2020.

- [34] S. Tajik, H. Beitollahi, F. Garkani. Najad, M. Safaei, K. Zhang, O. Vanle, R. S. Varma, H. Jang, M. Shokouhimehr, « Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes », RSC Advances, vol. 10, p. 21561-21581, 2020.
- [35] C. A. Grimes, E. C. Dickey, M. V. Pishko, « Encyclopedia of Sensors », University Park, US, vol. 10, p. 2005.
- [36] K. E. Heusler, « R. N. Adams: Electrochemistry at Solid Electrodes. Erschienen in der Buchreihe, Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry” Marcel Dekker Inc., New York 1969. 402 Seiten.Preis: \$ 18.75 », BerichteBunsenges. Für Phys. Chem., vol. 73, p. 1098-1098, 1969.
- [37] R. N. Adams, « Carbon Paste Electrodes », Anal. Chem, vol. 30, p. 1576-1576, 1958.
- [38] A. Walcarius, P. Mariaulle, L. Lamberts, « Zeolite-modified solid carbon paste electrodes », Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 7, p. 671–677, 2003.
- [39] S. Tajik, H. Beitollahi, F. Garkani, Najad, M. Safaei, K. Zhang, O. Vanle, R. S. Varma, H. Jang, M. Shokouhimehr, « Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes », RSC Advances ,vol. 10, p. 21561-21581, 2020.
- [40] Madhusudhana, G. Manasa, A. K. Bhakta, Z. Mekhalif, R. J. Mascarenhas, « Bismuth-nanoparticles decorated multi-wall-carbon-nanotubes cast-coated on carbon paste electrode; an electrochemical sensor for sensitive determination of Gallic Acid at neutral pH », Mater. Sci. Energy Technol, vol. 3, p. 174-182, 2020.
- [41] W, Boumya, N. Taoufik, M. Achak, N. Barka, « Chemically modified carbon-based electrodes for the determination of paracetamol in drugs and biological samples », Journal of Pharmaceutical analysis, vol. 11, p. 138-154, 2021.
- [42] L. Gorton, « Carbon paste electrodes modified with enzymes, tissues, and cells », Electroanalysis, vol. 7, p. 23-45, 1995.
- [43] C. Toumy, « Plenty of room, plenty of history », Nature Nanotechnology, vol. 4, P. 783-784, 2009.
- [44] I. M. Isa, S. N. M. Sharif, N. Hashim, S. A. Ghani, « Amperometric determination of nanomolar mercury (II) by layered double nanocomposite of zinc/aluminium hydroxide-3 (4-methoxyphenyl) propionate modified single-walled carbon nanotube paste electrode », Ionics, vol. 21, p. 2949-2958, 2015.

- [45] X. Wen (David) Lou, L. A. Archer, Z. yang, « Hollow micro-/Nanosturctures: synthesis and applications », *Advanced Materials*, vol. 20, p. 3987-4019, 2008.
- [46] Y. Qiao, CH. Ming Li, « Nanostructured catalysts in fuel cells », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, p. 4027-4036, 2011.
- [47] N. P. Shetti, S. D. Bukkitgar, K. R. Reddy, Ch. V. Reddy, T. M. Aminabhavi, « Nanostructured titanium oxide hybrids-based electrochemical biosensors for healthcare applications », *Colloids Surf. Biointerfaces*, vol. 178, p. 385-394, 2019.
- [48] D. L. Schmidt, « Nanotechnology and Education », *Women in Nanotechnology: Contributions from the Atomic Level and up*, vol. 1, p. 29-41, 2020.
- [49] K. H.W, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl R. E. C. Smalley, « buckminsterfullerene », *Nature*, vol. 318, p. 162-3, 1985.
- [50] J. C. Anike, J. L. Abot, « Sensors based on CNT yarns », *Carbon Nanotube Fibers and Yarns*, p. 213-241, 2020.
- [51] H. QI, J. Liu, J. Pionteck, P. Potschke, E. Mader, « Carbon nanotube-cellulose composite aerogels for vateur sensing », *Sensors Actuators B: chemical*, vol. 213, p. 20-26, 2015.
- [52] G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, « Physical Properties of Carbon Nanotubes », *World Scientific*, 1998.
- [53] C. Uzunpinar, M. A. Mosiewicki, M. L. Auad, « Effect of SWCNTs Dispersion on epoxy nanocomposite properties », *Polymer composites*, vol. 33, p. 582-588, 2012.
- [54] R. Andrews, M. C. Weisenberger, « Carbon nanotube polymer composites », *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*, vol. 8, p. 31-37, 2004.
- [55] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, « Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes », *Nature*, vol. 381, p. 6584, 1996.
- [56] M. Amare, S. Abicho, S. Admassie, « Determiration of Fenitrothion in Water Using a Voltammetric Sensor Based on a Polymer-Modified Glassy Carbon Electrode », *J. AOAC Int*, vol. 97, p. 580-585, 2014.
- [57] J. P. Lu, « Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes », *Physical Reviews Letters*, vol. 79, p. 1297-1300, 1997.

- [58] M. J O'Connell, « Carbon Nanotubes : Properties and Applications », CRC Press, 2018.
- [59] R. Khalil, Thèse de doctorat, « Electrodepot de ZnO en milieux liquides ioniques : Etudes physico-chimiques des différentes étapes », Université Sorbonne, p. 50, 2018.
- [60] F. Tennah, Thèse de doctorat, « Conception d'une nouvelle électrode modifiée à base de composite graphite-mangnite en vue de la détection des métaux Lourdes & l'état de traces plomb et cardium », Université Ferhat Abbas-Sétif, p. 22, 2018.
- [61] Y. Ben-Osman, Thèse de doctorat, « Traitement électrochimiques des eaux usées charge en polluants émergents utilisant des anodes innovantes à coute maîtrisé », Université Haute ALSACE, p. 51, 2022.
- [62] F. Marke, A. Neudeck, A. M.bond, « cyclic voltammetry », *Electroanalytical Methods*, p. 57-106, 2010.
- [63] N. Elgrish, K. J. Rountree, B. D. Mccarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. Dempsey, « A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry », *Journal of Chemical Education*, vol. 95, p. 197-206, 2018.
- [64] M. Bogdan, D. Brugger, W. Rosenstiel, B. Speiser, « Estimation of diffusion coefficients from voltammetric signals by support vector and gaussian process regression », *Journal Cheminformatics*, vol. 6, p. 1-13, 2014.
- [65] W. Vielstich, « Cyclic voltammetry », *Handbook of Fuel Cells*, 2010.
- [66] M. Azad, Abdullah. Avin, « Scanning electrons microscopy (SEM): A review », *Proceedings of The 2018 International Conference On Hydraulics And Pneumatics-HERVEX Bâile*, P. 7-9, 2018.
- [67] F. Scholz, « Voltammetric techniques of analysis: the essentials », *ChemTexts*, vol. 1, p. 17, 2015.
- [68] S. Swapp, « Scanning Electron Microscopy (SEM) », *University of Wyoming*, p. 14, 2017.
- [69] C. Boubekri, Thèse de doctorat, « Etude de l'Activité antioxydant des polyphénols extraits de solanum melongena par des techniques électrochimiques », Université Mohamed Khider–Biskra, p. 95, 2014.
- [70] N. SaiGhi, DJ. Aoubid, Mémoire de master, « Elaboration et Caractérisation de Contre-électrodes flexibles à base de PProDOT et PEDOT pour les cellules Plaire à Colorant », École National Polytechnique, p. 51, 2020.

- [71] A. Bougherra, L. Arada, Mémoire de master, « Etude d'une Electrode modifiée pour la Détection d'un acide aminé » Université Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel, p. 30, 2020.
- [72] B. Belhamdi, Z. Merzougui, H.Laksaci, M.Trari, « The removal and adsorption Mechanisms of free amino acid l-tryptophan from aqueous solution by biomass-based Activated carbon by H₃PO₄ activation: Regeneration study », *Physics and Chemistry of The Earth, Parts A/B/C*, vol. 114, p. 102791, 2019.
- [73] Z-bo. Zhang X. Yang Liu, Da-Wei Li, T. T. Gao, Y. Lei, B. Gui wu, J. Zhao, Y. K. Wang, W. Ling, « Effects of the ultrasound-assisted H₃PO₄ impregnation of sawdust on The properties of activated carbons produced from it », *Carbon*, vol. 144, p. 841, 2019.
- [74] T. S. Sunil Kumar Naik, M. M. Mwaurah, B. E. Kumara Swamy, « Fabrication of poly (sudan III) modified carbon paste electrode sensor for dopamine: A voltammetric study », *J. Electroanal. Chem*, vol. 834, p. 71-78, 2019.
- [75] Madhusudhana, G. Manasa, A. K.Bhakta, Z. Mekhalif, R. J .Mascarenhas, « Bismuth-nanoparticles decorated multi-wall-carbon-nanotubes cast-coated on carbon paste electrode; an electrochemical sensor for sensitive determination of Gallic Acid at neutral pH », *Mater. Sci. Energy Technol*, vol. 3, p. 174-182, 2020.
- [76] F. Stan, R. Tlili, C. Feteceau, « Direct Current method with reversal polarity for electrical conductivity measurement of TPU/MWCNT composites », *Measurement*, vol. 136, p. 345-355, 2019.
- [77] C. slim, N. Tilili C. Richard, S. Griveau, F. Bedioui, « Amperometric detection of diclofenac at a nano-structured multi-wall carbon nanotubes sensing films », *Inorg. Chem. Commun*, vol. 107, p. 107454, 2019.
- [78] M. Shalauddin, S. Akhter, S. Bagheri, M. S. AbdKarim, N. Adib Kadri, W. J. Basirum, « Immobilized copper ions on MWCNTS-Chitosan thin film: Enhanced amperometric sensor for electrochemical determination of diclofenac sodium in aqueous solution », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, p. 19951-19960, 2017.
- [79] M. Shalauddin, S. Akhter, W. J. Basirun, S. Bagheri, N. S. Anuar, Mohd. R. Johan, « Hybridnanocellulose/f-MWCNTs nanocomposite for the electrochemical sensing of diclofenac sodium in pharmaceutical drugs and biological fluids », *Electrochimica Acta*, vol. 304, p. 323-333, 2019.

- [80] C. O. Chikere, N. H. Faisal, P. Kong Thoo-Lin, C. Fernandez, « Interaction between Amorphous Zirconia Nanoparticles and Graphite: Electrochemical Applications for Gallic Acid Sensing Using Carbon Paste Electrodes in Wine », *Nanomaterial*, vol. 10, p. 537, 2020.
- [81] M. M. Charithraet J. G. Manjunatha, « Poly (l-Proline) modified carbon paste electrode as the voltammetric sensor for the detection of Estriol and its simultaneous determination with Folic and Ascorbic acid », *Mater. Sci. Energy Technol*, vol. 2, p. 365-371, 2019.
- [82] P. Pulido-Tofiño, J. M. Barrero-Moreno, M. C. Pérez-Conde, « Analysis of isoproturon at trace level by solid phase competitive fluoroimmunosensing after enrichment in a sol-gel immunosorbent », *Anal. Chim. Acta*, vol. 562, p. 122–127, 2006.
- [83] S. Amra, Thèse de doctorat, « Conception et optimisation de capteurs ampérométriques pour la détection de composés organiques ou minéraux », Université de Bejaia, p. 164, 2021.
- [84] J. Tashkhourianet, S. F. Nami-Ana, « A sensitive electrochemical sensor for determination of gallic acid based on SiO₂ nanoparticle modified carbon paste electrode », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 52, p. 103-110, 2015.
- [85] Madhusudhana, G. Manasa, A. K. Bhakta, Z. Mekhalif, R. J. Mascarenhas, « Bismuth-nanoparticles decorated multi-wall-carbon-nanotubes cast-coated on carbon paste electrode; an electrochemical sensor for sensitive determination of Gallic Acid at neutral pH », *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 3, p. 174-182, 2020.
- [86] S. A. Shahmirifard, M. Ghaedi, Z. Razmi, S.Hajati, « A simple ultrasensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of gallic acid and uric acid in human urine and fruit juices based on zirconia-choline chloride-gold nanoparticles-modified carbon paste electrode », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 114, p. 33-36, 2018.
- [87] Chrys. O. Chikere, E. Hobben, N. H. Faisal, P. Kong-Thoo-Lin, C. Fernandez, « Electroanalytical determination of gallic acid in red and white wine samples using cobalt oxide nanoparticles-modified carbon-paste electrodes », *Microchemical journal*, vol. 160, p. 105668, 2021.
- [88] M. Sisay, A. Kassa, A. Tesfaye, « Highly selective square wave voltammetric determination of gallic acid in groundnut and tea samples using glycine (2-aminoethanoic acid) modified carbon paste electrode », *Sensors International*, vol. 4, p. 100227, 2023.

- [89] C. Chikere, N. H. Faisal, P. K. T. Lin, C. Fernandez, « Zinc oxide nanoparticles modified-carbon paste electrode used for the electrochemical determination of Gallic acid », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1310, p. 012008, 2019.
- [90] A. Terbouche al, « A novel hybrid carbon materials-modified electrochemical sensor used for detection of gallic acid », *Measurement*, vol. 187, p. 110369, 2022.
- [91] R. Yoann, Thèse de doctorat, « Croissance et physique de structures photovoltaïques CuInSe_2 », université Montpellier, p. 83, 2014.

Résumé

Afin de faire face aux divers obstacles et problèmes qui menacent l'environnement, en particulier les systèmes aquatiques qui sont considérés comme une ressource importante, très sensible est menacée par ces polluants, en particulier ceux émergents tels que les produits phénoliques, qui sont des polluants très infimes et de petite taille caractérisés par leur faible concentration, leurs effets dangereux et leur forte toxicité sur la santé des organismes vivants, y en particulier la santé de l'homme. Il est donc nécessaire de concevoir des méthodes analytiques efficaces et sensibles capables de détecter leurs présences dans l'environnement. C'est pourquoi des méthodes analytiques électrochimiques respectueuses de l'environnement se développent récemment. Elle utilise des capteurs qui se caractérisent par leurs simplicités et leur faible coût afin de détecter et d'évaluer directement la quantité des produits phénoliques, dont l'acide gallique (AG). Donc, à travers cette étude, nous contribuons à l'amélioration d'un capteur électrochimique en modifiant ses composants. L'électrode est remplie d'une pâte constituée de carbone graphite activé (CGA) mélangé à des nanotubes de carbone à multi parois (MWCNT). Cette nanostructuration contribue à favoriser l'adsorption rapide de l'AG et permet d'amplifier les signaux voltammétrique résultant de la détection après une étape de préconcentration. Ce capteur amélioré propose une limite de détection très faible de l'ordre de $1,07 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹, une très large gamme linéaire des concentrations qui varié de $5,0 \times 10^{-7}$ à $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, une bonne sensibilité, une bonne répétabilité et reproductibilité, facilité de préparation et un faible coût.

Abstract

In order to deal with the various obstacles and problems that threaten the environment, especially the aquatic systems which are considered as an important resource, very sensitive is threatened by these pollutants, especially the emerging ones such as phenolic products, which are pollutants very minute and small in size characterized by their low concentration, their dangerous effects and their high toxicity on the health of living organisms, including in particular the health of humans. It is therefore necessary to design effective and sensitive analytical methods able to detecting their presence in the environment. This is why environmentally friendly electrochemical analytical methods are developing recently. It uses sensors that are characterized by their simplicity and low cost to directly detect and assess the quantity of phenolic products, including gallic acid (GA). So, through this study, we contribute to the improvement of an electrochemical sensor by modifying its components. The electrode is filled with a paste consisting of carbon graphite activated (CGA) mixed with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). This nanostructuring contributes to favoring the rapid adsorption of AG and makes it possible to amplify the voltammetric signals resulting from the detection after a preconcentration step. This improved sensor offers a very low detection limit of the order of 1.07×10^{-9} mol L⁻¹, a very wide linear range of concentrations which varied from 5.0×10^{-7} to 5.0×10^{-4} mol L⁻¹, good sensitivity, good repeatability and reproducibility, ease of preparation and low cost.