



## Mémoire de Master

Présenté par :

-BAKOURI LYLIA

-BOUKHIMA HANANE

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

*Spécialité : Chimie analytique*

**Thème :**

Capteur électrochimique pour la détection de  
polluant

**Soutenu le :**

**Devant le jury composé de :**

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BEZZI	CHIMIE	Président
AIT AHMED	CHIMIE	Examineur
TAOURI LYDIA	CHIMIE	Encadrant

2022-2023

# Remercîment

*Nous remercions d'abord le Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour nous avoir permis de réaliser ce mémoire, de l'avoir achevé dans les délais et de nous avoir aidé dans tous nos actes.*

*Un merci bien particulier adressé également à notre promotrice Dr **TAOURI Lydia**, nous tenons à exprimer notre gratitude et notre remerciement pour ses remarques, et l'intérêt qu'elle a portée à nous, elle nous a guidée dans notre travail, nous a aidée et orientée à trouver des solutions pour avancer et elle a fait preuve d'une grande compréhension et patience avec nous.*

*Nos remerciements vont également à tous les membres de l'équipe de laboratoire de Chimie de la faculté science exacte par leurs aides et soutiens et des remerciements particulier sont adressé à Madame **MADI Nabila**, technicienne du laboratoire de Chimie.*

*Nous remercions Monsieur le Président de jury, d'avoir fait l'honneur de présider notre jury de soutenance ainsi que le membre de jury d'avoir accepté d'être examinateur de notre travail.*

*Enfin nous voulons exprimer notre reconnaissance envers nos proches, nos amis qui nous ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de notre travail.*

*Merci...*

# Dédicace

*Je dédie ce projet.  
A ma chère mère,  
A mon cher père,*

*Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard,  
de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre  
mes objectifs, Pour leur amour et leurs sacrifices.*

*A mes sœurs, Sara, Houda, Aya.*

*A mon frère, djoudi*

*Pour leurs encouragements et leur amour, pour leurs aides  
et supports dans les moments difficiles.*

*A mes chères amies*

*Pour leurs soutiens moral et leurs conseils précieux tout au  
long de mes études, qui m'ont toujours encouragé, et à qui je  
souhaite plus de succès.*

*A toute ma famille et mes collègues,*

*A tous ceux que j'aime.*

*Merci!*

*Lylia*

# Dédicace

*(Grâce à l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce travail.)*

*Je dédie ce travail :*

*A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, j'espère qu'ils trouveront dans ce travail tous ma reconnaissance. Que Dieu vous bénisse et vous garde en bonne santé.*

*A mes chers grands-pères*

*A mes chers grands-mères : Zohra et Nouara*

*A mon cher frère : Islem*

*A mes chers oncles : Hafid, Salim, Bilel*

*A mes chers tantes : Souhila, Kamilia, Fatyha, Houda*

*A toute ma famille sans exceptions*

*A tous mes amis surtout l'équipage*

*A tous les étudiants de ma promotion Master II chimie Analytique et Matériaux*

*Hanane*

---



---

## SOMMAIRE

*Remerciement*

*Dédicace*

*Sommaire*

*Liste des abréviations*

*Liste des figures*

*Liste des tableaux*

Introduction générale ..... 1

### Chapitre I : Généralités

Introduction ..... 4

I.1 Définition d'un capteur électrochimique..... 4

I.2 Les caractéristiques d'un capteur.....4

I.2.1 Domaine de linéarité .....4

I.2.2 La sensibilité .....4

I.2.3 La sélectivité.....4

I.2.4 Limite de détection .....5

I.2.5 Limite de quantification.....5

I.2.6 Temps de repense.....5

I.2.7 Reproductibilité.....5

I.2.8 Répétabilité.....5

I.3 Structure d'un capteur électrochimique.....5

I.4 Types des capteurs .....6

I.4.1 Capteur potentiométriques .....6

I.4.2 Capteur conductimétriques .....7

I.4.3 Capteur ampérométriques.....7

I.5 Transfert des espèces en solution.....7

I.5.1 Diffusion.....7

I.5.2 Migration.....7

I.5.3 Convection.....8

II.1 Bisphénol A

II.1.1 Généralité sur le bisphénol A.....10

II.1.2 Utilisation.....11

II.1.3 Les effets secondaires .....11

II.1.4 Les normes.....	12
II.2 Electrode à pâte de carbone.....	12
II.2.1 Historique.....	12
II.2.2 Composition de la pâte de carbone.....	13
II.2.3 Caractéristiques de la pâte de carbone.....	13.
II.2.4 Description de l'électrode à pate de carbone.....	14
II.2.5 Modification de l'électrode à pâte de carbone.....	14
II.2.6 Intérêt de l'utilisation des matériaux carbonés pour la modification de l'électrode à pâte de carbone.....	15

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

Introduction.....	17
III.1 Appareils .....	17
III.1.1 Cellule électrochimique.....	17
a. Electrode de travail.....	18
b. Electrode de référence.....	18
c. Contre électrode .....	19
III.1.2 pH-mètre.....	19
III.2 Réactifs chimiques .....	20
III.3 Méthode électrochimique.....	20
III.3.1 Voltammétrie cyclique .....	20
III.4 Préparation des modificateurs d'électrodes .....	21
II.4.1 Préparation de noir de carbone fonctionnalisé (NCF).....	21
II.4.2 Préparation de carbone actif (CA).....	21
III.5 Fabrication d'électrodes modifiées.....	22
III.5.1 Fabrication des électrodes à pâte de carbone modifiée avec du graphite, noir de carbone, carbone actif et noir de carbone fonctionnalisé.....	22
III.5.2 Fabrication de l'électrode à pâte de carbone modifiée avec un mélange du noir de carbone fonctionnalisé et de carbone actif (EPC-(NCf+AC)) .....	22
III.6 Préparation des solutions.....	22
III.6.1 Préparation d'électrolyte support.....	22
III.6.2 Préparation du bisphénol A.....	23

## **Chapitre III: Résultats et discussions**

Introduction.....	25
IV.1 Effets de la composition de la pâte .....	25
IV.2 Effets de pH.....	26
IV.3 Effets de la vitesse de balayage .....	27
IV.4 Effets de temps d'accumulation .....	28
IV.5 Effets de concentration.....	29
IV.6 Répétabilité .....	30
IV.7 Reproductibilité.....	30
IV.8 Etudes des interférents.....	31
IV.9 Conclusion.....	32
<a href="#">Conclusion générale.....</a>	<a href="#">34</a>
Références bibliographiques	

## Liste des abréviations

BPA	Bisphénol A
CA	Carbone activé
CAS	Maison d'Édition américaine
DJT	Dose journalière tolérable
E	Potentiel de l'électrode indicatrice (Volt)
E°	Potentiel standard du couple redox
E <sub>eq</sub>	Potentiel d'équilibre
EPC	Electrode a pâte de carbone
F	Constante de Faraday (F= 96500 C.mol <sup>-1</sup> )
Gr	Graphite
H	Heure
I	Courant
INOGEV	Innovations pour une Gestion durable de l'Eau en Ville
LD	Limite de détection
LQ	Limite de quantification
n	Nombre d'électron équivalents impliqués dans la réaction électrochimique
Nc	Noire de carbone
NCF	Noir de carbone fonctionnalisé
Ox	Oxydant
pH	Potentiel à hydrogène
R	Constante des gaz parfaits (R= 8,314 J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
R <sup>2</sup>	Coefficient de détermination
Red	Réducteur
RSD	Relative Standard Déviation
SBR	Solution Britton-Robinson
SD	Ecart type de linéarité
V	Vitesse
VC	Voltammétrie cyclique
α	Activité chimique

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1.</b>	Schéma	d'un	capteur
électrochimique.....5			
<b>Figure II.1.</b>	l'électrode en pâte de carbone.....14		
<b>Figure III.1.</b>	cellule électrochimique .....17		
<b>Figure III.2.</b>	l'électrode de travail.....18		
<b>Figure III.3.</b>	l'électrode de référence .....18		
<b>Figure III.4.</b>	la contre-électrode .....19		
<b>Figure III.5.</b>	pH-mètre.....19		
<b>Figure VI.1.</b>	Voltammogrammes de $10^{-6}$ MBPA sur différentes composition dans SBR 0.04M (pH = 6) .....25		
<b>Figure VI.2.</b>	Histogramme représentant la réponse en intensité de courant pour $10^{-6}$ M BPA sur différentes composition dans SBR 0.04M (pH = 6).....26		
<b>Figure IV.3.</b>	Effet de pH sur l'intensité de pic d'oxydation de $10^{-6}$ M BPA sur l'EPC-NCf dans SBR 0.04M (pH allant de 2 à 9) à 50 mV/s.....27		
<b>Figure IV.4.</b>	Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de pic d'oxydation de $10^{-6}$ M BPA sur l'EPC-NCf dans SBR 0.04M (pH = 6).....27		
<b>Figure IV.5.</b>	Effet de temps d'accumulation sur l'intensité de pic d'oxydation de $10^{-6}$ M BPA sur l'EPC-NCf dans SBR 0.04M (pH = 6).....28		
<b>Figure IV.6.</b>	Voltammogrammes de BPA de $3 \times 10^{-7}$ à $9 \times 10^{-5}$ mol.L <sup>-1</sup> sur une EPC-NCf dans SBR 0.04M (pH = 6).....29		
<b>Figure IV.7.</b>	Courbe d'étalonnage de l'intensité de pic d'oxydation de BPA en fonction la concentration de BPA sur l'EPC-NCf dans SBR 0.04M (pH = 6).....30		
<b>Figure IV.8.</b>	La réponse de $10^{-5}$ M BPA en présence de certaines substances potentiellement interférentes sur l'EPC-NCf dans SBR 0,04 M (pH = 6).....31		

# *Introduction générale*

### Introduction générale

Le bisphénol A (BPA) est un composé aromatique, synthétisé pour la première fois, en 1891, par Alexander DIANINE. Le BPA joue un rôle important dans l'industrie chimique et la fabrication des produits en plastique. De plus, il est utilisé comme additif dans le revêtement de certains matériaux pour améliorer leur propriété. Le bisphénol A a suscité un intérêt très particulier en raison de ses effets potentiels sur la santé humaine et l'environnement. Des réglementations et des mesures de précaution ont été mises en place dans de nombreux pays pour limiter l'exposition au BPA et encourager l'utilisation d'alternatives plus sûres [1, 2].

Afin de détecter de manière sélective et précise ce polluant, il est nécessaire de disposer de moyens d'analyse performants. Divers méthodes d'analyse ont été développés tel que les méthodes chromatographiques, spectrophotométries,... Mais, ces techniques sont souvent complexe, onéreuses, nécessitent un personnel qualifié, une mise en œuvre parfois difficile et un temps d'analyse souvent très long. Par conséquent, de nouvelles méthodes électrochimiques dotées de propriétés électro-analytiques constituent une alternative prometteuse par rapport à ces techniques conventionnelles. Ces dernières années, différents capteurs électrochimiques destinés à la détection d'espèces chimiques ou biologiques ont été développés. Ces outils ont une performance remarquable, fiabilité, faible coût, haute sélectivité et permet des analyses in situ et en temps réel [3].

Au cours des dernières années, les chercheurs ont accordé une attention particulière aux électrodes modifiées par les nanomatériaux de carbone en raison de leurs précieuses caractéristiques, ils sont des matériaux respectueux de l'environnement et renouvelables, qui ont des propriétés électrochimiques exceptionnelles et une capacité d'adsorption élevée qui permet de développer des dispositifs rapides, sensibles et peu coûteux [4].

Dans ce contexte, notre projet de mémoire porte sur le développement d'un capteur ampérométrique à base de nanomatériaux carbonés pour l'analyse du bisphénol A. L'objectif global de ce projet est de concevoir un dispositif simple, peu coûteux, fiable, stable et précis pour la surveillance alimentaire et environnementale de la concentration du bisphénol A d'une manière sélective.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre se rapporte sur la description des capteurs électrochimiques et de leurs caractéristiques analytiques.

Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur le bisphénol A ainsi que la description de l'électrode à pâte de carbone et ses caractéristiques.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation de la partie expérimentale et la description de la préparation des électrodes modifiées et les solutions utilisées pour l'étude.

Le dernier chapitre représente l'interprétation de tous les résultats obtenus durant le projet d'étude.

*Chapitre I*  
*Généralités*

## Introduction

L'amélioration de la vie courante sur le plan de la santé humaine et de l'environnement est une préoccupation prioritaire.

Au cours de ces dernières années, un grand intérêt a été porté sur la conception de dispositifs électrochimiques appelés capteurs électrochimiques, qui se distinguent par leurs remarquables caractéristiques, à savoir leur rapidité, leur simplicité, leur petites dimensions et leur faible coût par rapport aux autres techniques d'analyse. Ces dernières caractéristiques permettent aux capteurs électrochimiques de nombreuses applications dans divers domaines dans le but de la détection des polluants, ce qui permet ainsi d'assurer la surveillance et la protection de l'environnement.

Dans ce chapitre, les capteurs électrochimiques et leurs caractéristiques analytiques sont présentés. Suit un rappel sur les mécanismes de transfert des espèces dans la solution.

### I.1 Définition d'un capteur électrochimique

Un capteur électrochimique est un appareil électronique simple qui transforme une quantité physique, chimique ou biologique appelée mesurande, en un signal physiquement mesurable souvent une tension ou un courant [5].

### I.2 Caractéristiques d'un capteur électrochimique

Les performances d'un capteur électrochimique sont caractérisées par les propriétés suivantes :

□.2.1 *Domaine de linéarité* : il représente le domaine de concentration où la sensibilité du capteur reste constante lorsque la concentration de l'analyte augmente [6].

*I.2.2 Sensibilité* : c'est un paramètre qui représente la plus faible valeur qu'un capteur peut détecter. Il est exprimé par le rapport entre la variation du signal de sortie d'un capteur en fonction de la variation du signal d'entrée, elle est généralement exprimée par la pente de la droite de la courbe d'étalonnage [7].

□.2.3 *Sélectivité* : elle représente la capacité de capteur à détecter d'une manière spécifique l'espèce cible parmi les autres espèces, en évitant les fausses réponses attribuées à la présence d'espèces interférentes [8].

**I.2.4 Limite de détection (LD)** : il s'agit de la plus faible concentration ou teneur d'analyte pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable. Elle est donnée par la formule suivante :  $LD = 3 \times (\text{signal} / \text{bruit})$ . **Eq. I.1**

**I.2.5 Limite de quantification** : il s'agit de la plus petite concentration ou teneur d'analyte pouvant être mesurée ou quantifiée avec une incertitude acceptable. Elle est exprimée par :  $LQ = 10 \times (\text{signal} / \text{bruit})$  **[9].Eq. I.2**

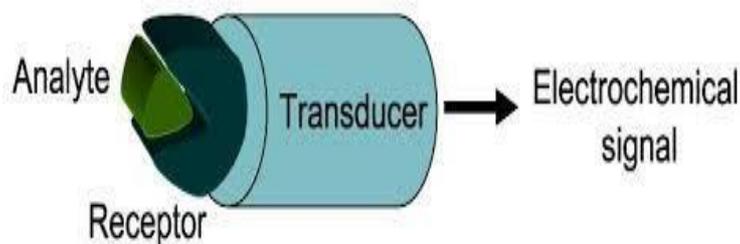
**I.2.6 Temps de réponse** : c'est le temps que met le capteur pour répondre à une variation brutale de la concentration de l'espèce à détecter **[8]**.

**I.2.7 Reproductibilité** : correspond à la capacité d'un capteur à donner des réponses identiques dans des conditions opératoires différentes (méthodes, observateurs, laboratoires, instruments de mesure) et après des intervalles de temps assez longs

**I.2.8 Répétabilité** : correspond à la capacité d'un capteur à donner des réponses identiques dans les mêmes conditions opératoires (méthode, observateur, laboratoire, instrument de mesure) et des intervalles de temps assez courts **[7]**.

### I.3 Structure d'un capteur électrochimique

Un capteur électrochimique est constitué de deux éléments fondamentaux : le récepteur et le transducteur. Le récepteur est une molécule reconnaissance qui est en contact direct avec une substance sélective ou un groupe de substances, et le transducteur est l'élément qui transforme l'interaction entre le récepteur et l'analyte en grandeur électrique mesurable **[10]**. Différents types de transducteurs existent, et cela dépend de la nature de la grandeur à étudier (enthalpie de réaction, changement de masse, concentration de solution, ...). Et selon le type de transducteur employé on peut avoir plusieurs types de capteurs **[8]**.



**Figure I.1.** Schéma d'un capteur électrochimique

## I.4 Types des capteurs électrochimiques

### I.4.1 Capteurs conductimétriques

Les capteurs conductimétriques comprennent deux électrodes soumises à un courant électrique. Ils mesurent la consommation ou la production d'espèces chargées générées lors d'une réaction moléculaire au niveau du récepteur. Donc, le capteur conductimétrique est basé sur la mesure de la conductivité électrique d'une solution électrolytique contenant des charges électriques mobile constituée par l'ensemble des ions. Ils présentent divers avantages tel que la simplicité, faible coût par rapport aux autres capteurs électrochimiques car ils ne nécessitent pas d'électrode de référence.

De plus, puisque le principe de mesure des capteurs conductimétriques repose sur la détection des espèces ioniques présentes dans la solution, donc, leur utilisation demande de bien connaître la composition ionique de la solution cible car ils n'ont aucune sélectivité intrinsèque [11].

### I.4.2 Capteurs potentiométriques

Un capteur potentiométrique est composé d'une électrode indicatrice (redox) et une électrode de référence. Il mesure la différence de potentiel entre ces deux électrodes à courant nul. L'électrode redox est constituée d'un matériau conducteur inerte, qui est immergée dans une solution contenant le réducteur (Red) et l'oxydant (Ox) d'un même couple électrochimique. Ce qui entraîne l'établissement de l'équilibre suivant :  $x\text{Ox} + n\text{e}^- \leftrightarrow y\text{Red}$ .

Le potentiel de l'électrode indicatrice, appelé potentiel d'équilibre ( $E_{eq}$ ), est donné par l'équation de Nernst :

$$E_{eq} = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha(\text{ox})}{\alpha(\text{red})} \quad \text{Eq. I.3}$$

Avec,

$E^\circ(\text{Ox/Red})$ : Potentiel standard du couple Ox / Red (V)

R : Constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

T : Température en Kelvin (K)

n : Nombre d'électrons équivalents impliqués dans la réaction électrochimique

F : Constante de Faraday ( $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ )

$\alpha_{Ox}$  et  $\alpha_{Red}$ : Activité chimique de l'oxydant et du réducteur, respectivement [5].

### I.4.3 Capteurs ampérométriques

Un capteur ampérométrique est généralement composé d'un dispositif à trois électrodes avec une électrode de travail, une électrode de référence et une électrode auxiliaire.

Son principe repose sur la mesure de l'intensité du courant dans la cellule électrochimique en fonction de la concentration des espèces électroactives à potentiel imposé à l'électrode de travail et exprimé par rapport à celui de l'électrode de référence.

Parmi les capteurs ampérométriques on peut distinguer :

- Les capteurs redox, qui permettent de mesurer des espèces oxydables ou réductibles en solution ;
- Les capteurs à gaz, dans lesquelles l'électrode la plus utilisée est l'électrode à oxygène, qui permet de détecter la teneur en oxygène dans un liquide ou dans un gaz [12].

## I.5 Transfert des espèces dans la solution

Une réaction électrochimique se déroule à l'interface entre une électrode et un électrolyte. Le transport des ions dans l'électrolyte est nécessaire pour assurer le passage du courant avec le minimum de résistance électrique. En solution, l'apport de ces espèces à l'électrode est assuré par ses trois modes de transferts :

### I.5.1 Diffusion

Le transfert par diffusion est causé par la différence de concentrations entre l'interface de l'électrode et la solution. La diffusion d'une espèce provient du déplacement des ions ou molécules des zones de forte concentration vers celle de faible concentration sous l'effet de ce gradient de concentrations [13].

### I.5.2 Migration

Le passage du courant dans la solution est assuré par la migration des ions sous l'effet d'un champ électrique, les anions circulent dans le même sens que les électrons vers l'anode et les

cations vers la cathode. On peut minimiser la migration de l'analyte en ayant dans la cellule une concentration élevée en électrolyte inerte appelée électrolyte support.

### **I.5.3 Convection**

Le transfert par convection est causé par les mouvements macroscopiques dus à l'agitation mécanique, un gradient de température, une différence de viscosité. La convection assure l'homogénéité de la solution en maintenant les concentrations constantes afin d'éviter l'apparition de gradients de concentration[14].

## II.1 Bisphénol A

### II.1.1 Généralités sur le bisphénol A

Le Bisphénol A (BPA) a été synthétisé pour la première fois en 1891 par un chimiste russe nommé Alexander DIANINE [15]. Le BPA est défini par plusieurs systèmes d'identification :

- Le numéro CAS est le 80-05-7. Il représente l'enregistrement auprès du Chemical Abstracts Service (Une division de l'American Chemical Society) et défini pour toute entité chimique.
- Le numéro CA est le 201-245-8. Il se rapporte à la législation Européenne et il doit figurer sur l'emballage des substances dangereuses.
- Le numéro INDEX est le 604-030-00-0. Il est attribué aux substances dangereuses et il définit les réglementations européennes sur la classification, l'emballage et l'étiquetage [16].

Le Bisphénol A est un composé organique aromatique de synthèse, largement utilisé dans l'industrie. Il est produit à partir d'une réaction de condensation entre le phénol et l'acétone par l'intermédiaire d'un catalyseur alcalin au laboratoire et acide dans l'industrie [17]. Selon la nomenclature de l'UICPA, le BPA est nommé chimiquement le 4,4-dihydroxy-2,2-diphénylpropane et sa formule brute est  $C_{15}H_{16}O_2$ . Il se présente sous la forme d'un solide blanc, en poudre, peu soluble dans l'eau et soluble dans l'éthanol [18].

**Tableau II.1.** Propriétés physico-chimiques du bisphénol A

<b>Bisphénol A</b>	
<b>N°CAS</b>	80_05_7
<b>Masse moléculaire</b>	228,286 g/mol
<b>Masse volumique</b>	1,2 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Température de fusion</b>	152 à 153 °C
<b>Température d'ébullition</b>	360 °C
<b>Solubilité dans l'eau</b>	300 mg/l
<b>pKa</b>	10,30
<b>Log P</b>	3,32

### II.1.2 Domaines d'utilisation du bisphénol A

Le bisphénol A est utilisé principalement dans la fabrication de plastiques, des résines et des polycarbonates. Il est largement utilisé dans de nombreux produits de la vie quotidienne (alimentaires et non alimentaires), tels que les bouteilles en plastique, les récipients alimentaires. On le trouve notamment dans les biberons, les canettes et les boîtes de conserve [17]. De plus le BPA est utilisé en tant que :

- Inhibiteur pendant la phase de polymérisation pour la fabrication du PVC ;
- Antioxydant dans la production de plastifiants utilisés dans le PVC ;
- Retardateurs de flamme dérivés du BPA, auxquels il confère des propriétés de résistance au feu, largement utilisé dans les composants électroniques, comme les ordinateurs, les téléviseurs, les électroménagers, ... ;
- Le BPA est couramment utilisé dans la production de papier thermique standard ;
- Dans l'industrie automobile, il est utilisé dans les liquides de frein et la fabrication de pneus ;
- Dans l'industrie de peintures, il peut être utilisé dans les durcisseurs de peintures [19].

### II.3 Les effets secondaires de bisphénol A

Les effets négatifs du BPA sur la santé peuvent varier en fonction de la quantité exposée, la durée de l'exposition et de la sensibilité individuelle [20].

Le Bisphénol A (BPA) est un perturbateur endocrinien qui a été défini par l'Agence de Protection et de l'environnement des États Unis comme substance exogène qui altère les fonctions du système endocrinien et induisent des effets néfastes sur la santé d'un organisme intact. L'utilisation du BPA est tellement répandue dans l'environnement qu'on le trouve dans les sols, l'air et l'eau [21].

Des effets irritants et des cas de sensibilisation cutanée ont été signalés. Une exposition chronique au bisphénol A suscite des inquiétudes quant à d'éventuels effets cardiovasculaires, notamment coronariens, ainsi que des risques accrus de diabète de type 2, de troubles hépatiques et de la fonction thyroïdienne. De plus, les données provenant d'études sur des animaux soulèvent des préoccupations quant à d'éventuels effets sur la reproduction, en

particulier sur la fertilité, ainsi que la possibilité d'apparition de cancers hormonodépendants[1].

## **II.4 Les normes européennes du bisphénol A**

Le règlement (UE) permet l'utilisation du BPA comme monomère dans la production de plastiques et d'objets en plastique. Cependant, cette utilisation est soumise à une limite de migration spécifique de 0,6 mg de BPA par kg de denrées alimentaires (mg/kg), conformément à l'évaluation réalisée par le comité scientifique de l'alimentation humaine. L'Autorité européenne de sécurité des aliments a examiné les informations scientifiques et mis à jour son avis sur le BPA en 2011. Cette dernière a établi une nouvelle dose journalière tolérable (DJT) de 4 µg/kg de poids corporel par jour

De plus, depuis septembre 2018, le BPA est interdit dans les biberons en plastique et les emballages contenant des aliments pour bébés et pour enfants de moins de trois ans[2].

## **II.2 Electrode à pâte de carbone( EPC)**

### **II.2.1 Historique**

En 1958, RN Admas a introduit une nouvelle forme d'électrode connue sous le nom d'électrode à pâte de carbone. À l'origine, cette électrode était conçue comme une alternative à l'électrode à mercure tombante [22]. Les premières recherches sur cette électrode se sont concentrées sur ses caractéristiques en tant qu'électrode en pâte de carbone et sur son application à la voltamétrie anodique [23] et cathodique [24]. EPC a été étudiée dans le contexte de mécanismes d'oxydoréduction électroactifs et d'études qualitatives. Certains articles ont également proposé d'utiliser l'électrode en pâte de carbone comme capteur dans la détection électrochimique.

En 1963, Jacobs a employé EPC comme un capteur analytique pour détecter l'or et l'argent [25]. À partir de 1964, plusieurs chercheurs se sont intéressés aux CPE et ont signalé diverses substances additives utilisées pour modifier la pâte de carbone, dans le but d'améliorer leur sensibilité et leur capacité de sélection, [26,27]. À l'heure actuelle, l'utilisation des électrodes en pâte de carbone en tant que capteurs électrochimiques est largement reconnue comme une méthode adaptée et prédominante dans l'analyse des fluides biologiques et des eaux environnementales [28, 29].

## II.2.2 Compositions de la pâte de carbone

La pâte de carbone est généralement composée d'une poudre de carbone (graphite) avec un liant électrolytique. Le graphite est le composant principal de la pâte qui garantit la conductivité de l'électrode et assure ainsi les mesures électrochimiques. Donc, le type et la quantité globale du graphite a une grande influence sur les caractéristiques de mélange obtenu.

D'autre part la poudre de carbone doit avoir certaines caractéristiques, telles que :

- Faible capacité d'adsorption ;
- Taille des particules peut varier de quelques nanomètres à plusieurs microns ;
- Distribution uniforme des particules ;
- Pureté élevée

Les liants électrolytiques sont des liquides organiques qui relient les particules de graphite individuel par une liaison mécanique. Ils ont les propriétés suivantes :

- Faible volatilité ;
- Viscosité élevée ;
- Inertie électrochimique ;
  - Incapacité à se mélanger avec des solvants organiques ;
  - Faible solubilité dans les solutions aqueuses [30].

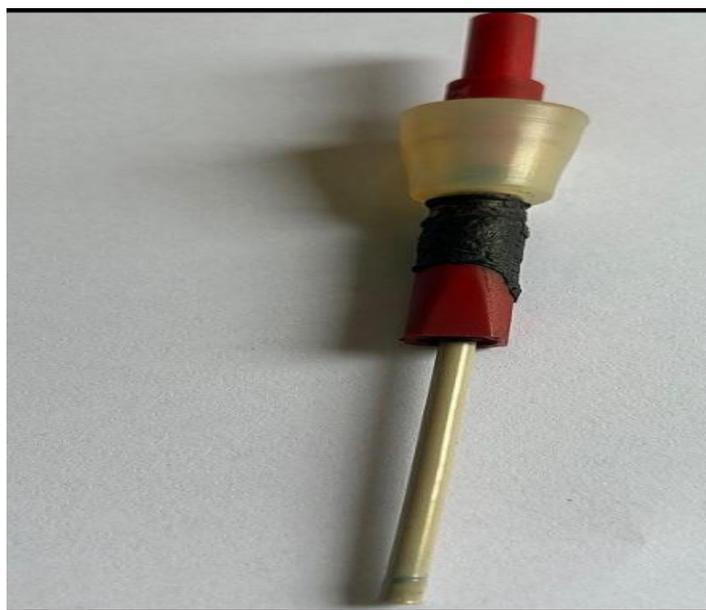
## II.2.3 Caractéristique de la pâte de carbone

La pâte de carbone est un matériau composite largement utilisé dans diverses applications en raison de ses propriétés uniques. Voici quelques-unes de ses principales caractéristiques :

Les matériaux carbonés utilisés dans la modification des électrodes se distinguent par leurs excellentes conductivités et leurs grandes résistances ohmiques, ce qui se traduit par une amélioration du courant de base [31]. Généralement, les EPC peuvent servir pendant plusieurs semaines, et leur détérioration dépend de divers facteurs, dont les plus courants sont l'évaporation du liant et les conditions de stockage de la pâte [32].

### II.2.4 Description de l'électrode à pâte de carbone

L'électrode à pâte de carbone est une électrode cylindrique utilisée en électrochimie, composée d'un support en verre, en plastique ou en téflon, qui mesure généralement entre 10 et 12 centimètres de long. À l'intérieur de ce support, il y a un fil conducteur, souvent en cuivre, d'un diamètre de quelques millimètres. L'extrémité du support présente une cavité d'environ 3 millimètres de profondeur et de 1,4 à 3 millimètres de diamètre.



**Figure II.1.** l'électrode en pâte de carbone

### II.2.5 Modification de l'électrode a pâte de carbone

Les performances d'un capteur électrochimique dépendent des propriétés de surface de l'électrode et de la nature des matériaux utilisés dans sa conception. La modification de la surface de l'électrode apporte des propriétés intéressantes avec une sensibilité et une sélectivité améliorées, ce qui peut conduire à une meilleure détection des analytes. L'électrode modifiée est la meilleure approche pour obtenir un transfert de charge élevé, améliorer le processus redox, éviter l'encrassement des électrodes, augmenter le transfert de charge et accélérer les réactions électrochimiques. De plus de l'effet catalytique qu'ont certaines nanoparticules vers des cibles spécifiques[33].

### II.2.6 Intérêt de l'utilisation des matériaux carbonés pour la modification de l'électrode à pâte de carbone

L'utilisation de matériaux carbonés tels que le graphite et le noir de carbone pour modifier les électrodes à pâte de carbone présente plusieurs avantages. Ces avantages comprennent la disponibilité, la grande stabilité et sensibilité, la très bonne conductivité électronique et la facilité de modification [18]. Ce sont des alternatives économiques avec des propriétés remarquables et une bonne activité électrochimique pour une large gamme de composés après fonctionnalisation par des méthodes appropriées, qui améliorent considérablement leurs capacités de détection électrochimique[34]. Par conséquent, cette approche ouvre de nouvelles perspectives pour améliorer les performances des capteurs et permet une détection efficace des analytes, ce qui en fait un domaine attrayant en électroanalyse [19].

*Chapitre II*  
*Partie expérimentale*

## Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des différentes techniques électrochimiques utilisées dans le cadre de ce travail. Ensuite, nous présentons le matériel ainsi les protocoles expérimentaux suivis.

### III.1.1 Cellule électrochimique

#### I.1 Appareils

Les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre, reliée à un potentiostat de marque Bio-logic SAS, piloté par un ordinateur mené d'un logiciel de gestion et d'exploitation Ec-Lab. La cellule est basée sur un système à trois électrodes (électrode de travail, électrode auxiliaire et électrode de référence) immergées dans un électrolyte contenant l'analyte à analyser.

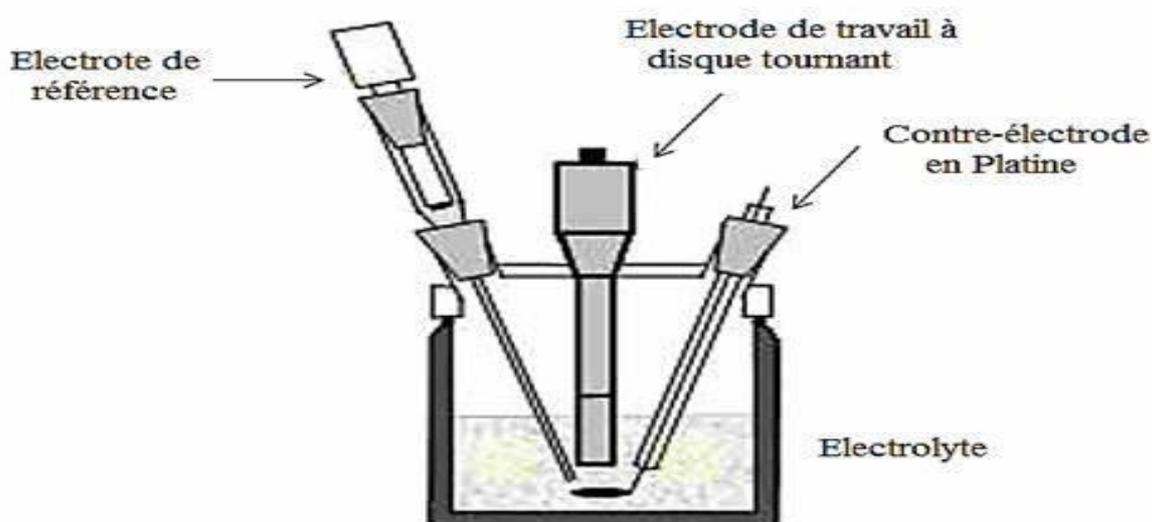


Figure III.1.cellule électrochimique

#### a. Electrode de travail

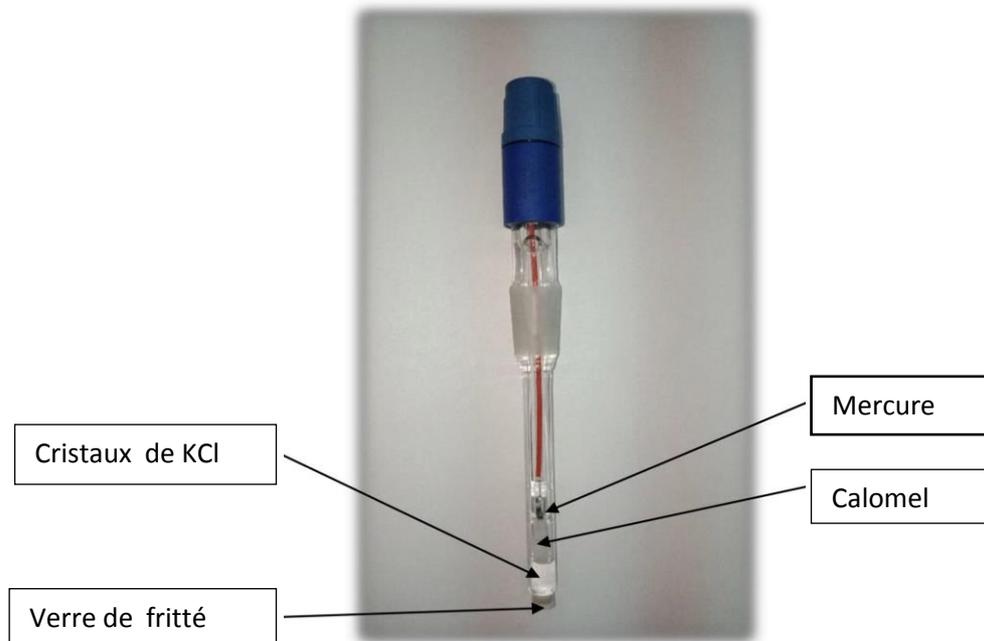
L'électrode de travail est une composante clé d'une cellule électrochimique, sur laquelle les réactions électrochimiques vont se produire, elle permet le transfert d'électrons entre la solution électrolytique et le circuit externe via la conversion d'énergie chimique en énergie électrique. L'électrode utilisée dans notre étude est une électrode à pâte de carbone (EPC) composée essentiellement de carbone modifiée, qui permet d'assurer la conductivité de l'électrode.



Figure III.2. l'électrode de travail

#### b. Electrode de référence

L'électrode de référence a un potentiel défini et stable, elle est utilisée comme un point de référence pour la mesure et le contrôle du potentiel. Dans notre étude, les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) saturée en chlorure de potassium (KCl, 99%). Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte dans lequel sont émergées l'électrode de travail et l'électrode de référence[35].



**Figure III.3.1.** électrode de référence

#### ⌋. Contre-électrode

Appelée aussi électrode auxiliaire, c'est une électrode inattaquable ou inerte, constituée d'un fil de platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule d'électrolyte dans un circuit fermé.



**Figure III.4.** contre-électrode

### III.1.2 Le pH-mètre utilisée

Le pH-mètre utilisé est un appareil de marque OHAUS muni d'une électrode combinée en verre et d'une sonde thermocouple, il permet de mesurer le pH d'une solution.



Figure III.5. pH-mètre utilisée

### III.2 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.1. Les réactifs chimiques utilisés

Nom	Formule	Provenance	Pureté %	Masse molaire g/mol
<i>Graphite</i>	C	Flukachemica	99.5	/
<i>Noire de carbone</i>	C	Vulcan XC-72 Cabot Corporation	/	/
<i>L'huile de paraffine</i>	$C_nH_{2n+2}$	Nujel	/	275-600
<i>Acide acétique</i>	$CH_3COOH$	Flukachemica	$\geq 99$	60,052
<i>Acide phosphorique</i>	$H_3PO_4$	Riedel-de Haen	85-88	97,994
<i>Acide borique</i>	$H_3BO_3$	Biochem	99.5	61,83
<i>L'hydroxyde de sodium</i>	NaOH	Sigma-Aldrich	$\geq 98$	39,997
<i>Acide nitrique</i>	$HNO_3$	Honeywell	70	63,01
<i>Acide sulfurique</i>	$H_2SO_4$	Sigma-Aldrich	98	98,079
<i>Acétone</i>	$C_3H_6O$	Riedel-de Haen	99.8	58,08
<i>paracétamol</i>	$C_8H_9NO_2$	Sigma-Aldrich	98	151,163
<i>Acide borique</i>	$H_3BO_3$	Biochem	99.5	61,83
<i>Chlorure de potassium</i>	KCl	Riedel-de Haen	/	74,55
<i>Ammonium carbonate</i>	$(2NH_4^+ ; CO_3^{2-})$	Sigma-Aldrich	98	96,09
<i>pyrogallol</i>	$HOC_6H_3$	Merck	99.5	126,11
<i>hydroquinone</i>	$C_6H_4O_2$	Sigma-Aldrich	99.5	110,11

### III.3 Méthode électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes comme décrit dans la section III.1. Les trois électrodes ont été immergées dans 20 ml d'un électrolyte de SBR ( $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à un pH spécifique. Ensuite, un micro-volume approprié de la solution de réactif a été ajouté dans la cellule.

#### III.3.1 Voltammétrie cyclique

C'est l'une des techniques les plus largement utilisées. Son avantage provient de la richesse des informations qualitatives et quantitatives collectées dans une durée de temps courte. Le but principal de la voltampérométrie est la connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique qui se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des courbes appelées voltamogrammes.

Dans l'étude de la détection électrochimique du Bisphénol A, les différents voltamogrammes ont été enregistrés dans les conditions expérimentales suivantes :

- Le domaine de potentiel exploré est entre -0 V et 1 V ;
- La vitesse de balayage est fixée à 50 mV/s ;
- La température de l'électrolyte est 25°C ;
- La solution électrolytique est un tampon SBR de concentration 0,04M (la préparation de ce dernier est détaillée dans la section III.5.1.

### III.4 Préparation des modificateurs d'électrodes

#### III.4.1 Préparation du noir de carbone fonctionnalisé (NCf)

3g de noir de carbone ont été immergés dans une dispersion uniforme d'un mélange d'acides (acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dans un rapport (1/3, v/v) et ont été maintenus dans un bain ultrasonique pendant 3h à 40°C. Après le mélange a été refroidi à une température ambiante, avant de lui ajouter 300ml d'eau distillé froide. Ensuite la suspension a été filtrée à travers un filtre à membrane ( $0,22\mu\text{M}$ ). Puis, lavé plusieurs fois

avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que le pH égal a7. Enfin le noir de carbone fonctionnalisé a été séché pendant 8h à 80 °C [36].

### III.4.2 Préparation du carbone activé (CA)

Le carbone activé a été préparé selon la méthode de Girgis groupe. Après avoir nettoyé 3g de graphite avec de l'acétone et de l'eau distillée, il est activé dans l'acide phosphorique dont le rapport en masse avec le graphite est (1/3, w/w). Le mélange est agité à faible vitesse pour assurer la pénétration de l'acide dans tout le graphite pendant environ une heure, puis il est chauffé à 70 °C pendant 2h. Ensuite, il est laissé sous agitation faible à température ambiante pendant toute la nuit. Après cela, le mélange a été placé dans un four a moufle et la température a été portée à 500 °C pendant 2h à raison de 5 °C/min. L'acide a été éliminé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteigne 6,8. Le carbone activé a été ensuite séché à 110 °C pendant 24h [37].

## III.5 Fabrication d'électrodes modifiées

### III.5.1 Fabrication des électrodes à pâte de carbone modifiée avec du graphite, noir de carbone, carbone actif et noir de carbone fonctionnalisé

L'électrode à pâte de carbone modifiée avec du graphite (EPC-Gr), noir de carbone (EPC-NC), carbone actif (EPC-AC) et noir de carbone fonctionnalisé (EPC-NCf) sont préparés en suivant le même mode opératoire qui est le suivant : Pour préparer la pâte de carbone, il est nécessaire de mélanger avec précision 0,0425 g du matériau carboné et 9 µL d'huile de paraffine. La première étape consiste à peser les ingrédients selon les proportions requises à l'aide d'une balance électrique. Ensuite, ils sont méticuleusement mélangés dans un mortier et à l'aide d'un pilon jusqu'à obtention d'une composition uniforme, ce processus prenant environ dix minutes. Enfin, le mélange obtenu est soigneusement inséré dans la cavité de l'électrode de travail en veillant à ce qu'il soit bien tassé.

### III.5.2 Fabrication de l'électrode à pâte de carbone modifiée avec un mélange du noir de carbone fonctionnalisé et de carbone actif (EPC-(NCf+AC))

Afin de préparer l'électrode modifié, on a mélangé des proportions bien définie du NCf et AC avec 9 ul d'huile de paraffine. Pour cela trois mélanges ont été sélectionné : 1) NCf(50%) avec AC (50%), 2) NCf(75%) avec AC (25%), et 3) NCf(25%) avec AC (75%). La première étape consiste à peser les ingrédients conformément aux proportions requises. Ensuite, ces

ingrédients sont mélangés jusqu'à obtention d'une composition homogène, ce processus prenant environ dix minutes. Enfin, le mélange obtenu est délicatement introduit dans l'électrode de travail.

### III.6 Préparation des solutions

#### III.6.1 Préparation d'électrolyte support

L'électrolyte utilisé est une solution de SBR (Britton–Robinson Solution) de concentration 0,04 M, préparée par dissolution des quantités bien déterminées d'acide borique  $H_3BO_3$ , d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  et d'acide acétique  $CH_3COOH$  à 0,04 M et dans un litre d'eau distillée. Le pH de la solution électrolytique est ajusté par une solution de NaOH (0,2M).

#### III.6.2 Préparation du bisphénol A

La solution mère du bisphénol A de concentration  $10^{-2}M$  a été préparée par dissolution d'une quantité bien précise du bisphénol A dans l'éthanol ( $C_2H_5OH$ ). Puis, par dilution, deux solutions filles de concentrations  $10^{-3}M$  et  $10^{-4}M$  ont été préparées.

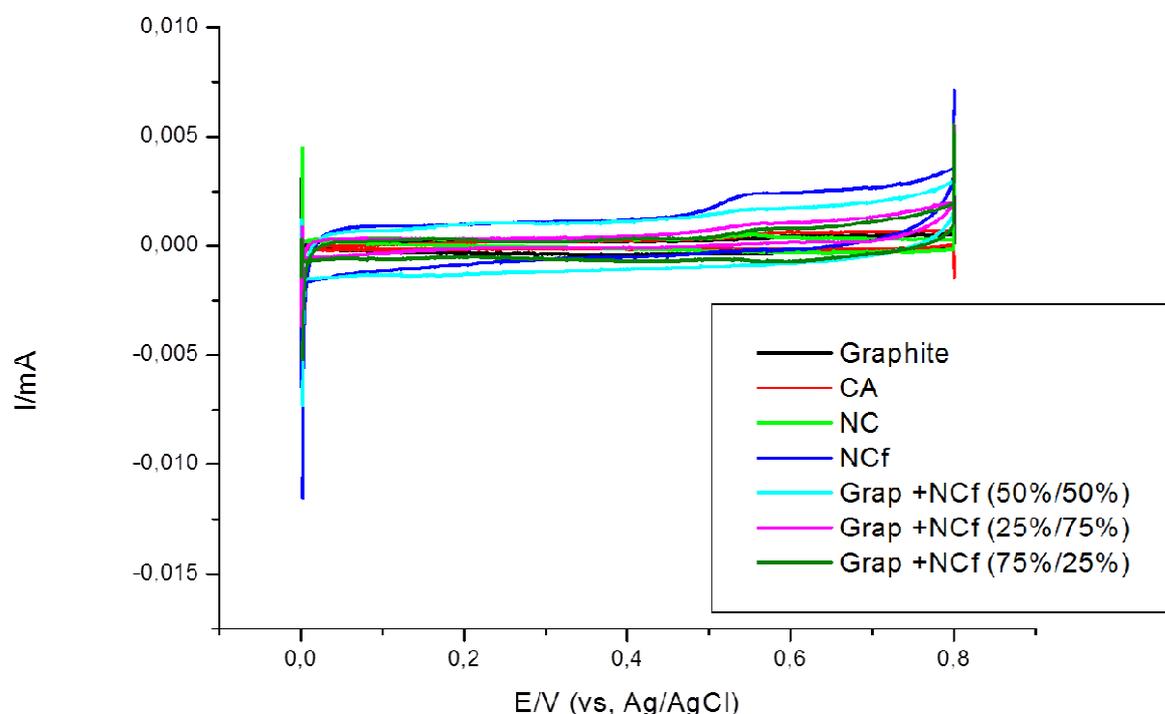
*Chapitre III*  
*Résultats et discussions*

## Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les conditions expérimentales de la conception d'un nouveau capteur électrochimique pour la quantification du bisphénol A, depuis les matériaux carbonés jusqu'à l'électrode finale en pâte de carbone modifiée. Une étude du comportement électrochimique du bisphénol A et l'optimisation des conditions opératoires, telles que les électrolytes support, le pH et le temps d'accumulation sont également discutées. Les caractéristiques électrochimiques (domaine de linéarité, limite de détection, répétabilité et reproductibilité) de l'électrode en pâte de carbone modifiée ont été évaluées par la méthode de voltamétrie cyclique.

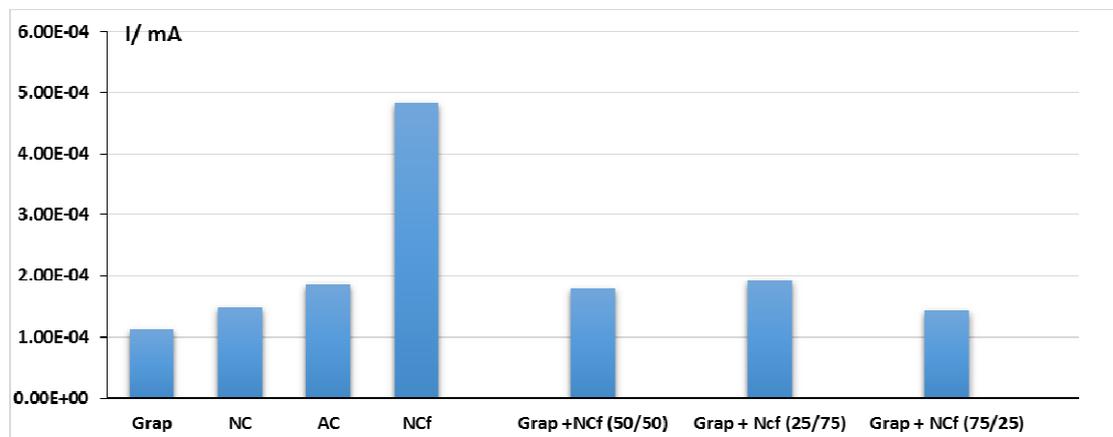
### IV.1 Effets de la composition de la pâte de carbone

Le comportement électrochimique de l'électrode à pâte modifiée a été étudié par voltammétrie cyclique (VC) en présence de  $10^{-6}$  M du bisphénol A dans une solution de SBR à pH=6 comme électrolyte support. La figure IV.1 présente le tracé des courbes de voltammétrie cyclique obtenu sur les différentes électrodes modifiées à savoir EPC-Gr, EPC-NC, EPC-AC, EPC-NCf et EPC-(NCf+AC).



**Figure VI.1.** Voltammogrammes de  $10^{-6}$  MBPA sur différentes composition dans SBR 0.04M (pH = 6)

La réponse en intensité de courant pour chaque électrode a été mesurée et les résultats obtenus sont représentés dans l'histogramme suivant :



**Figure VI.2.** Histogramme représentant la réponse en intensité de courant pour  $10^{-6}$  M BPA sur différentes compositions dans SBR 0.04M (pH = 6)

D'après la figure VI.1, les voltammogrammes montrent un pic d'oxydation bien défini au environ de 0.55 V. Par contre, dans le balayage retour aucun pic n'a été enregistré, ceci indique que l'oxydation du bisphénol A est irréversible.

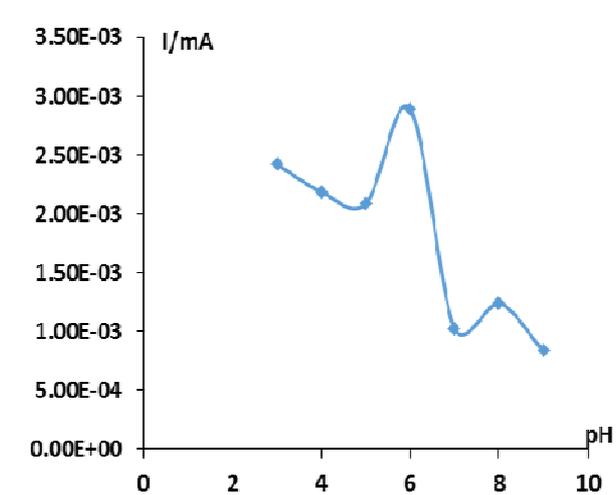
D'après la figure VI.2, l'EPC-Gr et l'EPC-NC présentent les plus faibles intensités de courant. Par contre, la modification des électrodes par des nanomatériaux traités (AC et NCF) montre des résultats plus appréciables. Ceci peut être expliqué par le fait que l'activation ou la fonctionnalisation permet de griffer des groupements fonctionnels sur la surface des nanomatériaux et d'avoir une large surface active ce qui facilite l'accessibilité de l'analyte à la surface d'électrode.

L'EPC-NCF présente la plus haute intensité de courant par rapport à l'EPC-AC, car le noir de carbone est connu d'avoir des propriétés de surface et de conductivité meilleure que le graphite, et de plus, l'EPC-NCF montre une meilleure sensibilité vis-à-vis le bisphénol A. Par conséquent cette électrode est utilisée pour la suite de travail pour la suite de cette étude.

#### IV.2 Effet de pH

L'influence de pH sur la réponse de l'électrode à pâte de carbone modifiée avec le noir de carbone fonctionnalisé (EPC-NCF) a été étudiée par voltammétrie cyclique (VC) en présence de  $10^{-6}$  M du bisphénol A dans une solution de SBR du pH allant de 3 à 9 à 25°C.

Comme on peut le voir dans la figure IV.3, l'intensité de pic d'oxydation de bisphénol A dépend de pH de l'électrolyte. Nous remarquons que l'intensité de courants augmente avec l'augmentation du pH et atteint une valeur maximale à pH=6, puis diminue pour des valeurs de pH supérieures à 6. Donc, le pH optimal correspond à pH égale à 6.



**Figure IV.3.** Effet de pH sur l'intensité de pic d'oxydation de  $10^{-6}$  M BPA sur l'EPC-NCf dans SBR 0.04M (pH allant de 2 à 9) à 50 mV/s

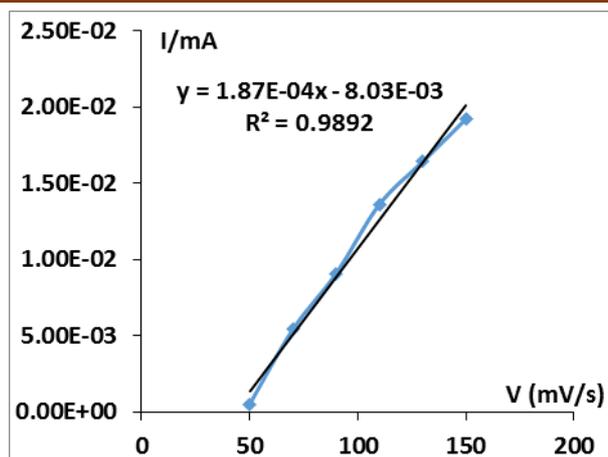
### IV.3 Effet de la vitesse de balayage

Dans le but de déterminer le type de comportement électrochimique du bisphénol A sur la surface d'électrode modifiée, l'influence de la vitesse de balayage sur la réponse voltammétrique de l'EPC-NCf a été examinée par voltammétrie cyclique dans la solution SBR à pH=6 contenant  $10^{-5}$  M de BSA, pour différentes vitesses de balayage de 50 à 150 mV/s à 25°C.

D'après la figure IV.4, on peut observer que l'intensité de courant du pic augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage avec la relation linéaire suivante :

$$I = 1.97 \times 10^{-4} V + 8.03 \times 10^{-3} \quad (R^2=0.9892) \quad \text{Eq. IV.1}$$

Ceci indique que l'oxydation du BPA est contrôlée par un processus d'adsorption du BPA sur l'électrode. Cette étape d'adsorption améliora la sensibilité du capteur développé et conduira à une limite de détection basse.

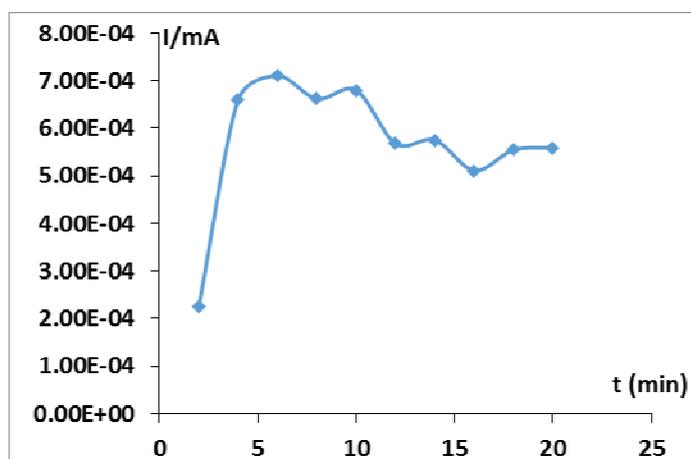


**Figure IV.4.** Effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de pic d'oxydation de  $10^{-6}$  M BPA sur l'EPC-NCf dans SBR 0.04M (pH = 6)

#### IV.4 Effet de temps d'accumulation

Comme l'oxydation de BPA est limitée par une étape d'adsorption, le temps d'accumulation permettra à l'EPC modifié d'être saturée avec l'analyte et d'assurer ainsi une réponse optimale. L'influence de temps d'accumulation sur la réponse voltammétrique de l'EPC-NCf a été examinée par voltammétrie cyclique dans la solution SBR à pH=6 contenant  $10^{-6}$  M de BPA, pour des temps d'agitation allant de 2 à 20 minutes.

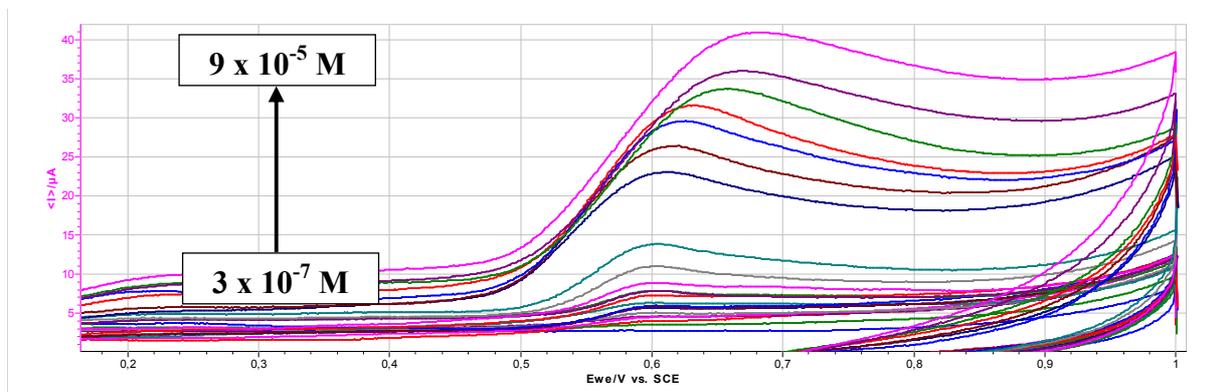
D'après la figure IV.5, nous remarquons que l'intensité du pic d'oxydation de BPA augmente avec l'augmentatin de temps d'agitation puis atteint une intensité maximale à 6min. puis, diminue pour des temps d'accumulation plus long. Donc durée d'accumulation de 6 min est suffisante pour enregistré une bonne sensibilité de l'électrode modifié avec le NCF vis-à-vis du bisphénol A. Par conséquent, un temps de 6min est utilisé pour la poursuite de cette étude.



**Figure IV.5.** Effet de temps d'accumulation sur l'intensité de pic d'oxydation de  $10^{-6}$  M BPA sur l'EPC-NCf dans SBR 0.04M (pH = 6)

#### IV.5 Effet de la concentration

L'analyse quantitative de la concentration de BPA à l'aide du capteur développé a été réalisée par voltamétrie cyclique dans les conditions optimisées de SBR (0,04 M) à pH = 6 et une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  après 6 min d'agitation (Fig. IV.6).



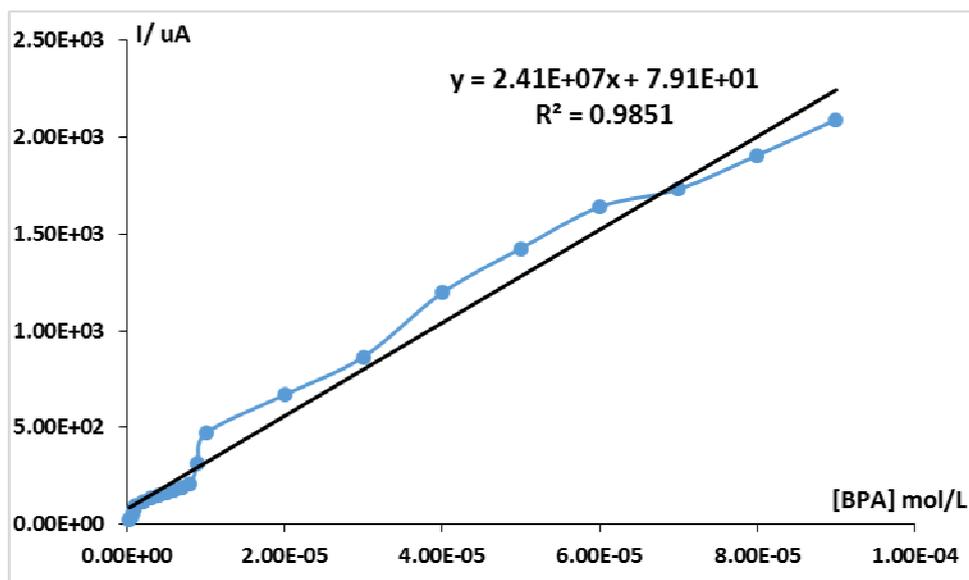
**Figure IV.6.** Voltammogrammes de BPA de  $3 \times 10^{-8}$  à  $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  sur une EPC-NCF dans SBR 0.04M (pH = 6)

La courbe d'étalonnage de l'intensité du courant de pic d'oxydation en fonction de la concentration de [BPA] a été tracée et présentée dans la Figure IV.7. Comme on peut le voir, l'intensité de courant du pic augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration du BPA et présente un large domaine de linéarité de  $3 \times 10^{-8}$  à  $9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , avec l'équation de la droite de régression linéaire suivante :

$$I = 2.41 \times 10^7 [\text{BPA}] + 79.1 \quad (R^2 = 0.9851) \quad \text{Eq. IV.2}$$

La limite de détection de la méthode proposée est de  $3.4 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , calculée à partir de la formule :  $LD = 3.3 \times SD/b$  Eq. IV.3

Où, SD est l'écart type de la régression linéaire et b sa pente.



**Figure IV.7.** Courbe d'étalonnage de l'intensité de pic d'oxydation de BPA en fonction la concentration de BPA sur l'EPC-NCf dans SBR 0.04M (pH = 6) .

#### IV.6 Répétabilité

La répétabilité de l'électrode développée a été évaluée en réalisant 3 essais successifs sur la même électrode pour trois différentes concentrations  $10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-6}$  et  $10^{-5}$  M.

Les résultats obtenus en terme d'écart-type relatif (RSD) sont présentés dans le tableau IV.1, ils indiquent une répétabilité très appréciable (RSD < 1 %).

**Tableau IV.1.** Etude de la répétabilité de bisphénol A sur l'EPC-NCf pour différentes concentration dans SBR 0.04M (pH = 6)

Concentration (M)	L'écart type relatif de la répétabilité(RSD%)
$10^{-6}$	0.003
$5 \times 10^{-6}$	0.700
$10^{-5}$	0.840

#### IV.7 Reproductibilité

La reproductibilité de l'électrode développée a été évaluée en réalisant 3 essais sur différentes électrodes préparées avec la même procédure et la même composition de pâte pour trois différentes concentrations  $10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-6}$  et  $10^{-5}$  M.

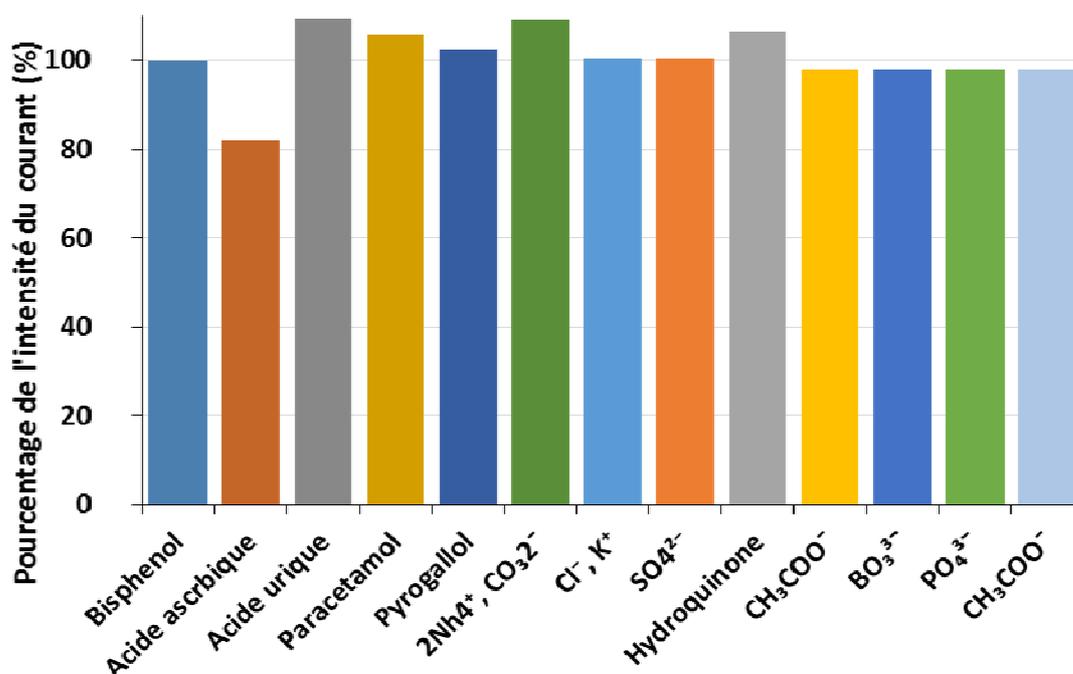
Les résultats obtenus en terme d'écart-type relatif (RSD) sont présentés dans le tableau IV.2, ils indiquent une bonne reproductibilité du capteur (RSD < 6 %).

**Tableau IV.2.** Etude de la reproductibilité de bisphénol A sur l'EPC-NCf pour différentes concentration dans SBR 0.04M (pH = 6)

Concentration (M)	L'écart type relatif de la reproductibilité (RSD%)
$10^{-6}$	1.611
$5 \times 10^{-6}$	0.590
$10^{-5}$	5.580

#### IV.8 Effets des interférants

Dans le cadre de l'étude de la sélectivité du capteur, nous avons enregistré la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée avec le NCf en présence des espèces qui peuvent influencer la réponse du capteur à la même concentration (Figure IV.8).



**Figure IV.8.** La réponse de  $10^{-5}$  M BPA en présence de certaines substances potentiellement interférentes sur l'EPC-NCf dans SBR 0,04 M (pH = 6).

D'après les résultats obtenus, la plupart des interférents étudiés ne présentent aucun effet sur l'intensité de pic d'oxydation du BPA (variation < 8 %). Une grande influence a été observée avec l'acide ascorbique avec une variation d'intensité de courant d'environ 17 % et ceci est dû probablement à la présence des groupements fonctionnels électroactifs similaires. Afin de préserver la sélectivité du BPA pour les échantillons contenant ces interférents, il est préférable de les diluer pour minimiser leurs concentrations et d'analyser les faibles concentrations de BPA avec une étape d'adsorption pour garantir la spécificité de la réponse.

Par conséquent, les résultats démontrent une bonne sélectivité de l'EPC-NCF envers la détection du BPA.

Les résultats exposés dans ce chapitre ont permis de montrer l'efficacité de l'électrode EPC-NCF pour une analyse quantitative du bisphénol A. L'électrode développée présente des avantages séduisants notamment la simplicité de la procédure de fabrication, son faible coût avec des performances analytiques intéressantes, à savoir un large domaine de linéarité, une faible limite de détection, une grande sensibilité, une sélectivité appréciable avec une bonne répétabilité et reproductibilité pour la détection électrochimique du bisphénol A.

## *Conclusion générale*

### Conclusion générale

Dans le cadre de la réalisation de notre projet de fin d'étude, nous nous sommes intéressés au développement d'un nouveau capteur électrochimique simple, rapide et efficace pour la détection quantitative du Bisphénol A. C'est dans cet objectif que nous avons élaboré une électrode à pâte de carbone modifiée par le noir de carbone fonctionnalisée (EPC-NCf). Cette composition de pâte de carbone nanostructurée améliore considérablement la surface d'électrode ainsi que le transfert d'électrons.

Les caractéristiques électrochimiques de l'électrode modifiée ont été étudiées par voltammétrie cyclique. Dans le but d'optimiser la réponse du capteur élaboré plusieurs paramètres ont été évalués à savoir la composition de la pâte d'électrode, le pH du milieu, le temps de accumulation, et la vitesse de balayage.

Les conditions opérationnelles optimales ont été obtenues par voltammétrie cyclique dans une solution SBR (0.04 M) comme électrolyte support à pH à 6, après 6 minutes d'agitation à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Les résultats obtenus montrent une large réponse linéaire dans le domaine de concentration allant de  $3 \times 10^{-8}$  à  $9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  avec une limite de détection estimée à  $3.4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ . De plus, l'EPC-NCf présente une sélectivité élevée, une bonne répétabilité et reproductibilité (< 8 %). Ce capteur offre des avantages dans sa capacité à détecter le bisphénol A d'une manière sélective en utilisant une procédure simple, économique et rapide.

En perspective, nous proposons:

- De valider ce travail sur des échantillons réels pour prouver l'efficacité et la faisabilité d'utilisation de ce capteur pour l'analyse d'échantillon sur terrain.
- Développer d'autres capteurs performants pour analyser d'autres produits phénoliques.

## Références

- [1] Bisphénol A-Base de données fiches toxicologiques. (2022). INRS, 1.
- [2] Règlement (UE) relatif à l'utilisation du bisphénol A dans les vernis et les revêtements destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et modifiant le règlement (UE) no 10/2011 en ce qui concerne l'utilisation de cette substance dans les matériaux en matière plastique entrant en contact avec des denrées alimentaires. (2018). Journal officiel de l'Union européenne, 41, 7.
- [3] Lu, Y., Liang, X., Niyungeko, C., Zhou, J., Xu, J. & Tian, G. (2018). A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry, *Talanta*, 178, 324.
- [4] Tajik, S., Beitollahi, H., Nejad, F.G., Safaei, M., Zhang, K., Le, Q.V., Varma, R. S., Jang, H. W. & Shokouhimehr, M. (2020). Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes, *RSC Advances*, 10, 21561.
- [5] OULARBI, L., (2018). Étude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques, Thèse de Doctorat, Sorbonne Université, Université Hassan II Casablanca, 20.
- [6] Calvet, R. (2005). Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales ; Ed France Agricole, 153.
- [7] Piller, G. (1985). Capteur de mesure et de détection, Ed Presses, 2<sup>ème</sup> édition, Polytechniques Romandes, 7.
- [8] Touati, A. (2017). Elaboration de nouveaux capteurs chimiques et biocapteurs sélectifs pour la détection du zinc et de l'urée dans les milieux réels, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, 43.
- [9] Shrivastava, A. & Gupta, V. B. (2011). Method for the determination of limit of detection and limit of quantification of the analytical methods, *Chronicles of Young Scientists*, 2 (1), 21.

- [10] Gründler, P. (2017). Chemical Sensors, ChemTexts, 3, 16.
- [11] J-Renault, N., Martelet, C. & Clechet, P. (1994). Capteurs chimiques et biochimiques, Techniques de L'ingénieur, R 420, 360.
- [12] Asch, G. & Poussery, B. (2017). Les capteurs en instrumentation industrielle, Ed Dunod, 8<sup>ème</sup> édition, 45.
- [13] Pejčić, B. & Marco, R.D. (2006). Impedance spectroscopy: Over 35 years of electrochemical sensor optimization, Electrochimica Acta, 51, 6217.
- [14] Hafaid, I. (2009). Etude physicochimique de capteurs base de nanomatériaux pour des applications biomédicales, Thèse de doctorat, Université INSA de Lyon, 2009, 60.
- [15] Wazir, U. & Mokbel, K. (2019). Bisphenol A: A Concise Review of Literature and a Discussion of Health and Regulatory Implications. In Vivo, 33(5), 1421.
- [16] MARRUCHI, W. (2021). Le bisphénol A : Données Actuelles, Médecine humaine et pathologie, Thèse de Doctorat, Université Nice-Sophia Antipolis, 65.
- [17] Gouzy, A. & Brignon, J.-M. (2010). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Bisphénol, INERIS-DRC-10-102-861-0125B.
- [18] Pruvost-Couvreur, M. (2020). Estimation de l'exposition humaine tout au long de la vie aux contaminants chimiques par l'alimentation, Thèse de Doctorat, Ecole nationale vétérinaire de Nantes, 43.
- [19] Lamprea-Bretonneau, K. & Gromaire, M.-C. (2014). Potentiel d'émission d'alkylphénols et de bisphénol A par lessivage des matériaux de construction et consommables automobiles », ANR INOGEV : Innovations pour une Gestion durable de l'Eau en Ville, Tâche 3, Rapport final de recherche, Ecole des Ponts ParisTech, 62.
- [20] Powell, C., Mesnage, R., Antoniou, M.-N. & Vandenberg, L.-N. (2023). Low dose effects of environmental chemicals: Bisphenol A as a case study, Reference Module in Biomedical Sciences.
- [21] Dumas, M., Dupuis, A., Albouy-Llaty, M., Venisse, N., Pierre Eugene, P., Munier, M., Sibilia, P., Rodien, P., Deceuninck, Y., Bichon, E., Veyrand, B., Marchand, P., Le

- Bizec, B., Migeot, V. & Carato, P. (2020). Synthèse et évaluation biologique de dérivés halogénés du Bisphénol A, *Annales d'Endocrinologie*, 81(4), 254.
- [22] Adams, R.N. (1958). Carbon paste electrodes, *Analytical Chemistry*, 30, 1576.
- [23] Olson, C. & Adams, R.N. (1960). Carbon paste electrodes : Application to anodic voltammetry, *Analytical Chemistry*, 22, 582.
- [24] Olson, C. & Adams, R.N. (1963). Carbon paste electrodes : Application to cathodic reduction and anodic stripping voltammetry, *Analytical Chemistry*, 29, 358-368.
- [25] Jacobs, E.S. (1963). Anodic stripping voltammetry of gold and silver with carbon paste electrodes. *Analytical Chemistry*, 35, 2112.
- [26] Karimi, F., Fallah -Shojaei, A., Tabatabaeian, K. & Shakeri, S. (2017). CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle/ ionic liquid modified carbon paste electrode as an amplified sensor for epirubicin analysis as an anticancer drug. *Journal of Molecular Liquids*, 242, 685.
- [27] Gheibi, S., Gharibi, G., Khalilzadeh, M.A. & Pourfarzad, A. (2017). Electrochemical analysis of ascorbic acid in food and drug samples using a biosynthesized Ag nanoparticle as a mediator in carbon paste matrix. *Analytical Bioanalytical Electrochemistry*, 9, 365.
- [28] Svancara, I., Vytras, K., Barek, J. Zima, J. (2001). Carbon Paste electrodes in modern Electroanalysis, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 3 (4), 311.
- [29] Svancara, I., Walcarius, A., Kalcher, K. & Vytras, K. (2009). Carbon paste electrodes in the new millennium. *Central European Journal of Chemistry*, 7, 598.
- [30] Svancara, I., Vytras, K., Kalcher, K., Walcarius, A. & Wang, J. (2009). Carbon paste Electrode in Facts, Numbers, and Notes : A Review on the occasion of the 50-Years Jubilee of carbon paste in Electrochemistry and Electroanalysis ; *Electroanalysis*, 21, 2.
- [31] Svancara, I., Vytras, K., Renger, F., Smyth, M.R. (1992). Application of carbon paste electrodes in electroanalysis, *chemicko-technologika, Pardubice*, 56, 21.

- [32] Svancara, I.&Schachal,K. (1999). Testing of unimodified carbon paste electrodes, *Analytical chemistry*, 93,490.
- [33] Adarakatti, P.S. &Kempahanumakkagari, S.K. (2019). Modified electrodes for sensing, *Electrochemistry*, 15, 58.
- [34] Yang, N., Swain, G.M. & Jiang, X. (2016). Nanocarbon Electrochemistry and Electroanalysis: Current Status and Future Perspectives, *Electroanalysis*, 28, 27.
- [35] La chimie pour tous, Electrode de référence : calomel et AgCl, de site inetrnet : <https://www.lachimie.fr/solutions/electrode-reference.php>. Consulté le 2 juin 2023.
- [36] Bankolea, M.T., Abdulkareemb, A.S., Tijania,,J.O., Ochigboa, S.S., Afolabic,A.S. & Roosd, W.D. (2017). Chemical oxygen demand removal from electroplating wastewater by purified and polymer functionalized carbon nanotubes adsorbents, *Water Resources and Industry*, 33, 50.
- [37] Hussain, O.-A.,Hathout, A.-S.,Abdel-Mobdy, Y.-E. Rashed,M.M., Abdel Rahim, E.A. &Fouzy,A.S.M. (2023).Preparation and characterization of activated carbon from agricultural wastes and their ability to remove chlorpyrifos from water, *Toxicology reports*,146,154.

## Résumé

Le but de ce travail est le développement d'un nouveau capteur électrochimique simple, rapide et efficace pour la détection du bisphénol A. C'est dans ce contexte que nous avons élaboré une électrode modifiée par le noir de carbone fonctionnalisée. Les performances analytiques de ce capteur développé ont été étudiées par la technique de voltammétrie cyclique. Des résultats encourageants ont été obtenus à savoir un large domaine de linéarité entre  $3 \times 10^{-8}$  M et  $9 \times 10^{-5}$  M, une limite de détection faible de l'ordre de  $10^{-8}$  M, une grande sensibilité, une sélectivité acceptable ainsi qu'une bonne répétabilité et reproductibilité pour la détection sélective du Bisphénol A.

**Mots-clés:** capteurs électrochimiques, électrode modifiée, voltammétrie cyclique, Noir de carbone fonctionnalisée, Bisphénol A.

## Abstract

The aim of this work is the development of a new simple, fast and efficient electrochemical sensor for the detection of bisphenol A. It is in this context that we have developed a modified electrode by functionalized carbon black. The analytical performances of this developed sensor were studied by the technique of cyclic voltammetry. Encouraging results have been obtained, namely a wide range of linearity between  $3 \times 10^{-8}$  M and  $9 \times 10^{-5}$  M, a low detection limit of  $10^{-8}$  M, high sensitivity, acceptable selectivity as well as a good repeatability and reproducibility for the selective detection of Bisphenol A.

**Keywords:** electrochemical sensors, modified electrode, cyclic voltammetry, functionalized carbon black, Bisphenol A.