

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



**Département du Génie des
Procédés et Environnement**



Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en
Génie des Procédés et Environnement

**Conception d'un capteur électrochimique à base de
carbone graphite et d'extraits végétaux pour la
détection d'éléments traces métalliques dans l'eau**

Présenté par : Mr. Walid HADDOUCHE

Sous la direction de Mme. Naima DJELLOULI MCB

Présenté et soutenu publiquement le 17 Juillet ,2024 Devant le jury composé de :

Présidente	Mme. Naima BELHANECHÉ	Professeure	ENP
Examineur	Mme. Leila BENSADALLAH	MCB	ENP
Promotrice	Mme. Naima DJELLOULI	MCB	ENP
Encadrante	Mme. Fatima BOUAOUD	Doctorante	ENP
Encadrant	Mr. Mohamed KHERAT	Doctorant	ENP/CDER
Invité	Mr. M'hamed BOUSBAI	MCB	ENP

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



**Département du Génie des
Procédés et Environnement**



Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en
Génie des Procédés et Environnement

**Conception d'un capteur électrochimique à base de
carbone graphite et d'extraits végétaux pour la
détection d'éléments traces métalliques dans l'eau**

Présenté par : Mr. Walid HADDOUCHE

Sous la direction de Mme. Naima DJELLOULI MCB

Présenté et soutenu publiquement le 17 Juillet ,2024 Devant le jury composé de :

Présidente	Mme. Naima BELHANECHÉ	Professeure	ENP
Examineur	Mme. Leila BENSADALLAH	MCB	ENP
Promotrice	Mme. Naima DJELLOULI	MCB	ENP
Encadrante	Mme. Fatima BOUAOUD	Doctorante	ENP
Encadrant	Mr. Mohamed KHERAT	Doctorant	ENP/CDER
Invité	Mr. M'hamed BOUSBAI	MCB	ENP

Dédicace

“

*À mes très chers parents, qui m'ont donné la vie et élevé
avec amour et rigueur, je vous dis merci du fond du cœur, et
j'espère pouvoir vous repayer un jour*

À tous ceux qui me sont chers, à vous tous

Merci.

”

- Walid

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience nécessaires à mener ce travail à son terme.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes parents pour leur amour, leur soutien inconditionnel et leurs sacrifices tout au long de mon parcours. Leur présence a été une source inépuisable de persévérance et de force.

Je tiens à exprimer ma plus sincère reconnaissance envers mes sœurs pour leurs précieux conseils et le soutien indéfectible qu'elles m'ont apporté tout au long de ma vie.

Je tiens également à remercier ma promotrice, **Mme. Naima DJELLOULI**, ainsi que mes encadrants, **Mme. Fatima BOUAOUD** et **M. Mohamed KHERAT**, pour leurs conseils avisés, leur patience et leurs encouragements. Leur œil critique a été extrêmement précieux pour structurer ce travail et améliorer la qualité des différentes sections.

Je souhaite aussi remercier tous les techniciens de laboratoire pour avoir rendu mes expériences au laboratoire simples et agréables, en particulier ceux de notre département, ainsi que ceux du QHSE-GRI et du Génie Chimique. atoire facile et apaisante, et spécifiquement ceux de notre département ainsi que ceux du QHSE-GRI et du Génie Chimique.

Je tiens aussi à remercier les responsables et membres du laboratoire du Génie Minier de nous avoir bien laissé effectuer nos analyses chez eux.

Que les membres du jury trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'honneur qu'ils me font en prenant le temps de lire et d'évaluer ce travail.

Je souhaite aussi remercier l'équipe pédagogique et administrative de l'ENP pour leurs efforts visant à nous offrir une excellente formation.

Pour finir, je souhaite remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

ملخص

يتناول هذا العمل الكشف عن المعادن الثقيلة في المحلول باستخدام قطب عجينة الكربون المعدل بمستخلصات نباتية من أوراق شجرة الأوكالبتوس. تم الحصول على هذه المستخلصات النباتية عن طريق النقع الكحولي باستخدام الميثانول. يحتوي هذا القطب على 10% من المستخلص النباتي، والذي يحتوي على الفلافونويدات والبوليفينولات التي تسمح بترابط المعادن الثقيلة، مما يتيح الكشف عنها وقياسها. أظهرت النتائج أن المركبات الفلافونويدية الكلية في المستخلص النباتي بلغت 2.06 ملغ/غ من المستخلص، بينما بلغت البوليفينولات الكلية 161 ملغ/غ من المستخلص النباتي سمح قطب (غرافيت-المستخلصات النباتية) الذي تم تحضيره بالكشف الكهروكيميائي عن ثلاثة معادن ثقيلة مستهدفة هي: الرصاص (Pb^{2+})، الكاديوم (Cd^{2+})، والنحاس (Cu^{2+}) بحدود كشف بلغت 57.9 ميكروغرام/لتر، 81.2 ميكروغرام/لتر، و29.2 ميكروغرام/لتر على التوالي باستخدام تقنية الفولتامترية التفاضلي.

الكلمات المفتاحية: قطب؛ عجينة الكربون؛ مستخلصات نباتية؛ فلافونويدات؛ بوليفينولات؛ معادن ثقيلة.

Abstract

The present work deals with the detection of heavy metals in solution using a novel carbon paste electrode doped with Eucalyptus globulus leaf extracts. To our knowledge, this modification approach is novel. These plant extracts were obtained by alcoholic maceration using methanol. This electrode holds 10% of extract by weight, containing polyphenols and flavonoids that chelate heavy metals, enabling their detection. Results show that total flavonoid content was about 2.06 mg/g of extract and total polyphenols were about 161 mg/g of extract. The (graphite-plant extracts) electrode allows the electrochemical detection of three heavy metals: Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} with detection limits of $57.9 \mu\text{g.L}^{-1}$, $81.2 \mu\text{g.L}^{-1}$, and $29.2 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectively using the differential pulse anodic stripping voltammetry technique.

Key-words: Electrode; Carbon paste; Vegetal extracts; Flavonoids; Polyphenols; HMI.

Résumé

Le présent travail concerne la détection des métaux lourds en solution à l'aide d'une nouvelle électrode à pâte de carbone modifiée par des extraits végétaux de feuilles d'Eucalyptus globulus. À notre connaissance, cette approche de modification n'a jamais été réalisée auparavant. Ces extraits végétaux ont été obtenus par macération alcoolique en utilisant le méthanol. Cette électrode comporte 10 % d'extrait végétal, contenant des flavonoïdes et des polyphénols qui permettent la chélation des métaux lourds, permettant ainsi la détection des métaux lourds cibles. Les résultats montrent que les flavonoïdes totaux contenus dans l'extrait végétal étaient de 2,06 mg/g d'extrait, tandis que les polyphénols totaux étaient de 161 mg/g d'extrait végétal. L'électrode (graphite-extraits végétaux) ainsi préparée a permis la détection électrochimique de trois métaux lourds cibles : le Pb^{2+} , le Cd^{2+} ainsi que le Cu^{2+} avec des limites de détection de $57,9 \mu\text{g.L}^{-1}$; $81,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $29,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement, en utilisant la technique de redissolution anodique.

Mots-clés : Électrode ; Pâte de carbone ; Extraits végétaux ; Flavonoïdes ; Polyphénols ;

Table des matières

Liste des tableaux	
Table des figures	
Liste des acronymes	
Introduction générale	13
1 Etat de l'Art	
Etat de l'Art	
1.1 Le problème de la détection des métaux dans l'eau	16
1.2 Santé et législation	17
1.3 Techniques classiques pour la détection des ETM	21
1.3.1 Spectrométrie d'absorption atomique	22
1.3.2 Spectrométrie de fluorescence atomique	22
1.3.3 Spectrométrie de fluorescence X	23
1.4 Méthodes électrochimiques pour la détection des ETM	24
1.4.1 Techniques Potentiostatiques	25
1.4.2 Techniques Galvanostatiques	26
1.4.3 Techniques de Mesure d'Impédance	27
1.4.4 Techniques d'Électroluminescence	27
1.5 Les types d'électrodes	27
1.5.1 Électrode en carbone vitreux	28
1.5.2 Électrode en graphite	28
1.5.3 Électrode en pâte de carbone	29
1.5.4 Électrode imprimée par sérigraphie (SPE)	29
1.6 Récentes tendances dans la modification des électrodes pour la détection des ETM	30
1.6.1 Variantes d'électrodes à base de mercure (Hg) et modificateurs d'électrodes au bismuth	30
1.6.2 Matériaux inorganiques comme modificateurs d'électrodes	32
1.6.3 Nanoparticules comme modificateurs d'électrodes	32
2 Partie Expérimentale	

Partie Expérimentale	
2.1	Extraction des composés bio-actifs 36
2.1.1	Matériels et Méthodes 36
2.1.2	Choix des plantes 36
2.1.3	Lavage et Séchage 37
2.1.3.1	Protocole de lavage 37
2.1.3.2	Protocole de séchage 37
2.1.4	Protocole de broyage 38
2.1.5	Protocole d'extraction 38
2.1.6	Séparation de l'extrait du solvant 40
2.1.7	Affinage de l'extrait et Tamisage 41
2.1.8	Caractérisation des composés bioactifs 42
2.1.8.1	Matériels et méthodes 42
2.1.8.2	Caractérisation de la teneur totale en flavonoïdes (TFC) . . 42
2.1.8.2.1	Calcul de la teneur en flavonoïdes totaux (TFC) de l'extrait 43
2.1.8.3	Caractérisation de la Teneur Totale en Phénols (TPC) . . . 44
2.1.8.3.1	Calcul de la teneur en polyphénols totaux (TPC) de l'extrait 45
2.1.8.4	Discussions de nos résultats d'extraction 45
2.2	Elaboration de l'électrode 46
2.2.1	Matériels et Méthodes 46
2.2.2	Optimisation de la Consistance de l'Électrode 46
2.3	Détection électrochimique des métaux 47
2.3.1	Matériel et Méthodes 47
2.3.2	Caractérisation électrochimique des électrodes 48
2.3.3	Détection du Cuivre 50
2.3.3.1	Mode Opérateur 50
2.3.3.2	Courbe de calibration du cuivre 53
2.3.3.3	Limite de détection et de quantification 55
2.3.4	Détection du Plomb 55
2.3.4.1	Mode opératoire 55
2.3.4.2	Courbe de calibration pour le plomb 56
2.3.4.3	Limite de détection et de quantification 58
2.3.5	Détection du Cadmium 58
2.3.5.1	Mode opératoire 58
2.3.5.2	Courbe de calibration pour le cadmium 59
2.3.5.3	Limite de détection et de quantification 61
2.3.6	Discussion des résultats de la détection des métaux 61
2.4	Analyse MEB couplé à l'EDS 63
2.4.1	Analyse de la face immergée de l'électrode 63
2.4.1.1	Analyse à 20 microns 63
2.4.1.2	Analyse à 100 microns 66

2.4.2	Analyse de la face cachée de l'électrode	68
2.4.3	Discussions et Interprétation des résultats de l'EDS	71
3	Conclusion et perspectives	
3.1	Conclusion générale	74
3.2	Perspectives	74
	Bibliographie	75
	Webographie	84
	Annexes	
	Figures	87
	Tableaux	88

Liste des tableaux

1.1	Comparaison des métaux lourds, de leurs sources anthropogéniques, des PMT-DI (dose quotidienne tolérable provisoire) de l'OMS et des effets sur la santé.[1]	19
1.2	Niveaux maximums tolérés de métaux lourds dans l'eau potable, exprimés en mg.L^{-1} par différentes agences.	20
1.3	Valeurs limites des ETM de rejets d'effluents liquides industriels[23]	21
1.4	Analyse des échantillons.[24]	24
2.1	Matériels et produits requis pour l'extraction	36
2.2	Matériels et produits requis pour la caractérisation des composés bioactifs	42
2.3	Matériels et produits requis pour la détection électrochimique	48
2.4	Comparaisons des limites de détection de notre électrode avec des travaux antérieurs	62
2.5	Analyse des éléments métalliques pour la face immergée - Agrandi à $20\mu\text{m}$	64
2.6	Analyse des oxydes métalliques pour la face immergée - Agrandi à $20\mu\text{m}$	65
2.7	Paramètres du MEB pour l'analyse de la face immergée - Agrandi à $20\mu\text{m}$	65
2.8	Analyse des éléments métalliques pour la face immergée - Agrandi à $100\mu\text{m}$	66
2.9	Analyse des oxydes métalliques pour la face immergée - Agrandi à $100\mu\text{m}$	67
2.10	Paramètres du MEB pour l'analyse EDS de la face immergée à $100\mu\text{m}$	68
2.11	Analyse des éléments métalliques pour la face cachée de notre électrode	70
2.12	Analyse des oxydes métalliques pour la face cachée de notre électrode	70
2.13	Paramètres du MEB pour l'analyse EDS de la face cachée de notre électrode à $20\mu\text{m}$	71
3.1	Préparation de la solution d' AlCl_3	88
3.2	Etalons solutions quercétine	88
3.3	Solutions étalons d'acide gallique	88
3.4	Préparation de la solution mère de cuivre	89
3.5	Solutions de calibration de Cuivre	89
3.6	Préparation de la solution mère de plomb	90
3.7	préparation du tampon d'acétate	90
3.8	Solutions de calibration de Plomb	90
3.9	Préparation de la solution mère de cadmium	91
3.10	Solutions de calibration de Cadmium	91

Table des figures

1.1	Schéma de fonctionnement d'une spectrométrie d'absorption atomique[24] . . .	22
1.2	Schéma de fonctionnement d'une spectrométrie de fluorescence atomique[24]	23
1.3	Schéma de fonctionnement d'une spectrométrie de fluorescence à rayons-x [24]	23
1.4	Schéma de fonctionnement d'un potentiostat	26
1.5	Schéma de fonctionnement d'un galvanostat	26
2.1	Macérats de l' <i>E.G</i> et de l' <i>A.R</i>	39
2.2	Filtrat d' <i>E.G</i> au cours des différentes macérations	40
2.3	Extrait végétal d' <i>E.G</i> après évaporation du méthanol	41
2.4	Teneur totale en flavonoïdes pour les espèces étudiées	43
2.5	Teneur totale en phénols pour les espèces étudiées	45
2.6	Électrodes à pâte de carbone	47
2.7	Mesure de potentiel à circuit ouvert	49
2.8	Voltamétrie cyclique comparant l'électrode témoin à l'électrode de type 1 dans les mêmes conditions, 3 mg.L ⁻¹ de cuivre, HCl pH 2, scan rate de 50 mV/s .	50
2.9	Aménagement d'une cellule électrochimique à trois électrodes	51
2.10	Branchement du potentiostat à la cellule électrochimique à trois électrodes .	52
2.11	Courbe de calibration pour la détection du cuivre	54
2.12	Courbe de calibration pour la détection du plomb	57
2.13	Courbe de calibration pour la détection du cadmium	60
2.14	Face immergée de l'électrode à différents taux d'agrandissement	63
2.15	Zone d'application de l'analyse EDS pour la face immergée - Agrandie à 20 μ m	64
2.16	Courbe d'intensité indiquant les éléments présents à la face immergée - Agrandi à 20 μ m.	66
2.17	Zone d'application de l'analyse EDS pour la face immergée - Agrandie à 100 μ m	67
2.18	Courbe d'intensité indiquant les éléments présents à la face immergée de notre électrode - Agrandi à 100 μ m	68
2.20	Zone d'application de l'analyse EDS pour la face cachée	69
2.19	Face cachée de l'électrode à différents taux d'agrandissement	69
2.21	Courbe d'intensité indiquant les éléments présents à la face cachée de notre électrode.	71
3.1	Courbe d'étalonnage des flavonoïdes totaux	87
3.2	Courbe d'étalonnage des polyphénols totaux	87

Liste des acronymes

Ag	<i>Argent</i>
Al	<i>Aluminium</i>
Au	<i>Or</i>
As	<i>Arsenic</i>
Bi	<i>Bismuth</i>
Cd	<i>Cadmium</i>
CE	<i>Counter electrode</i>
Co	<i>Cobalt</i>
CPE	<i>Carbon paste electrode</i>
Cr	<i>Chrome</i>
Cu	<i>Cuivre</i>
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i>
DPASV	<i>Differential pulse anodic stripping voltammetry</i>
DPV	<i>Differential pulse voltammetry</i>
d.d.p	<i>Différence de potentiel</i>
EAE	<i>Enzyme-assisted extraction</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
ETM	<i>Eléments traces métalliques</i>
Fer	<i>Fer</i>
GCE	<i>Glassy carbon electrode</i>

GE	<i>Graphite electrode</i>
Hg	<i>Mercure</i>
LOD	<i>Limit of detection</i>
LOQ	<i>Limit of quantification</i>
MAE	<i>Microwave-assisted extraction</i>
MEB	<i>Microscopie électronique à balayage</i>
Mn	<i>Manganèse</i>
MSPD	<i>Matrix solid-phase dispersion</i>
OCP	<i>Open circuit potential</i>
Pb	<i>Plomb</i>
PLE	<i>Pressurized liquid extraction</i>
PMTDI	<i>Provisional maximum tolerable daily intake</i>
PPB	<i>Parts per billion</i>
PPM	<i>Parts per million</i>
PPT	<i>Parts per trillion</i>
RE	<i>Reference electrode</i>
SAA	<i>Spectrométrie d'absorption atomique</i>
SFA	<i>Spectrométrie fluorescence atomique</i>
SFE	<i>supercritical fluid extraction</i>
SFX	<i>Spectrométrie de fluorescence à rayons-X</i>
SPE	<i>Screen printed electrode</i>
SWASV	<i>Square wave anodic stripping voltammetry</i>
SWV	<i>Square wave voltammetry</i>
TFC	<i>Total flavonoids content</i>
TPC	<i>Total phenolic content</i>
UAE	<i>Ultrasound-assisted extraction</i>

WE *Working electrode*

Zn *Zinc*

Introduction générale

Depuis l'avènement de l'industrie, les métaux lourds, tels que le plomb, le mercure, le cadmium et l'arsenic, posent de plus en plus de graves problèmes pour la santé humaine et l'environnement. Leur toxicité est bien documentée et ils sont impliqués directement ou indirectement dans une variété d'effets nocifs sur les tissus des organismes vivants [1]. Sur le plan environnemental, les métaux lourds proviennent principalement des activités humaines telles que l'exploitation minière [2], l'industrie [3], l'agriculture [4] et les rejets d'eaux usées [5]. Une fois libérés dans l'environnement, ils peuvent contaminer les sols, les cours d'eau et l'air, créant des effets en cascade dans les écosystèmes [6]. La bioaccumulation dans les organismes aquatiques et terrestres peut conduire à des perturbations écologiques significatives, menaçant la biodiversité et affectant les chaînes alimentaires. Par exemple, les poissons contaminés peuvent transférer des métaux lourds à leurs prédateurs, y compris les humains, exacerbant ainsi les problèmes de santé. Afin de contrôler ces métaux lourds et venir à bout de leurs dangers, des méthodes efficaces de détection et de surveillance sont essentielles. Parmi ces méthodes on cite la détection électrochimique qui se distingue par sa sensibilité, sa rapidité et son coût relativement faible [7]. En effet, les électrodes à base de carbone par exemple, qu'elles soient modifiées ou non, sont largement utilisées dans ce contexte [8]. Ces électrodes présentent plusieurs avantages parmi lesquels vient en tête le coût très faible et surtout la possibilité de travailler en faibles volumes de solvants ce qui réduit considérablement l'impact de cette technique sur l'environnement tout en réalisant des économies non négligeables, ce qui les rend idéales pour l'adsorption et la détection d'ions métalliques. Les électrodes en carbone peuvent être modifiées par des nanomatériaux tels que les nanotubes de carbone [9], le graphène [10] ou d'autres polymères conducteurs [11]. Ces modifications augmentent non seulement la conductivité mais aussi la capacité de détection des métaux lourds, permettant d'atteindre des limites de détection très faibles. Des recherches récentes ont montré que des capteurs électrochimiques peuvent détecter des concentrations de métaux lourds bien en dessous des normes réglementaires, offrant ainsi des outils puissants pour la surveillance environnementale [12]. Un autre avantage de la détection électrochimique est sa capacité à être utilisée sur le terrain. Contrairement aux méthodes analytiques traditionnelles, qui nécessitent des laboratoires spécialisés et des équipements coûteux, les capteurs électrochimiques peuvent être intégrés dans des dispositifs portables. Cela permet des analyses en temps réel, facilitant des réponses rapides en cas de contamination. Par exemple, des chercheurs ont développé des dispositifs portables capables de détecter rapidement la présence de plomb dans l'eau, rendant possible une intervention immédiate en cas de contamination [12]. De

plus, la détection électrochimique permet une analyse multi-métaux, ce qui est crucial, car l'exposition à plusieurs métaux lourds simultanément peut avoir des effets synergiques sur la santé [13]. Ainsi, la mise en place de capteurs capables de détecter plusieurs métaux lourds à la fois pourrait améliorer considérablement les efforts de surveillance environnementale et de protection de la santé publique. Dans ce travail, nous avons développé un capteur électrochimique à base de pâte de carbone et d'extraits végétaux d'Eucalyptus globulus qui du fait de leur richesse en flavonoïdes et polyphénols permettent de bien complexer les métaux, facilitant ainsi leur détection électrochimique.

Ce travail sera présenté comme suit :

1. Une partie consacrée à l'état de l'art sur les effets sur la santé et la réglementation en vigueur, les techniques antérieures, les méthodes électrochimiques, les types d'électrodes...
2. Une partie expérimentale consacrée au développement d'une électrode à base de carbone enrichie par des extraits végétaux.
3. L'exposé des résultats et leur interprétation.
4. Une conclusion qui regroupe les résultats les plus importants ainsi que les perspectives possibles pour ce travail.

Chapitre 1

Etat de l'Art

1.1 Le problème de la détection des métaux dans l'eau

L'évolution rapide de la technologie et de l'industrie est, sans aucun doute, l'un des aspects déterminants de la société moderne. Bien que son influence dans notre vie quotidienne soit omniprésente, son impact sur l'environnement est souvent ignoré ou sous-estimé par le grand public. Même si des sources naturelles d'agents polluants chimiques, physiques et pathogènes existent, l'influence anthropique des activités humaines a un impact bien plus significatif sur la contamination de l'eau, du sol et de l'air. En particulier, les masses d'eau sont extrêmement sensibles à la contamination directe provenant des activités industrielles, urbaines et agricoles. On estime que 2 millions de tonnes (le poids approximatif de l'ensemble de la population humaine) d'eaux usées et de déchets industriels et agricoles sont déversés chaque jour dans les eaux du monde [14]; parmi ceux-ci, le problème de l'élimination des déchets de métaux lourds est d'une importance capitale, puisque leurs applications dans les industries technologiques sont en constante augmentation. Même s'il n'existe pas de définition largement acceptée pour ce terme, "métaux lourds" est généralement appliqué à un groupe d'éléments métalliques connus pour être toxiques pour les humains et les écosystèmes à de faibles concentrations. En outre, les menaces sanitaires représentées par les métaux lourds dépassent les organismes aquatiques, car ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes; ainsi, par le biais des chaînes trophiques, la contamination est transférée aux organismes non aquatiques. Il est donc clair que la détection et la quantification des métaux lourds dans les échantillons d'eau est l'un des principaux domaines d'intérêt de la chimie analytique. Des mesures précises et exactes permettent d'évaluer la situation actuelle et les archives historiques permettent d'estimer les tendances futures concernant la contamination et les mesures nécessaires pour son contrôle. De plus, il est largement connu que la toxicité, la biodisponibilité et les mécanismes de transport environnemental de plusieurs métaux lourds (par exemple, l'arsenic, le mercure, le plomb) dépendent fortement de leur état d'oxydation, ce qui rend la détermination de chaque espèce métallique fondamentale, indépendamment de la concentration totale du ou des métaux étudiés[15]. De plus, la concentration totale de métaux lourds dans les échantillons aqueux est généralement inférieure aux niveaux de parties par million (ppm, mg.L^{-1}) ou de parties par milliard (ppb, $\mu\text{g.L}^{-1}$)[16]. Cela, en plus du fait que la concentration de chaque espèce n'est qu'une fraction du total, se traduit par la nécessité de méthodes analytiques hautement sensibles et sélectives pour l'analyse de quantification et de spéciation des métaux lourds et, dans plusieurs cas, par le développement de méthodes de prétraitement des échantillons avant ces déterminations.

Dans ce chapitre, un aperçu des techniques analytiques les plus utilisées pour la détermination des métaux lourds dans les échantillons aqueux est présenté. Une attention particulière sera accordée aux développements récents concernant les aspects environnementaux modernes, tels que la contamination par les nanoparticules. De plus, plusieurs nouvelles techniques de préparation des échantillons sont discutées.

1.2 Santé et législation

Les métaux lourds contaminent les sources d'eau potable par des processus naturels tels que l'altération, la décomposition des restes de plantes et d'animaux ou des forces naturelles comme les volcans, les tremblements de terre ou les tempêtes[17]. Cependant, de nos jours, les activités anthropiques représentent l'une des principales causes de la pollution de l'eau[1]. La pollution de l'eau par les métaux lourds est devenue l'un des problèmes environnementaux modernes les plus importants en raison de la stabilité environnementale des ions métalliques. Les métaux lourds peuvent être classés en métaux essentiels et non essentiels en fonction de leurs fonctions biologiques [18]. Des métaux tels que le *Cu*, le *Zn*, le *Fe*, le *Mn*, le *Mo*, le *Ni* et le *Co* sont des micronutriments essentiels pour maintenir diverses fonctions biochimiques et physiologiques chez les organismes vivants lorsqu'ils sont présents à de très faibles concentrations [19]; cependant, ils deviennent nocifs lorsqu'ils dépassent certaines concentrations seuils. D'autre part, les métaux non essentiels tels que le *Hg*, l'*Ag*, le *Pb*, le *Cd* et l'*As* sont des éléments traces hautement toxiques [20]. L'eau est considérée comme une substance vitale dans l'environnement. L'eau potable est définie par les directives de l'Organisation mondiale de la santé (OMS)[21] comme une eau ne présentant aucun risque significatif pour la santé sur toute une vie de consommation. Par conséquent, les réglementations légales visant à contrôler les limites admissibles de métaux lourds dans l'eau potable destinée à la consommation humaine sont fondamentales. Les métaux lourds abordés dans cette section sont ceux déclarés comme étant une priorité élevée pour la santé humaine, selon l'OMS. Cependant, les niveaux admissibles pour d'autres métaux lourds, établis par différents organismes de réglementation, sont présentés dans le tableau 1.1. Le cadmium est le septième métal lourd le plus toxique selon le classement de l'Agence pour les substances toxiques et le registre des maladies[21]. L'exposition peut causer des dommages graves tels que l'hypertension artérielle, la dysfonction rénale, la dégénérescence osseuse et même le cancer. Par conséquent, le niveau maximal admissible d'ions *Cd* dans l'eau potable, autorisé par les normes de l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (U.S. EPA) et de l'OMS, n'est que de $0,003 \text{ mg.L}^{-1}$, tandis que l'Union européenne a établi un maximum de $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$. Le chrome est l'un des éléments naturels les plus courants dans la croûte terrestre. En raison de ses nombreuses applications dans les processus industriels - principalement dans la fabrication de l'acier ou des tanneries - de grandes quantités de composés de chrome sont rejetées dans l'environnement. Une exposition aiguë et chronique au Cr(VI) peut causer de graves problèmes de santé, allant d'une simple irritation cutanée au cancer du poumon. Selon l'OMS et l'Union européenne, la quantité maximale autorisée de *Cr* dans l'eau potable est de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, tandis que l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis a déclaré une concentration maximale admissible de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Le mercure est l'un des éléments les plus dangereux pour la santé humaine en raison de sa relative solubilité dans l'eau et les tissus vivants et de sa tendance à s'accumuler dans le corps humain. L'OMS et l'Union européenne recommandent une limite de $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ pour la concentration de mercure inorganique dans l'eau potable, tandis que l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis fixe la limite à $0,002 \text{ mg.L}^{-1}$. Le plomb est un élément trace dans la

croûte terrestre et peut causer de graves dysfonctionnements des systèmes neurologique, hématologique, gastro-intestinal, musculo-squelettique, cardiovasculaire, rénal et reproductif, auxquels les jeunes enfants sont particulièrement sensibles. L'Agence de protection de l'environnement des États-Unis a établi une politique de tolérance zéro envers le *Pb* dans les eaux potables. D'autre part, le niveau de tolérance maximal déterminé par l'OMS et l'Union européenne est de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$. L'arsenic est un élément toxique, connu comme cancérigène de classe (I) pour l'homme et omniprésent dans l'environnement sous des formes inorganiques et organiques. Les formes inorganiques de l'As, l'arsénite et l'arséniate, se trouvent principalement dans l'environnement dissoutes dans l'eau, faisant de l'eau potable la principale source d'ingestion pour les humains. L'OMS recommande une limite de $0,010 \text{ mg.L}^{-1}$ d'arsenic dans l'eau potable; cependant, les sources d'eau de millions de personnes dans le monde dépassent cette limite. Le sélénium est un élément nutritionnellement essentiel mais une ingestion excessive entraîne des risques et des dommages graves pour la santé humaine. La limite maximale admissible suggérée par l'OMS et l'Union européenne dans l'eau potable est de $0,010 \text{ mg.L}^{-1}$, tandis que l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis fixe la limite à $0,050 \text{ mg.L}^{-1}$. L'eau potable est la principale source d'exposition humaine à l'aluminium. Les sources d'aluminium dans l'eau incluent l'eau brute et les coagulants à base d'aluminium. Le niveau maximal admissible d'aluminium dans l'eau potable est de $0,0200 \text{ mg.L}^{-1}$ selon l'OMS. Le même niveau a été recommandé par l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis et l'Union européenne[22]. La principale source de nickel dans l'eau potable est la lixiviation des métaux, tels que les tuyaux. Cependant, le nickel peut également être présent à la suite de la dissolution de roches contenant du minerai de nickel. Le Ni à des concentrations élevées peut être toxique pour la peau, les reins, les poumons et le foie. L'OMS fixe une limite seuil pour le Ni de $0,070 \text{ mg.L}^{-1}$ dans l'eau. Cependant, l'Union européenne a établi un niveau maximal encore plus bas, à $0,020 \text{ mg.L}^{-1}$. Le manganèse, un autre élément omniprésent dans l'environnement, représente environ 0,1 % de la croûte terrestre. L'ingestion de concentrations élevées de Mn provenant de l'eau potable peut causer des troubles neurologiques pouvant affecter de manière néfaste le cerveau en développement des nourrissons et une diminution compensatoire de l'absorption gastro-intestinale ainsi qu'une augmentation de l'excrétion biliaire. Par conséquent, l'OMS a établi un niveau de référence pour le manganèse dans l'eau potable à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Néanmoins, des niveaux plus bas ont été établis par l'Union européenne et l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis.

Tableau. 1.1 : Comparaison des métaux lourds, de leurs sources anthropogéniques, des PMTDI (dose quotidienne tolérable provisoire) de l'OMS et des effets sur la santé.[1]

Métal lourd	Sources anthropogéniques	PMTDI (mg.L ⁻¹)	Symptômes et maladies
As	Pesticides, boues biologiques, élimination des déchets industriels, activités minières, additifs pour aliments, insecticides, céramiques, médecine vétérinaire, métallurgie, herbicides, composants électroniques, génération électrique, tannage et textile	0,01	Arsenicose, cancers de la vessie, de la peau, des poumons et des reins
Cd	Raffinage du pétrole, galvanoplastie et industrie des alliages, batteries nickel-cadmium, combustion de charbon, stabilisateurs plastiques	0,003	Emphysème, hypertension, néphropathie, diabète sucré, malformation squelettique
Cr	Pigments, produits chimiques, galvanoplastie, opérations de revêtement, traitement du bois, stockage de données, textiles et tannage du cuir, métallurgie	0,05	Réactions allergiques, éruption cutanée, irritations du nez, saignements de nez, ulcères, affaiblissement du système immunitaire, altération du matériel génétique, dommages aux reins et au foie, cancer
Co	Préparation de semi-conducteurs, médecine nucléaire, émail et peinture sur verre, meules, porcelaine, hydromètres, galvanoplastie, matériaux aérospatiaux, batteries Li-ion	0,002	Paralyse, diarrhée, irritation des poumons, défauts osseux, basse pression artérielle, changements génétiques dans les cellules
Cu	Opérations minières, équipements chimiques et pharmaceutiques, ustensiles de cuisine, fabrication de papier	1,5	Maladie de Menkes, maladie de Wilson, maladies d'Alzheimer et de Parkinson, dommages aux yeux et au foie, vomissements, crampes, convulsions
Fe	Industries du fer et de l'acier, exploitation minière, corrosion des métaux	Pas de directive	Hémochromatose, troubles oculaires, cancer et maladies cardiaques
Pb	Carburants, fabrication de produits électroniques, traitement des métaux, pigments de peinture, galvanoplastie, tannage du cuir et exploitation minière	0,01	Dommages au système reproducteur, dommages au système nerveux central, maladies du foie et des reins
Hg	Opérations minières, tanneries, plombages dentaires, soudures, lampes à vapeur de Hg, installations de placage de métaux, amalgamation, catalyseurs, produits pharmaceutiques, redresseurs, fongicides	0,001	Maladies des reins, des poumons et des yeux, dermatite cutanée, dysfonctionnement du système nerveux
Mn	Corrosion des tuyaux en fer, production d'aciers au manganèse, alliages de ferromanganèse	0,5	Létargie, tremblements, troubles psychologiques, infections respiratoires
Ni	Acier au nickel, alliages non ferreux, superalliages, galvanoplastie, aimants alnico, monnaie, capsules de microphone, batteries rechargeables, revêtement de robinetterie, catalyseurs, prothèses dentaires et chirurgicales	0,02	Anémie, diarrhée, encéphalopathie, hépatite, dommages aux poumons et aux reins, détresse gastro-intestinale, fibrose pulmonaire, œdème rénal, dermatite cutanée, dysfonctionnement du système nerveux central
Zn	Batteries, pigments, alliages de Zn, industrie du caoutchouc, industrie chimique, peintures, boîtes de conserve, revêtements anti-corrosion	3	Dépression, léthargie, incapacité respiratoire, perte d'appétit, diarrhée, maux de tête

Tableau. 1.2 : Niveaux maximums tolérés de métaux lourds dans l'eau potable, exprimés en mg.L^{-1} par différentes agences.

Agence Régulatrice	U.S.EPA	UE	OMS
Cd(II)	0,005	0,005	0,003
Cr total	0,100	0,050	0,050
Hg (inorganique)	0,002	0,001	0,001
Pb(II)	0	0,010	0,010
As (total)	0,010	0,010	0,010
Se (total)	0,050	0,010	0,040
Al(III)	0,200	0,200	0,100 - 0,200
Ni(II)	-	0,020	0,070
Mn(II)	0,050	0,005	0,400
Fe (total)	0,300	0,200	pas de directive
Zn(II)	5,0	2,0	3,0
Cu (total)	1,3	2,0	2,0

Comme il est possible de l'observer, les concentrations de métaux lourds établies comme limites sont, pour la plupart, très faibles. De plus, en raison du fait que certains de ces seuils légaux sont proches ou inférieurs aux limites de quantification de plusieurs techniques analytiques bien établies, telles que la spectrométrie d'absorption atomique, le développement de techniques de préconcentration, qui peuvent améliorer les limites de détection jusqu'à trois ordres de grandeur, gagne continuellement en importance pour obtenir des déterminations précises.

D'autre part, l'Algérie a une réglementation spécifique aux rejets d'effluents liquides d'origines industrielles qui sont susceptibles de contenir des ETM (éléments traces métalliques) 1.3.

Tableau. 1.3 : Valeurs limites des ETM de rejets d'effluents liquides industriels[23]

Paramètres	Concentration en mg.L ⁻¹	
	Valeurs Limites	Valeurs limites anciennes installations
Aluminium	3	5
Cadmium	0,2	0,25
Cuivre Total	0,5	1
Mercure Total	0,01	0,05
Plomb Total	0,5	0,75
Chrome Total	0,5	0,75
Etain Total	2	2,5
Manganèse	1	1,5
Nickel Total	0,5	0,75
Zinc Total	3	5
Fer	3	5

1.3 Techniques classiques pour la détection des ETM

Les métaux sont nécessaires à la réalisation des processus biologiques, mais leur plage de concentration a un effet significatif sur la santé humaine. Il est considéré comme sûr si la plage de concentration des métaux est en dessous de la limite dangereuse. Si elle dépasse les limites autorisées, elle a alors un certain nombre d'impacts cytologiques et physiologiques comme on l'a vu dans le tableau 1.1 .

Il est donc nécessaire d'avoir des méthodes de détection appropriées pour déterminer la présence d'ions métalliques lourds et estimer leur concentration de manière quantitative. Pour cela, des procédures de détection efficaces en termes de temps et de coût doivent être développées. De plus, les méthodes de détection doivent être précises afin qu'elles puissent trouver même des traces d'ions métalliques. De nombreuses techniques sont disponibles pour la détection des ETM, mais il n'existe pas de méthode spécifique applicable à tous les ions.

Les méthodes de détection analytique incluent la spectroscopie d'absorption atomique et d'émission, la spectrométrie de fluorescence atomique, la spectrométrie de fluorescence X, etc. Ces méthodes sont précises mais coûteuses et nécessitent des procédures de prétraitement en laboratoire.

Ces méthodes peuvent déterminer simultanément les concentrations d'ETM pour une grande variété d'éléments. Bien que ces méthodes aient une limite de détection basse, elles sont très coûteuses et nécessitent du personnel qualifié pour faire fonctionner l'équipement compliqué. Certaines méthodes analytiques incluent la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la spectrométrie de fluorescence atomique (SFA), la spectrométrie de fluorescence X (SFX), etc.[24]

1.3.1 Spectrométrie d'absorption atomique

Dans la SAA, les atomes isolés sont stimulés à un état excité depuis l'état fondamental en utilisant une longueur d'onde spécifique, et l'énergie absorbée pendant ce processus est quantifiée. La quantité d'énergie absorbée est proportionnelle à la concentration d'éléments métalliques dans un échantillon donné. La Figure 1.1 montre un schéma bloc du spectromètre d'absorption atomique général. Les parties de base de la SAA sont la source lumineuse, l'atomiseur, le monochromateur, le détecteur et l'affichage électronique. Ici, la source lumineuse est utilisée pour exciter les ions d'un élément spécifique. Pour déterminer les éléments dans l'échantillon en utilisant la SAA, il est nécessaire que les atomes ou ions individuels dans l'échantillon soient bien isolés les uns des autres. Un atomiseur est utilisé pour créer les analytes à partir de l'échantillon. L'émission de flamme peut être utilisée pour identifier les éléments avec une faible énergie d'excitation et la spectroscopie d'absorption atomique peut être utilisée pour identifier les éléments avec une haute énergie d'excitation. Un monochromateur est utilisé pour séparer une longueur d'onde spécifique avant de passer au détecteur. La concentration de l'analyte en solution peut être déterminée en adoptant une technique de calibration dans le dispositif de lecture.[24]

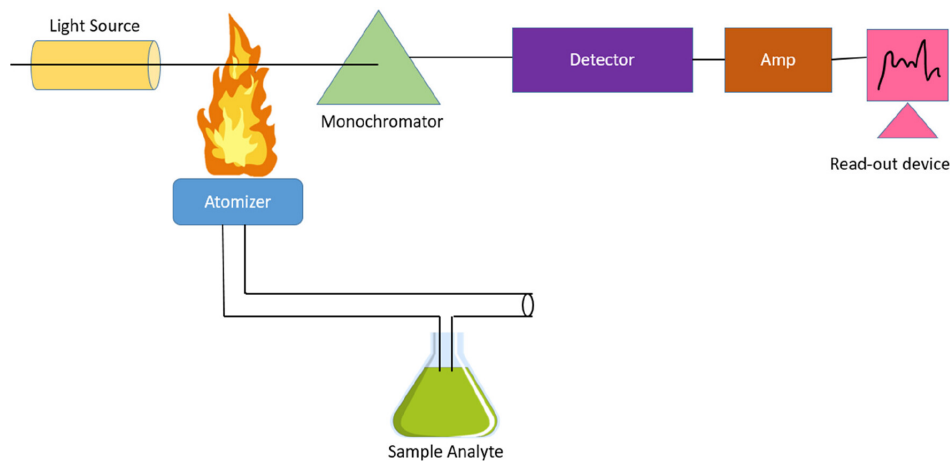


Figure. 1.1 : Schéma de fonctionnement d'une spectrométrie d'absorption atomique[24]

1.3.2 Spectrométrie de fluorescence atomique

Cette méthode utilise les spectres de fluorescence de chaque métal individuel. Dans cette méthode, les échantillons sont prétraités pour éliminer les impuretés indésirables. Ensuite, les éléments de l'échantillon sont atomisés par la même méthode adoptée dans la SAA. L'illumination des atomes par une source lumineuse radioactive provoque une excitation atomique, ce qui entraîne l'émission de signaux de fluorescence. Ces signaux sont détectés par le détecteur. Le schéma bloc de la SFA est montré dans la Figure 1.2. La construction et le principe de fonctionnement de la SFA sont les mêmes que ceux de la SAA, mais la principale différence est que la SAA détecte la lumière absorbée tandis que la SFA détecte la

lumière émise [24].

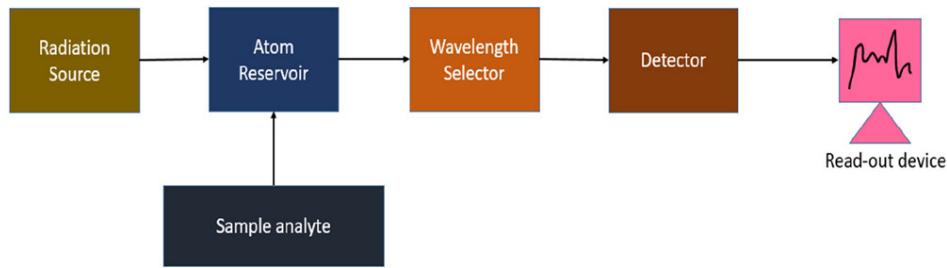


Figure. 1.2 : Schéma de fonctionnement d'une spectrométrie de fluorescence atomique[24]

1.3.3 Spectrométrie de fluorescence X

En utilisant la SFX, les métaux de l'échantillon sont déterminés en mesurant les rayons X secondaires émis par l'échantillon lorsqu'il est stimulé par la source de rayons X primaire. Les rayons X secondaires produits par les échantillons sont uniques pour des éléments spécifiques. Ainsi, la SFX est considérée comme une excellente technique pour l'analyse quantitative et qualitative des ETM. La Figure 1.3 montre le processus réalisé dans l'analyse SFX [24].

Certaines détections d'ETM par des méthodes analytiques rapportées dans la littérature sont résumées dans le Tableau 1.4.

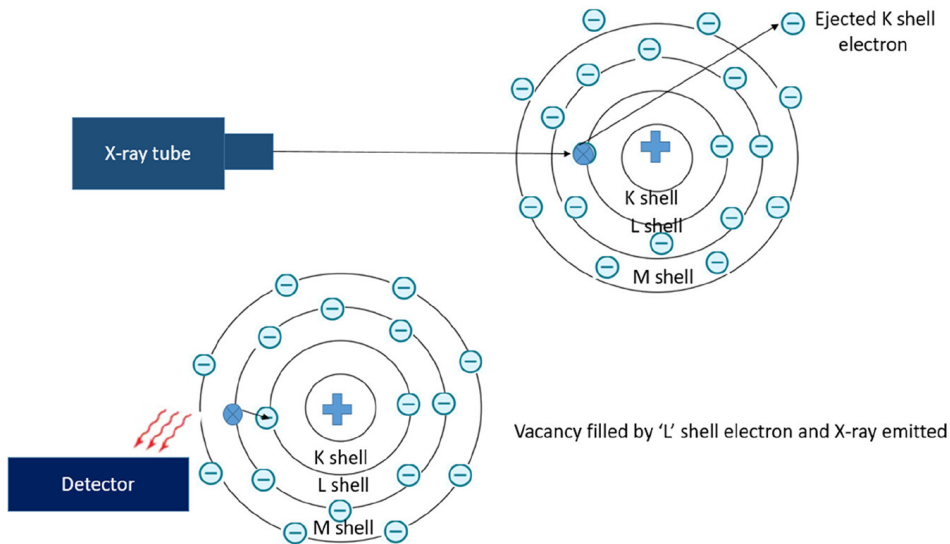


Figure. 1.3 : Schéma de fonctionnement d'une spectrométrie de fluorescence à rayons-x [24]

Tableau. 1.4 : Analyse des échantillons.[24]

Échantillon prélevé	Technique analytique	Analytes
Puits tubulaires à différentes profondeurs	SAA	Plomb, antimoine, aluminium, arsenic
Rivière Kulufo	SAA	Manganèse, plomb, chrome, cadmium
Thé chinois	SAA	Plomb, cadmium, chrome, cuivre, nickel
Roches	SAA	Platine
Vin	SAA	Cadmium
Échantillons de muscle de poisson	SAA	Mercure
Eaux naturelles et minérales	SAA	Fer
Riz brun	SFA	Cadmium
Échantillons d'eau	SFA	Plomb
Sols pollués par l'exploitation minière	SFA	Arsenic
Drainage minier acide	SFA	Arsenic(III), arsenic(V)
Fruits de mer	SFA	Arsenic(III)
Lait de vache	SFA	Sélénium
Graines de sésame	SFA	Sélénium
Algues marines	SFA	Antimoine(III), antimoine(V)
Eau	SFA	Mercure
Solution aqueuse	SFX	Cuivre, plomb
Eaux côtières	SFX	Fer, nickel, manganèse, cuivre, zinc, plomb
Sols	SFX	Arsenic, cadmium, chrome, cuivre, nickel, zinc, plomb
Tissus de poisson	SFX	Chrome, nickel, cuivre, zinc, mercure, plomb
Échantillons d'eaux usées	SFX	Mercure

1.4 Méthodes électrochimiques pour la détection des ETM

Les techniques électrochimiques ne sont pas seulement économiques mais aussi conviviales et fiables, et elles incorporent des processus de base pour surveiller les échantillons contaminés.

Un autre avantage des méthodes électrochimiques est le très court laps de temps nécessaire pour l'analyse en comparaison avec le temps requis par d'autres techniques spectroscopiques. Dans cette technique, une électrode est chimiquement modifiée afin de varier ses propriétés de surface. Comparée aux électrodes de référence et contre-électrodes, cette électrode chimiquement modifiée fonctionne comme électrode de travail. Basées sur les signaux électriques uniques produits par la présence des éléments traces métalliques (ETM). Plusieurs propriétés électriques, y compris le courant, la tension, l'impédance électrochimique, la charge et l'électroluminescence, peuvent être modifiées par la présence des ETM.

Basées sur différents signaux électriques, les techniques électrochimiques sont catégorisées en tant que techniques potentiostatiques, techniques galvanostatiques, techniques de mesure d'impédance et techniques d'électroluminescence. Dans la majorité de ces méthodes, soit le courant soit le potentiel est modifié pour mesurer la variation de l'autre paramètre[24].

1.4.1 Techniques Potentiostatiques

Pendant les procédures potentiostatiques, un potentiostat est utilisé pour réguler le potentiel entre ses électrodes de référence et contre-électrodes, maintenant ainsi la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail constante. Le courant résultant est surveillé et enregistré pour prédire la concentration de l'analyte. La configuration expérimentale générale de la technique potentiostatique est montrée dans la Figure 1.4.

Il existe de nombreuses sous-catégories disponibles dans les techniques potentiostatiques basées sur le signal de tension utilisé et les formes d'onde de courant résultantes, qui incluent l'amperométrie, la voltamétrie (comme le balayage linéaire, le pulse normal, le staircase, le pulse inversé, le pulse différentiel, le carré d'onde, le stripping anodique, le stripping cathodique, la voltamétrie cyclique), et la chronocoulométrie. L'amperométrie utilise une électrode de travail non mercurielle pour mesurer des courants très faibles à une tension fixe. Cette méthode utilise un signal de step de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail dans la cellule électrochimique. Dans les expériences amperométriques, le courant est mesuré et enregistré en fonction du temps. La méthode de chronocoulométrie mesure la quantité de charge passée après l'application d'un potentiel régulé qui est calculé à partir de l'intégrale du courant en fonction du temps ou de la tension. La plupart du temps, ces techniques sont utilisées pour réaliser une électrolyse exhaustive pour une analyse quantitative, mais elles donnent très peu d'informations sur le type de l'analyte. Dans des matrices environnementales compliquées, les méthodes voltamétriques sont le plus souvent utilisées pour mesurer les ions métalliques lourds. Contrairement à la méthode amperométrique, qui utilise un seul point de potentiel pour mesurer le courant, ces méthodes mesurent le courant à différents points de potentiel le long d'une courbe courant-tension. La voltamétrie est souvent utilisée pour déterminer le type de métal trace, car elle est précise et sensible [24].

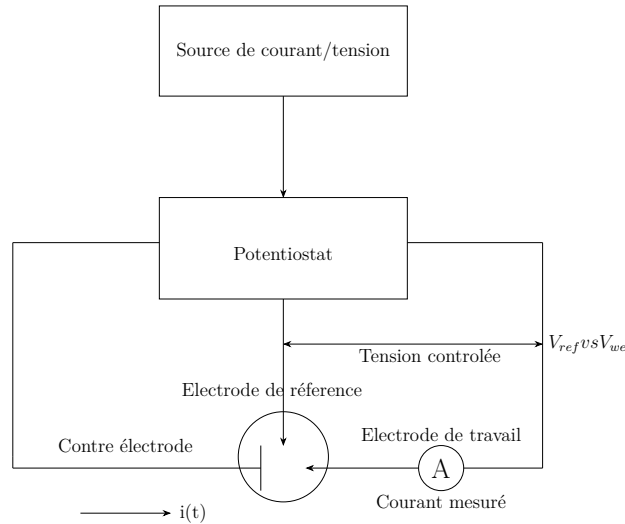


Figure. 1.4 : Schéma de fonctionnement d'un potentiostat

1.4.2 Techniques Galvanostatiques

Dans les techniques galvanostatiques, une source de courant est utilisée pour réguler le courant électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode, et le potentiel résultant est ensuite mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, comme montré dans la Figure 1.5. Contrairement aux techniques potentiostatiques, les techniques galvanostatiques nécessitent une instrumentation moins complexe en raison de l'absence de rétroaction de l'électrode de référence. Cependant, ces méthodes ont des inconvénients significatifs en raison des effets de charge de la double couche qui se produisent pendant l'expérience[24].

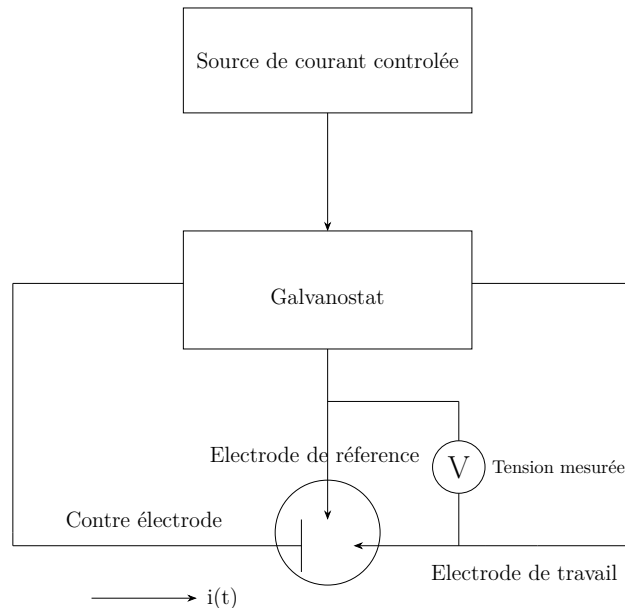


Figure. 1.5 : Schéma de fonctionnement d'un galvanostat

1.4.3 Techniques de Mesure d'Impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la voltamétrie en courant alternatif sont deux des techniques de mesure d'impédance les plus populaires pour estimer la concentration d'analytes en solution aqueuse. Entre ces deux méthodes, la SIE est plus couramment utilisée pour la spéciation des ions métalliques à partir d'une grande variété d'échantillons biologiques et autres échantillons environnementaux. La méthode SIE est fréquemment utilisée pour étudier les caractéristiques interfaciales des électrodes modifiées, en particulier pour les films multicouches. Il a également été démontré qu'il s'agit d'une technique efficace pour identifier les caractéristiques interfaciales pertinentes pouvant être utilisées en biosensing. La SIE utilise des circuits équivalents électriques pour décrire les produits d'un processus électrochimique à une interface à la suite d'une réaction électrochimique, produisant à la fois des composants faradiques et non faradiques. La concentration des ions métalliques dans une solution électrolytique peut être prédite en déterminant ce paramètre d'impédance des circuits équivalents électriques [24].

1.4.4 Techniques d'Électroluminescence

Le phénomène de chimiluminescence est produit par certains mécanismes de transfert d'électrons homogènes dans des solutions chimiques contenant des ions radicaux. Ces techniques sont souvent utilisées pour trouver des ions métalliques spécifiques dans une solution. Elles sont basées sur la détection de fluorescence, qui est simple, bon marché et très sensible (ppb ou ppt)[24].

1.5 Les types d'électrodes

Initialement, une technique de mesure est sélectionnée, parmi celles les plus utilisées pour détecter les ions de métaux lourds SWV, SWASV et DPASW. Dans l'étape suivante, l'électrode de travail appropriée est choisie, les électrodes carbonées étant dominantes. Elles semblent améliorer davantage la performance des méthodes voltamétriques, car elles sont flexibles, offrent une large fenêtre de potentiel et possèdent des propriétés conductrices et de surface souhaitables permettant la détermination sensible des analytes. Les quatre plus courantes sont les électrodes en carbone vitreux (GCE), les électrodes en graphite (GE), les électrodes en pâte de carbone (CPE) et les électrodes en carbone imprimées par sérigraphie (SPCE). Ces électrodes sont largement utilisées pour la détermination des concentrations d'ions de métaux lourds (Cd^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+}), tandis que certains des types les plus courants d'électrodes modifiées incluent, entre autres, les électrodes modifiées par des nanoparticules, les électrodes chimiquement modifiées (utilisant des modificateurs chimiques tels que le bismuth (Bi) et, auparavant, le mercure (Hg)), les électrodes modifiées à base de carbone et les électrodes modifiées par des enzymes. Par conséquent, le modificateur d'électrode approprié est ensuite étudié. Dans notre cas, nous travaillons avec des GCE, et notre électrode de travail

est modifiée avec du bismuth. Dans une étude récente pour la détermination du plomb, qui est un ion de métal lourd, et avec le GCE comme électrode de travail, la modification a été réalisée avec BFS (laitier de haut fourneau), qui est un processus économiquement efficace et un nouveau matériau dans le domaine de la détection, avec de nombreux résultats prometteurs [25]. Un système analytique électrochimique typique se compose principalement des trois parties suivantes : un dispositif de détection électrochimique, un instrument de détection électrochimique et un électrolyte. L'instrument de détection électrochimique comprend généralement les trois électrodes suivantes : une électrode de travail (WE), une électrode de référence (RE) et une électrode de contre-réaction (CE). Après modification des surfaces des WE en utilisant différents matériaux, elles peuvent être utilisées pour la détection spécifique de divers types d'ions métalliques. Dans certains WE, la modification de surface est nécessaire, car la nature de l'électrode utilisée peut grandement affecter la sensibilité et la sélectivité de la procédure analytique. Par exemple, il est essentiel de polir la surface d'une électrode en carbone vitreux (GCE) avec un chiffon de polissage contenant de la poudre d'alumine de 0,1 mm et 0,005 mm, induisant une surface miroir, ce qui améliore les caractéristiques analytiques de la procédure de détection [26, 8].

1.5.1 Électrode en carbone vitreux

L'une des électrodes les plus couramment utilisées pour la détection et la détermination quantitative des métaux lourds est l'électrode en carbone vitreux (GCE), produite par pyrolyse de résines polymères. Certaines de leurs caractéristiques distinctives sont qu'elles sont facilement basées, non réactives, résistantes aux hautes températures et imperméables aux gaz et aux liquides, tout en fournissant simultanément d'excellentes performances analytiques sur une large gamme de métaux. Avec le GCE, des limites de détection relativement faibles (LOD) peuvent être atteintes [10], comme le démontre, par exemple, Thanh et al., qui ont modifié la surface de l'électrode avec un film de Bi et ont atteint des valeurs de LOD de 1,07, 0,93, 0,65 et 0,94 ppb pour *Zn*, *Cd*, *Pb* et *Cu*, respectivement, tout en maintenant une haute précision et une répétabilité des mesures [27]. Dans une autre étude, Hassan et al. ont déterminé le *Pb* dans la plage linéaire de 10,0–120,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, *Cd* et *Zn* dans la plage linéaire de 0,0–50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (valeurs de LOD correspondantes : 3,18 ng L⁻¹, 0,107 $\mu\text{g L}^{-1}$ et 0,037 $\mu\text{g L}^{-1}$) dans l'eau du robinet en utilisant simultanément le SWASV avec une électrodéposition de film Hg–Bi sur GCE en présence de poly(1,2-diaminoanthraquinone) [28, 8].

1.5.2 Électrode en graphite

Les électrodes en graphite (GE) sont un outil efficace dans la détermination électroanalytique des métaux lourds, principalement préférées pour la détection du cadmium, plomb et cuivre. Leur grande surface, leurs propriétés conductrices et leur faible coût sont des caractéristiques qui font de GE un choix idéal pour l'analyse électrochimique des métaux lourds [10]. Par exemple, Donmez et al. ont pu déterminer simultanément le *Pb* et le *Cd* dans des échantillons d'eau jusqu'à 0,46 et 1,11 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivement [29, 8].

1.5.3 Électrode en pâte de carbone

Pour l'électroanalyse des métaux lourds, les électrodes en pâte de carbone (CPE) sont couramment utilisées en raison de la simplicité de leur préparation et de leur formatage. Pour préparer un CPE, il faut ajouter le matériau carboné sous forme de poudre ou de poudre dans une huile de haute viscosité, généralement de la paraffine, de l'huile minérale ou de l'huile de pyrite. Elles sont souvent préférées parce qu'il est relativement facile d'incorporer diverses substances, telles que des nanoparticules, des matériaux de déchets et divers produits chimiques, dans ce mélange afin d'améliorer le dépôt de métal sur la surface [10]. Dans une étude menée par Zheng et al., la détection simultanée de *Cd* et *Pb* a été effectuée en utilisant une CPE formatée avec de l'alumine mésoporeuse, produisant des résultats de LOD respectifs de 0,2 et 2,0 nM [30]. Cependant, avec les formateurs appropriés, des niveaux de LOD appropriés peuvent être atteints en utilisant des CPE, à des niveaux inférieurs ou supérieurs [8].

1.5.4 Électrode imprimée par sérigraphie (SPE)

Au cours des deux dernières décennies, des efforts considérables ont été déployés pour développer des matériaux d'électrodes plus respectueux de l'environnement et "verts" comme substituts, principalement pour les électrodes de mercure. Les électrodes imprimées par sérigraphie (SPE), qui sont des substrats électrochimiques économiques, ont subi des améliorations significatives au cours des dernières décennies en termes de forme et de matériaux d'impression. Les principaux avantages de l'utilisation des SPE sont leur flexibilité et le fait qu'elles peuvent être utilisées comme capteurs jetables (évitant toute contamination potentielle des mesures précédentes). De plus, par rapport à d'autres méthodes analytiques, elles sont économiquement efficaces, facilement ajustables et adaptées à l'intégration dans des dispositifs portables. Les SPE peuvent être les capteurs électrochimiques les plus adaptés pour les analyses in situ en raison de leur performance linéaire, de leurs faibles besoins en énergie, de leur réponse rapide, de leur haute sensibilité et de leur capacité à fonctionner à température ambiante [31, 32]. Les SPE sont choisies comme substrat économique pour les applications de biosenseurs électrochimiques en raison de leur petite taille, de leur facilité de production en masse et de leur portabilité. Pour créer une SPE, les électrodes doivent être préparées sous forme de pâtes ou d'encres afin qu'elles puissent être imprimées sur la surface prédéterminée appelée substrat, qui peut être fabriqué à partir de matériaux céramiques ou polymères tels que le polyéthylène téréphtalate (PET) [10]. La surface des SPE peut être facilement modifiée pour convenir à de multiples objectifs liés à différents polluants. De nombreux matériaux peuvent être utilisés comme modificateurs des SPE pour l'analyse environnementale, y compris les métaux nobles, les nanoparticules inorganiques, les enzymes et les séquences d'ADN. Pour la détermination des métaux lourds tels que *Cd*, *Pb*, *Cu* et *Zn*, elles peuvent être modifiées avec du bismuth soit in situ soit ex situ [33]. Le bismuth est caractérisé comme le modificateur le plus courant des SPE pour l'électroanalyse en raison de ses bonnes performances analytiques et de ses caractéristiques "respectueuses de l'environne-

ment” [34]. Alternativement, le bismuth peut être déposé sur les SPE sous diverses formes, telles que l’oxyde de bismuth [35, 36, 37], les nanoparticules de bismuth [38] et le bismuth pré-déposé sous forme de film [39]. Un autre matériau pour la modification des SPE est l’or (Au), qui est un outil précieux pour la détermination du *Cu*. Certains chercheurs ont modifié la chitine (CTS) sur la surface des SPCE pour la détermination simultanée de *Pb* (II), *Cu*(II), *Cd*(II) et *Hg*(II), avec un temps de préconcentration de seulement 30 s [40]. Cependant, ce matériau spécifique présente des défis pour la détermination d’autres métaux lourds, car son surpotentiel cathodique pour la réduction des ions hydrogène est faible et la plage de sa polarisation cathodique est limitée. Par conséquent, les électrodes Au ne sont pas particulièrement utiles pour la détection des métaux ayant un potentiel d’oxydation plus cathodique, tels que *Cd*, *Pb* et *Zn* [41]. Elles peuvent également être modifiées avec des nanoparticules, telles que des nanoparticules de carbone, pour la détermination des ions Cd^{2+} , Pb^{2+} et Cu^{2+} [42, 43], ou des nanoparticules métalliques de bismuth synthétisées chimiquement qui modifient les électrodes en carbone imprimées par sérigraphie utilisées pour la détection des ions *Zn*(II), *Cd*(II) et *Pb*(II) dans des échantillons liquides [38]. Par exemple, McEleney et al., pour la détermination de *Cd* et *Zn*, ont modifié la surface de leur électrode, qui était faite d’oxyde de graphène et de nitrure de carbone graphitique, avec du bismuth et du gallium en modifiant le pH dans la même cellule [43, 8].

1.6 Récentes tendances dans la modification des électrodes pour la détection des ETM

1.6.1 Variantes d’électrodes à base de mercure (Hg) et modificateurs d’électrodes au bismuth

Pour étudier la toxicité causée par les ions de métaux lourds dans le sol, l’atmosphère, et par conséquent sur la santé humaine, et dans le but de la limiter, des techniques de chimie analytique, en particulier la voltampérométrie dans notre cas, et des moyens ”de support” comme le mercure (Hg) et le bismuth (Bi), ont été utilisés, tandis que ces dernières années, des nanoparticules (NP) ont été employées. Pendant de nombreuses années, le mercure a été utilisé comme matériau pour la modification des électrodes de travail utilisées dans la détection des éléments traces en raison de sa haute sensibilité, reproductibilité et renouvelabilité. Les électrodes à base de mercure ont été largement utilisées pendant plusieurs décennies dans la détection des ions de métaux lourds en utilisant des techniques électrochimiques, grâce à leur large fenêtre cathodique, leur reproductibilité, leur sensibilité et leur faible bruit de fond . Cependant, le mercure est un métal lourd qui est devenu de plus en plus impopulaire en raison de sa toxicité intense et de sa bioaccumulation dans de nombreuses espèces [44]. Le danger associé aux électrodes à base de mercure réside dans leur utilisation, leur manipulation et leur élimination en raison de leur toxicité. De plus, il a été maintes fois démontré que l’absorption de Hg nuit à la santé humaine, car elle peut entraîner de nombreux problèmes graves, tels que des conséquences neurologiques (pénétration de la barrière hémato-encéphalique), perte de

mémoire, insomnie, changements neuromusculaires et divers effets sur le système rénal. Au fil des ans, divers matériaux, tels que les métaux nobles (Pt, Pd, Au et Ag) et d'autres métaux (Ru, Cu, Co, Ni, Pb, Sb, Bi et Al), ont été proposés et testés pour remplacer le mercure dans le processus de modification des électrodes. Bien qu'il s'agisse d'un ion de métal lourd, le métal qui a prévalu est le bismuth, en raison de sa faible toxicité, ainsi que de ses propriétés électroanalytiques similaires à celles du mercure, telles qu'une large fenêtre de potentiel, une préparation simple, une insensibilité partielle à l'oxygène dissous et la capacité de former des alliages avec différents métaux. Le bismuth est également respectueux de l'environnement et a principalement réussi à remplacer le mercure, ce dernier étant très toxique. Ainsi, vers l'an 2000, des électrodes modifiées avec du bismuth ont été introduites, constituées d'une couche de bismuth déposée sur un substrat approprié [45] et représentaient une solution alternative très attrayante aux électrodes de mercure couramment utilisées [46]. De nombreux matériaux différents ont été utilisés comme substrats d'électrode, tels que le carbone, le carbone vitreux, les fibres de carbone, la pâte de carbone, le graphite, le graphite imprégné de cire, l'or et le platine [45]. Les pics de courant obtenus dans les voltammogrammes lors de l'utilisation d'électrodes au bismuth tendent à être nets et bien définis [46], permettant la reconnaissance et la quantification fiables, rapides et économiques des métaux présents dans l'échantillon. En raison de ses caractéristiques, le bismuth peut être utilisé comme film dans les électrodes, telles que les électrodes de carbone vitreux (GCE), et peut ensuite être utilisé dans diverses analyses d'échantillons (environnementaux, biologiques, etc.).

Un exemple qui mérite d'être mentionné est la détection simultanée de différents ions de métaux lourds présents dans un échantillon, qui est réalisée après la modification de l'électrode de carbone vitreux avec du bismuth. Ensuite, divers paramètres expérimentaux, tels que le potentiel et le temps de dépôt, sont optimisés et enfin, la méthode voltamétrique appropriée, la square-wave voltammetry (SWV), est utilisée [47].

La détection électrochimique se concentre sur le développement de nouveaux matériaux d'électrodes avec de meilleures propriétés par rapport aux électrodes commerciales. Les performances de la détermination voltamétrique des ions de métaux lourds dépendent fortement des propriétés de l'électrode de travail. Les électrodes de travail peuvent être modifiées avec différents matériaux pour permettre des reconnaissances spécifiques et des concentrations d'ions métalliques. De plus, il a été rapporté que le dépôt de membranes métalliques sur des matériaux nanocarbonés peut encore améliorer la surface électrochimiquement active [48]. Parmi ceux-ci, le film de bismuth (Bi) présente non seulement une faible toxicité, une haute sensibilité et un signal de réponse fort, mais il peut également former des alliages binaires ou multicomposants avec des ions de métaux lourds, ce qui est un processus analogue à l'amalgamation avec le mercure, améliorant également l'efficacité du dépôt à la surface (du mercure élémentaire ou du bismuth).

L'une des premières applications d'une électrode modifiée au bismuth était pour la détermination du plomb dans les échantillons d'eau utilisant l'analyse par stripping électrochimique (ESA), et, parce qu'il est considéré comme l'un des métaux les moins toxiques, il a ensuite été utilisé pour des analyses dans les secteurs médical et pharmaceutique [49].

Depuis environ 20 ans, les électrodes modifiées au bismuth, qui ont émergé comme un remplacement du mercure toxique, ont trouvé une large gamme d'applications environnementales

et cliniques. Par conséquent, les films de bismuth sont souvent combinés avec des matériaux carbonés pour une détection coopérative des métaux lourds. Hutton et al. [50] ont utilisé un film de bismuth pour des mesures de stripping des extraits internes de cobalt et de cadmium dans le sol. Récemment, des électrodes modifiées au bismuth ont également été utilisées avec succès dans la détection électrochimique des nitrophénols, tandis que des oxydes de bismuth ont été utilisés dans la détection du paracétamol [8].

1.6.2 Matériaux inorganiques comme modificateurs d'électrodes

Une autre méthode pour la détection des métaux lourds consiste à modifier la surface des électrodes avec des matériaux inorganiques, car cette méthode peut améliorer la sensibilité, la stabilité et la sélectivité de l'électrode pour la détection des ions de métaux lourds. Il a été constaté que les nanoparticules inorganiques modifiées sur la surface de l'électrode peuvent adsorber plus d'ions de métaux lourds, augmentant ainsi la surface spécifique de l'électrode de travail. Elles peuvent également jouer un rôle catalytique dans le dépôt des ions de métaux lourds sur la surface de l'électrode, améliorant ainsi la capacité de détection électrochimique. Cependant, un inconvénient est que les nanoparticules inorganiques sont relativement coûteuses et difficiles à produire à grande échelle [51]. Certains des matériaux inorganiques qui ont été utilisés avec succès pour la modification des électrodes et la détection des métaux lourds sont les nanoparticules de métal et d'oxyde de métal, telles que les nanoparticules de métaux nobles (par exemple, les AuNPs), les nanoparticules bimétalliques et les nanoparticules d'oxyde de métal. Ils ont été utilisés pour modifier la surface de l'électrode en raison de leurs propriétés optiques et électriques favorables. Ils peuvent être combinés avec d'autres produits chimiques et biomolécules pour construire divers dispositifs de détection électrochimique hautement spécialisés pour les ions de métaux lourds. Un exemple de cela est la déposition électrochimique de AuNPs et de film de Bi sur une électrode de carbone imprimé (SPCE) pour obtenir Bi/AuNP/SPCE, où l'effet synergique de la membrane de Bi et des AuNPs a augmenté la surface de l'électrode, avec une bonne conductivité électrique. En utilisant la méthode de voltamétrie de stripping anodique à impulsion différentielle (DPASV), avec des limites de détection de 50 ng.L^{-1} (Zn^{2+}), 20 ng.L^{-1} (Pb^{2+}) et 30 ng.L^{-1} (Cu^{2+}), la détection simultanée réussie de Zn^{2+} , Pb^{2+} et Cu^{2+} dans l'eau du lac a été réalisée [52, 8].

1.6.3 Nanoparticules comme modificateurs d'électrodes

Comme nous l'avons déjà mentionné, la pollution par les ions métalliques lourds est un problème significatif et, actuellement, l'ajout de nanoparticules (NPs) aux capteurs électrochimiques a développé une technique analytique innovante pour la détection des ETM, car il a été démontré que les nanomatériaux offrent des propriétés remarquables en tant que plateformes de détection. Les nanomatériaux pourraient être considérés comme un outil prometteur pour la communauté scientifique pour détecter les ions métalliques lourds toxiques, grâce à leur sensibilité et leur sélectivité, leur temps de réponse rapide, leur haute sensibilité et leur reproductibilité, ainsi que la possibilité de la détection simultanée de ETM avec des

limites de détection et de quantification très faibles [53]. Au fil du temps, de nombreuses techniques de modification différentes ont été explorées. Des études récentes ont montré que les électrodes modifiées par des NPs peuvent être très utiles dans la technologie des capteurs électrochimiques si elles sont conçues et construites correctement [54]. Leur rapport surface-volume est élevé et, en combinaison avec les caractéristiques exhibées par les NPs, telles que celles basées sur les métaux et les oxydes métalliques, les polymères et le carbone, elles peuvent être bénéfiques pour éliminer les ETM de l'environnement.

La nanotechnologie et les nanoparticules (NPs) ont transformé la science et la technologie. Aujourd'hui, ce domaine a progressé à un tel degré qu'il permet le développement de la production de nanoparticules en utilisant diverses techniques physiques, chimiques et même biologiques. Parmi ces techniques, celle qui se distingue et est plus préférée dans le secteur industriel pour produire des nanoparticules est la méthode biologique, en raison de sa facilité, du besoin de conditions de fonctionnement douces et de la production de produits et de déchets plus respectueux de l'environnement. La plupart des industries exploitent aujourd'hui les propriétés chimiques des nanoparticules, car elles sont uniques par rapport à leurs homologues en volume, ce qui est déterminé par leur taille, leur forme, leur composition et leur chimie de surface et peut être adapté à diverses applications. Certaines des propriétés chimiques les plus importantes des nanoparticules sont les suivantes [55] :

- **Le rapport surface-volume élevé** : Les NPs ont un rapport surface-volume élevé, ce qui les rend extrêmement réactives. Cette propriété peut être utilisée dans diverses applications, telles que la catalyse et les capteurs.
- **Énergie de surface** : L'énergie de surface des NPs est élevée en raison de la présence d'atomes de surface insaturés. Cette propriété affecte l'agglomération, la stabilité et la dispersion des NPs.
- **Propriétés électromagnétiques** : Les NPs peuvent exhiber des propriétés électromagnétiques uniques en raison de leur taille, de leur forme et de leur composition. Par exemple, les NPs d'or exhibent une résonance plasmonique de surface localisée, qui peut être utilisée pour des applications de détection et d'imagerie.
- **Chimie de surface** : La chimie de surface des NPs peut être modifiée en modifiant leurs groupes fonctionnels de surface, ce qui peut changer leur réactivité de surface et leurs propriétés chimiques.
- **Propriétés d'oxydation-réduction** : Les NPs peuvent exhiber des propriétés d'oxydation-réduction uniques en raison de leur petite taille et de leur grande surface. Cela peut être utilisé dans diverses applications, y compris le stockage et la conversion d'énergie.

La synthèse de NPs utilisant la méthode de réduction biologique a suscité l'intérêt scientifique, car elle a réussi à surmonter les inconvénients de l'utilisation des méthodes chimiques conventionnelles, telles que la stabilité thermodynamique, la monodispersité et la formation de particules [56]. La synthèse biogénique de NPs présente certains avantages par rapport à

la synthèse chimique, tels que l'absence de besoin de températures élevées, de produits chimiques toxiques, de pression, d'énergie, de processus de rayonnement, d'ablation au laser et de champs ultraviolets et ultrasoniques, ainsi que le fait que les biomolécules nécessaires à la synthèse des NPs sont abondantes et facilement accessibles, comme la disponibilité dans les sources marines [57]. D'autre part, les NPs produites à partir du groupe des métaux nobles, comme l'or (*Au*) et l'argent (*Ag*), exhibent des propriétés chimiques et électromagnétiques intéressantes, telles que la stabilité chimique, la conductivité et de bonnes propriétés optiques, en raison de leur capacité à interagir avec le rayonnement électromagnétique.

Les NPs, en raison de leur grande surface, sont d'excellents médiateurs d'électrons. Par conséquent, les NPs modifient les surfaces d'électrode pour améliorer les caractéristiques analytiques des électrodes. Par exemple, les nanoparticules à base de silicium (Si) et de carbone ont été utilisées avec succès comme modificateurs d'électrodes. En utilisant ce type de modification, le comportement de ces NPs s'améliore, et les capteurs électrochimiques construits peuvent mesurer les analytes à l'échelle nanométrique. Ainsi, l'utilisation de NPs comme modificateurs de surface d'électrode augmente la surface active, l'activité catalytique, la conductivité et rend la réponse des électrodes utilisées plus rapide. Ces capteurs redessinés peuvent également exhiber des caractéristiques dépendantes de la taille et peuvent avoir de meilleures unités fonctionnelles [58]. Actuellement, l'ajout de ces NPs aux capteurs électrochimiques a développé une technique analytique significative pour détecter les ETM.

L'or est excellent pour la fabrication de nanomatériaux, car les nanoparticules d'or (AuNPs) sont caractérisées comme d'excellents gabarits pour le développement de capteurs chimiques et biologiques de pointe, grâce à leurs propriétés physiques et chimiques uniques. Les AuNPs peuvent être facilement produites et rendues très stables. Elles ont également des propriétés optoélectroniques exceptionnelles et, avec les bons liens, elles offrent un rapport surface-volume élevé et une grande biocompatibilité. De plus, les AuNPs peuvent fournir un substrat polyvalent pour attacher une grande variété de groupements chimiques ou biologiques, permettant la capture et la détection sélectif de petites molécules et de cibles biologiques. Il faut souligner que, lorsqu'on analyse les ETM, en particulier le mercure et le plomb, différents matériaux sont incorporés aux AuNPs, tandis que les mêmes matériaux peuvent également être utilisés pour la détection de *Cd* (II) et *Pb* (II) [58]. Selon les conditions de composition, les nanoparticules d'or (AuNPs) apparaissent sous différentes formes, telles que sphériques, qui est la forme la plus courante utilisée dans la détection électrochimique des métaux lourds, avec des tailles allant de 4 à 298 nm. Différentes formes de composition d'AuNPs ont été testées pour la détection de *Pb* (II). Selon la littérature, pour la détection de *Pb* (II), Dutta et al. ont synthétisé des nanostars, qui ont été préparées en mélangeant une solution de chlorure aurique avec de l'acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazinéthanesulfonique (HEPES) sans agitation, et en faisant bouillir les nanostars pendant 5 minutes, ce qui a donné des nanoparticules sphériques. Le même processus a été utilisé plus tard pour la synthèse de nanostars d'or pour la détection de *Cd* (II) [59, 8].

Chapitre 2

Partie Expérimentale

2.1 Extraction des composés bio-actifs

2.1.1 Matériels et Méthodes

Durant cette partie, l'appareillage ainsi que les produits qui ont été utilisés sont cités dans le tableau 2.1 :

Tableau. 2.1 : Matériels et produits requis pour l'extraction

Type	Matériel/Produit
Appareillage	<ul style="list-style-type: none"> • Balance analytique Kern ALS 220-4N
	<ul style="list-style-type: none"> • Etuve Memert
	<ul style="list-style-type: none"> • Broyeur électrique MULTISMART MS-GD4028
Verrerie	<ul style="list-style-type: none"> • Eprouvette de 100 mL
	<ul style="list-style-type: none"> • Eprouvette de 250 mL
	<ul style="list-style-type: none"> • Erlenmeyer de 250 mL
	<ul style="list-style-type: none"> • Erlenmeyer de 100 mL
	<ul style="list-style-type: none"> • Eppendorf de 1,5 mL
	<ul style="list-style-type: none"> • Mortier commercial
	<ul style="list-style-type: none"> • Chinois commercial de taille de ports 100 μm
Produits chimiques	<ul style="list-style-type: none"> • Méthanol grade GC, Sigma-Aldrich
	<ul style="list-style-type: none"> • Papier filtre 125 mm

2.1.2 Choix des plantes

Les plantes utilisées lors de notre étude ont été choisies sur la base de deux critères essentiels : leur teneur en flavonoïdes et en polyphénols, molécules connues pour leurs propriétés

antioxydantes et leur capacité à se lier à différents métaux[60], ainsi que leur biodisponibilité, c'est-à-dire leur accessibilité et leur présence dans notre environnement proche. Ces deux paramètres nous ont permis de sélectionner deux espèces végétales facilement disponibles sur le campus de l'École Nationale Polytechnique, où se déroule notre recherche.

Les deux espèces végétales retenues sont :

1. L'*Eucalyptus globulus*, un arbre de la famille des Myrtacées, plus précisément ses feuilles sont connues pour sa richesse en flavonoïdes tels que la quercétine et la lutéoline [61].
2. L'*Acacia Retinodes*, également appelé Mimosa des 4 saisons, un arbre de la famille des Fabacées, dont les feuilles contiennent également des flavonoïdes[62].

2.1.3 Lavage et Séchage

2.1.3.1 Protocole de lavage

Les feuilles d'*E.G* et d'*A.R* ont été lavées légèrement à l'eau du robinet afin d'éliminer la poussière, les insectes et parasites présents sur ces feuilles, ainsi que pour éliminer certaines impuretés qui pourraient nuire à notre extraction.

2.1.3.2 Protocole de séchage

Le séchage est une étape primordiale pour avoir un broyage réussi tout en gardant les propriétés chimiques des substances actives des plantes.

Le mode opératoire du séchage est comme suit :

1. Déposer les feuilles qui ont été précédemment lavées sur la surface du papier aluminium sans les tasser.
2. Mettre à sécher à 60°C.
3. Surveiller l'humidité des feuilles quotidiennement, jusqu'à avoir des feuilles sèches faciles à effriter.
4. Arrêter le séchage dès que le poids des feuilles est stable.
5. Une fois le séchage terminé, stocker les feuilles dans des conteneurs hermétiques.

Lors du séchage, il est important de veiller à ne pas dépasser certaines températures si nous ne voulons pas endommager les flavonoïdes. Dans notre cas, nous avons pris soin de ne pas dépasser une température de 60 °C. Cependant, plusieurs études portant sur l'impact de la température ainsi que la méthode du séchage et leur influence sur la teneur des flavonoïdes et des polyphénols ont été réalisées, plus précisément afin d'examiner l'effet des

températures appliquées sur l'activité antioxydante de ces composés. Une constatation commune a été faite : nous observons une augmentation de l'activité antioxydante accompagnée par la dégradation des différents flavonoïdes. L'une des hypothèses proposées est que la dégradation des flavonoïdes, composés de chaînes de polyphénols liées entre elles, conduit à la libération de ces polyphénols. Ces polyphénols, ayant eux-mêmes un pouvoir antioxydant, augmentent leur disponibilité et entraînent ainsi une activité antioxydante amplifiée, comme les travaux de Antony [63] et Zhang [64] ont révélé.

2.1.4 Protocole de broyage

Le broyage est une étape cruciale pour une extraction réussie, elle nous permet d'assurer une meilleure homogénéité de notre extrait, ainsi que de meilleurs rendements d'extractions comme il a été démontré par Raaf et Alsaoud respectivement [65, 66].

Le mode opératoire est comme suit :

- Broyer les feuilles séchées jusqu'à obtention d'une fine poudre.
- Arrêter périodiquement le broyage pour vérifier l'homogénéité de la poudre et vous assurer qu'il ne reste pas de gros morceaux.

2.1.5 Protocole d'extraction

Pour l'extraction, nous catégorisons deux types de méthodes, les méthodes classiques, simples à mettre en œuvre, dans le sens où elles ne nécessitent pas un certain appareillage sophistiqué, mais peu écologique, ainsi que les nouvelles méthodes qui sont considérées comme plus efficaces, plus écologiques, mais assez onéreuses de par leurs exigences technologiques [67]. Dans notre cas, trois macérations successives ont été réalisées pour quatre échantillons de 10g [67], et ce pour, chaque espèce.

Le mode opératoire est comme suit :

1. Peser 10 g de chaque échantillon de poudre broyée.
2. Placer la masse pesée dans un erlenmeyer de 100 mL.
3. Ajouter 100 mL de méthanol dans l'erlenmeyer.
4. Fermer hermétiquement l'erlenmeyer et agiter jusqu'à ce que la solution soit homogène.
5. Couvrir d'aluminium et laisser reposer à l'abri de la lumière directe du soleil pendant 48 heures.

Une fois ceci fait, filtrer la solution résultante à l'aide d'un papier filtre. Pour les deuxième et troisième macérations, ajouter seulement 50 mL de méthanol et laisser reposer pendant 24 heures chacune comme illustré dans la figure 2.1.



Figure. 2.1 : Macérats de l'*E.G* et de l'*A.R*

Remarque. Nous notons que les solutions résultantes vont s'éclaircir de plus en plus et ce après chaque macération effectuée, ceci peut être attribué à l'efficacité de l'extraction vis-à-vis des particules de chlorophylle[68].



(a) Première macération

(b) Dernière macération

Figure. 2.2 : Filtrat d'*E.G* au cours des différentes macérations

2.1.6 Séparation de l'extrait du solvant

Pour la séparation de l'extrait du solvant, plusieurs méthodes sont possibles, certaines plus écologiques que d'autres, comme l'utilisation d'un rotavapor où la récupération du solvant d'extraction est possible. Cependant, faute de moyens disponibles, nous avons dû recourir à une évaporation à l'air libre.

Le mode opératoire est comme suit :

1. Transférer le contenu des erlenmeyers de 600 mL utilisés pour stocker le mélange solvant-extrait dans des béchers de 1 L.
2. Laisser évaporer à l'air libre jusqu'à ce que la couche d'extrait soit clairement visible.
3. Passer à l'étuve à 60°C pour finir l'évaporation.
4. Racler délicatement avec une spatule la couche d'extrait qui s'est décantée au fond du bécher.
 - (a) Dans le cas de l'extrait d'*E.G*, la texture sera cristalline et non pâteuse ce qui rendra la tâche relativement facile.
 - (b) Dans le cas de l'extrait d'*A.R*, la texture sera pâteuse et même collante.
5. déposer la poudre d'extrait dans des Eppendorf.

Remarque. De par la texture de l'extrait d'A.R, sa quantification massique n'a pas été possible



Figure. 2.3 : Extrait végétal d'*E.G* après évaporation du méthanol

2.1.7 Affinage de l'extrait et Tamisage

Une fois la poudre d'extrait collectée, il est nécessaire de normaliser sa taille tout en la réduisant au plus possible pour pouvoir l'utiliser dans la matrice de l'électrode à pâte de carbone ultérieurement.

1. Vider progressivement la poudre d'extrait dans un mortier.
2. Aplatir avec le pilon et tamiser de manière à filtrer les particules de tailles supérieures aux pores.
3. Répéter cette étape de manière itérative jusqu'à ce que toute la poudre d'extrait ait un diamètre $\leq 100 \mu\text{m}$.

2.1.8 Caractérisation des composés bioactifs

2.1.8.1 Matériels et méthodes

Durant cette partie, l'appareillage ainsi que les produits qui ont été utilisés sont cités dans le tableau qui suit :

Tableau. 2.2 : Matériels et produits requis pour la caractérisation des composés bioactifs

Type	Matériel/Produit
Appareillage	<ul style="list-style-type: none"> • Spectrophotomètre Shimadzu UVmini-1240
	<ul style="list-style-type: none"> • Micropipette Transferpette, ajustable 10 μl à 100 μl
	<ul style="list-style-type: none"> • Micropipette Witeg, volume fixe 250 μl
	<ul style="list-style-type: none"> • Agitateur magnétique Heidolph 5L mr Hei-Mix S non chauffant
Verrerie	<ul style="list-style-type: none"> • Tubes à essai de 10 mL
	<ul style="list-style-type: none"> • Cuve de spectrophotomètre en quartz
Produits chimiques	<ul style="list-style-type: none"> • Quercétine, Sigma Aldrich
	<ul style="list-style-type: none"> • Chlorure d'Aluminium Hexahydrate, Sigma Aldrich
	<ul style="list-style-type: none"> • Méthanol grade GC, Sigma-Aldrich

2.1.8.2 Caractérisation de la teneur totale en flavonoïdes (TFC)

Pour caractériser la teneur totale en Flavonoïdes, Nous avons utilisé la méthode spectrophotométrique utilisant le chlorure d'aluminium [69, 70].

1. Préparation des solutions de référence

- (a) Préparer une solution d' $AlCl_3$ à 5%.
 - (b) Préparer une solution de quercétine à 10%.
 - (c) Préparer des solutions d'extraits de plante à 10 g.L^{-1}
2. Ajouter 2 mL de méthanol dans un tube d'essai de 10 mL.
 3. Ajouter les volumes précisés dans le tableau 3.2 en annexe, de chaque solution de quercétine ($10 - 100 \text{ mg.L}^{-1}$) et ajuster avec du méthanol selon les volumes prescrits pour chaque concentration. Concernant les extraits, prendre $200 \mu\text{L}$ de chaque solution précédemment préparée et les introduire dans leurs tubes dédiés.
 4. Ajouter $100 \mu\text{L}$ de solution d' $AlCl_3$ à chaque tube.
 5. Compléter le volume à 5 mL avec du méthanol à 20C.
 6. Laisser reposer pendant 30 minutes.
 7. Mesurer l'absorbance à 425 nm.

Vous trouverez en annexe la courbe d'étalonnage dans la figure 3.1 ayant permis la détermination des concentrations en TFC présentées dans le diagramme à barre ci-dessous dans la figure 2.4.

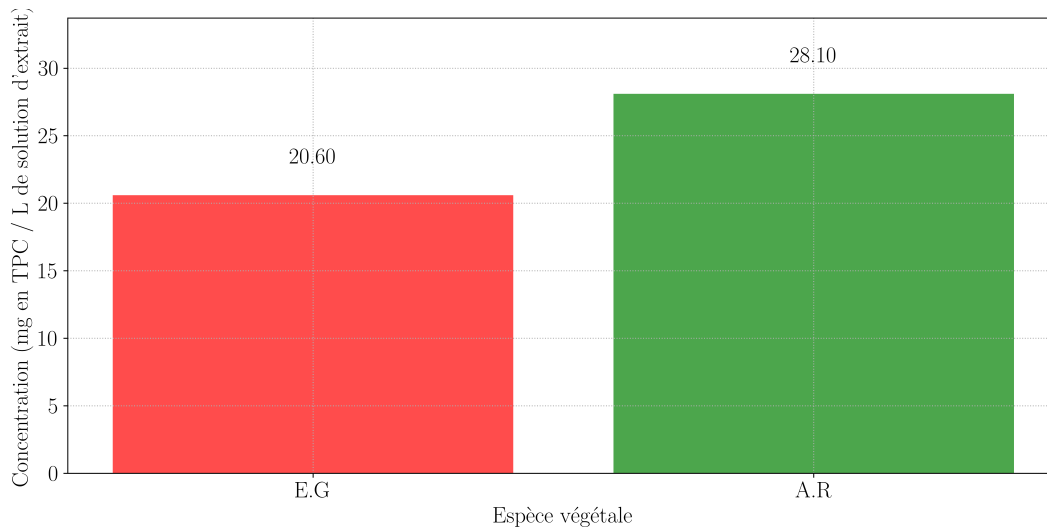


Figure. 2.4 : Teneur totale en flavonoïdes pour les espèces étudiées

2.1.8.2.1 Calcul de la teneur en flavonoïdes totaux (TFC) de l'extrait Sachant que nous avons commencé avec une masse de 30 g de poudre d'*E.G.*, pour au final obtenir 10,246 g d'extrait, et qu'en dissolvant 100 mg d'extrait dans une solution de 10 mL, nous obtenons une solution à une concentration de 10 g.L^{-1} en extrait, et sachant que grâce à

notre courbe d'étalonnage, nous savons que notre solution d'extrait contient 20 mg.L^{-1} de TFC, nous pouvons déduire que :

$$C_{EG}^{TFC} = 2,06 \text{ mg de TFC/g d'extrait d'E.G}$$

$$C_{A.R}^{TFC} = 2,81 \text{ mg de TFC/g d'extrait d'A.R}$$

2.1.8.3 Caractérisation de la Teneur Totale en Phénols (TPC)

Pour caractériser la teneur totale en phénols, nous avons utilisé l'essai spectrophotométrique utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu.

1. Préparation des solutions de référence

- (a) Préparation de la solution mère d'acide gallique [0,01%].
- (b) Préparation de la solution de carbonate de sodium [7.5%].

2. Préparation des courbes étalons d'acide gallique

- (a) Préparer différentes solutions étalons en ajoutant des quantités spécifiques d'acide gallique dans des tubes séparés. Les concentrations des solutions étalons sont de 10, 20, 40, 60 et $80 \mu\text{g/mL}$.
- (b) Ajouter $400 \mu\text{L}$ de chaque solution étalon d'acide gallique dans des tubes séparés.
- (c) Ajouter $400 \mu\text{L}$ de réactif de Folin-Ciocalteu à chaque tube.
- (d) Ajouter $3200 \mu\text{L}$ de solution de Na_2CO_3 à chaque tube.
- (e) Tube blanc : contenant uniquement le réactif de Folin-Ciocalteu et le carbonate de sodium sans ajout d'acide gallique.
- (f) Incuber pendant 20 minutes à 40°C dans un bain-marie, à l'obscurité.
- (g) Mesurer l'absorbance à 760 nm .

Le tableau 3.3 disponible en annexe résume les concentrations absorbances pour le standard d'acide gallique.

Vous trouverez en annexe la courbe d'étalonnage 3.2 ayant permis la détermination des concentrations en TPC des espèces présentées dans le diagramme à barre ci-dessous dans la figure 2.5.

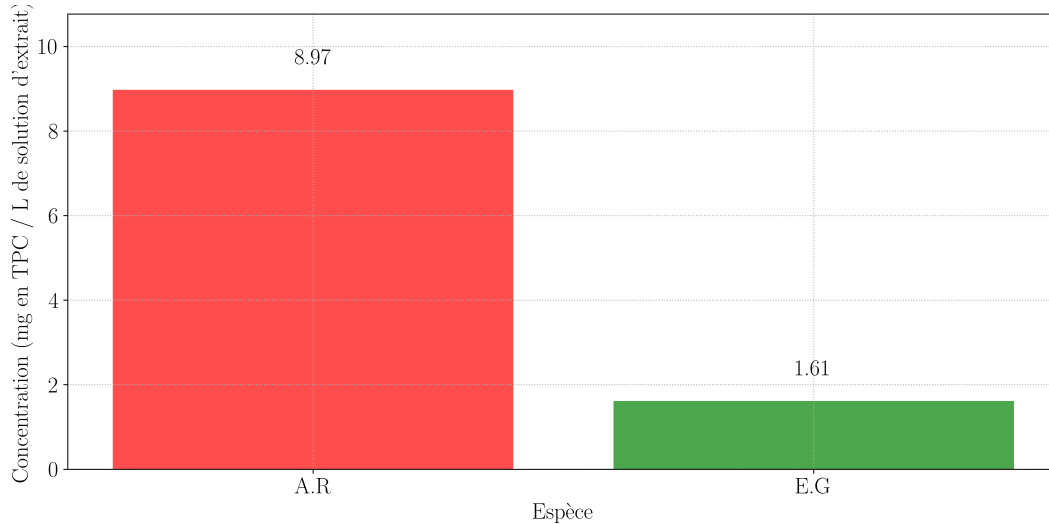


Figure. 2.5 : Teneur totale en phénols pour les espèces étudiées

2.1.8.3.1 Calcul de la teneur en polyphénols totaux (TPC) de l'extrait Sachant que nos échantillons ont été dilués d'un facteur de 1000, cela nous permet de connaître la concentration de notre extrait en TPC, de ce fait, nous savons que nos échantillons ont une concentration de 10 g.L^{-1} en extrait. et nous avons trouvé à travers notre courbe d'étalonnage que nos espèces d'*E.G* et d'*A.R* ont respectivement des concentrations de $1,61 \text{ mg.L}^{-1}$ et de $8,97 \text{ mg.L}^{-1}$ après dilutions, et donc :

$$C_{EG}^{TPC} = 161 \text{ mg de TPC/g d'extrait d'EG}$$

$$C_{A.R}^{TPC} = 897 \text{ mg de TPC/g d'extrait d'A.R}$$

2.1.8.4 Discussions de nos résultats d'extraction

Ces résultats sont bien inférieurs aux résultats retrouvés dans la littérature, à titre d'exemple Luis et Al[71] ont obtenu des concentrations $\geq 200 \text{ mg GAE/g}$ d'extrait en TPC et $\geq 10 \text{ mg QE/g}$ d'extrait en TFC, de plus, une autre étude plus récente où l'optimisation de l'extraction des polyphénols ainsi que des flavonoïdes [72] a été effectuée et a montré de bien meilleurs résultats ou ils ont découvert que les extraits fait avec comme solvant de l'éthanol à 50 % possédait la plus haute teneur en composés phénoliques totaux avec $497,7 \text{ mg GAE}$ (équivalent acide gallique)/g d'extrait. En revanche, la plus haute teneur en flavonoïdes totaux a été évaluée dans l'extrait à 100 % d'éthanol, avec $169,3 \text{ mg QE}$ (équivalent quercétine)/g d'extrait. Il est vrai que d'un point de vue préliminaire, ces résultats peuvent sembler peu satisfaisants, cependant tout l'intérêt de notre travail repose sur la capacité de certaines biomolécules végétales à faciliter et accroître la sensibilité de notre électrode vis-à-vis des métaux.

2.2 Elaboration de l'électrode

2.2.1 Matériels et Méthodes

- Poudre de graphite : Poudre de graphite synthétique, taille des particules $<20 \mu\text{m}$, Sigma-Aldrich.
- Seringue à insuline 1 mL NIPRO de diamètre 4,7 mm.
- Huile de paraffine, Sigma-Aldrich.
- Fils de cuivre industriels de diamètre 5 mm.

2.2.2 Optimisation de la Consistance de l'Électrode

Avant de penser à rajouter notre extrait végétal à la composition de notre pâte de carbone, il a fallu tout d'abord trouver le ratio graphite/paraffine permettant d'avoir une bonne consistance. Pour avoir une pâte de carbone utilisable, il est nécessaire d'avoir une bonne consistance : ni trop molle ni trop dure, et suffisamment façonnable pour ne pas s'effriter une fois que le remplissage de notre électrode commence.

Comme point de départ, pour trouver un ratio graphite/paraffine convenable, nous avons commencé par consulter des travaux antérieurs sur la conception de ce genre d'électrodes.

Nous notons que ces travaux ont visé à optimiser la réponse de leur électrode, alors que notre but est tout simplement de trouver un ratio graphite/paraffine convenable.

Nous soulignons que Yagiz [73] et Zhang [74] ont essayé différents ratios allant respectivement de 1,19 à 2,77 et de 2,6 à 4 comme ratio optimale.

Cependant, en ce qui nous concerne, plusieurs ratios supérieurs à un ratio de deux ont été essayés en premier lieu, mais sans succès.

C'est là que nous avons décidé d'opter pour une autre méthode où nous rajoutons progressivement l'huile tout en mélangeant notre pâte, et c'est ainsi que nous sommes parvenus à trouver un ratio convenable d'approximativement 1,5.

Toutes nos électrodes ont été conçues selon la même recette, cette recette est comme suit :

1. Pour les quantités de graphite et d'extrait à peser :
 - (a) Préparer une électrode à 100% en graphite, dans le cas de l'électrode témoin
 - (b) Agrémenter de 10% d'extrait végétal pour l'électrode de type 1.
 - (c) Agrémenter de 20% d'extrait végétal pour l'électrode de type 2.
 - (d) Agrémenter de 30% d'extrait végétal pour l'électrode de type 3.
2. Toutes les électrodes ont été préparées en rajoutant un ratio de 1,5 graphite/paraffine.
3. Assurer un mélangeage rapide et le moins dispersé possible à l'aide d'une spatule plate (pour ce faire, il est préférable d'utiliser un petit bêcher de 50 mL).

4. Remplir notre seringue avec la pâte de carbone.
5. Insérer les fils de cuivre dans l'électrode.

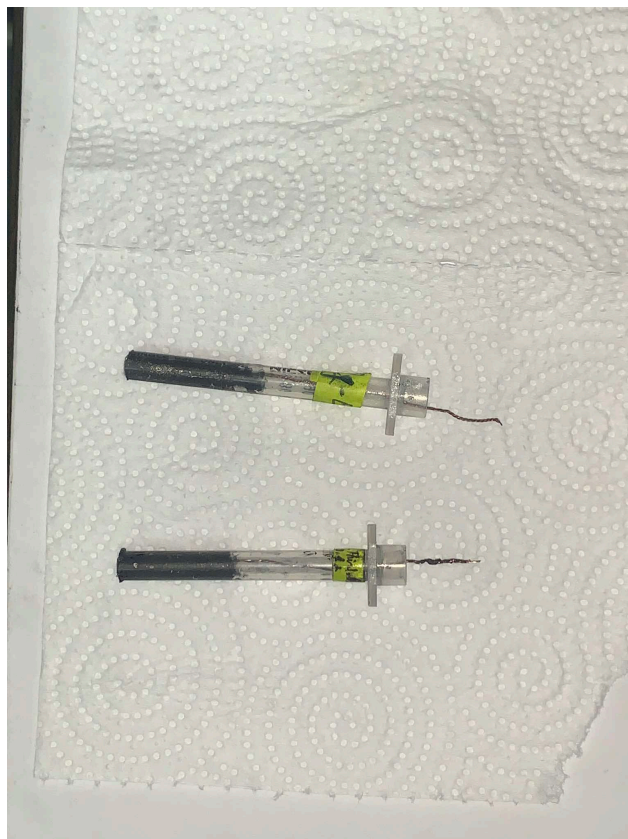


Figure. 2.6 : Électrodes à pâte de carbone

2.3 Détection électrochimique des métaux

2.3.1 Matériel et Méthodes

Durant cette partie, l'appareillage ainsi que les produits qui ont été utilisés sont cités dans le tableau qui suit :

Tableau. 2.3 : Matériels et produits requis pour la détection électrochimique

Type	Matériel/Produit		
Appareillage	<ul style="list-style-type: none"> • Cellule électrochimique de 100 mL à trois électrodes. • Potentiostat PalmSens 4 • Balance analytique Kern ALS 220-4N • Micropipette Transferpette ajustable 10 μl à 100 μl • Papier verre, grain 1200. 		
	Verrerie	<ul style="list-style-type: none"> • Epprouvettes de 100 mL • Bêchers de 1000 mL • Bouteilles de 25 mL 	
		Produits chimiques	<ul style="list-style-type: none"> • Acide hydrochlorique HCl 1M, Sigma-Aldrich • Acétate de sodium anhydre, BioChem • Sulfate de cuivre (II) pentahydrate, Sigma-Aldrich • Acétate de plomb (II) trihydrate, Sigma-Aldrich • Nitrate de cadmium tetrahydrate, Sigma-Aldrich

2.3.2 Caractérisation électrochimique des électrodes

En tout premier lieu, nous avons commencé par effectuer une mesure d'*OCP* (Open circuit potential), et ce, pour mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence d'*HCl* 0,1M. Pour être plus clair, lors d'une mesure d'*OCP*, le potentiel

de l'électrode de travail est mesuré relativement à l'électrode de référence sans l'application d'une d.d.p (différence de potentiel) ou un courant électrique à la cellule électrochimique.

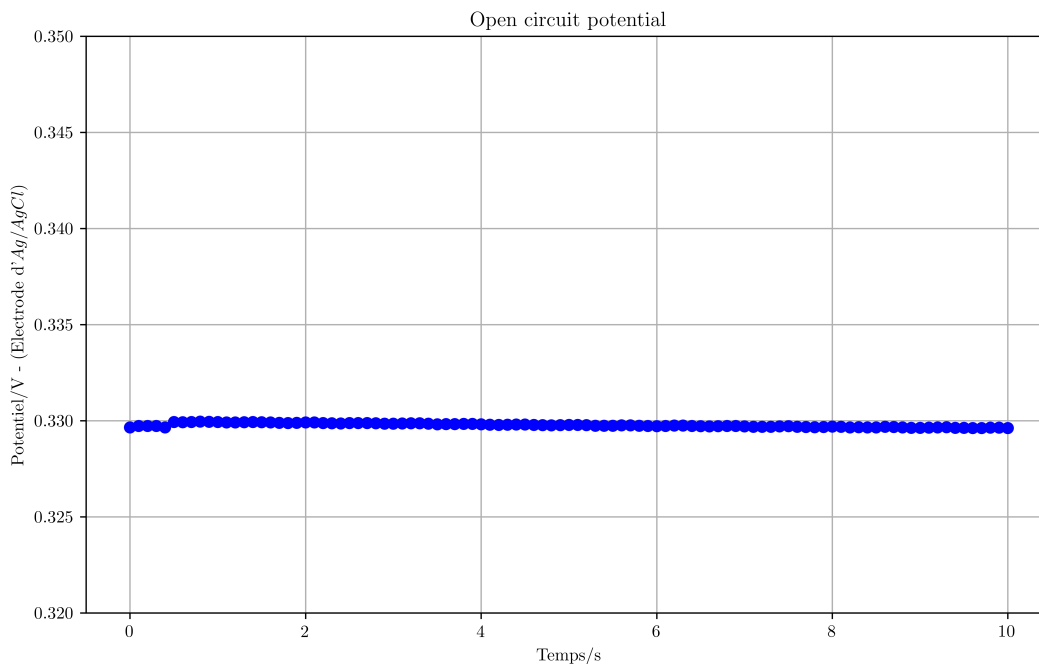


Figure. 2.7 : Mesure de potentiel à circuit ouvert

Comme il est de coutume d'effectuer une voltamétrie cyclique (CV) pour avoir une idée sur la sensibilité de notre électrode, nous avons commencé par une mesure de CV pour notre électrode témoin ainsi que nos autres électrodes. Comme l'électrode de type 1 nous a donnée les résultats les plus satisfaisants concernant la détection, nous avons décidé de faire la comparaison entre la courbe de cette électrode et celle de l'électrode témoin.

À premier coup d'œil, nous remarquons que l'électrode de type 1 a une conductivité accrue par rapport à l'électrode témoin.

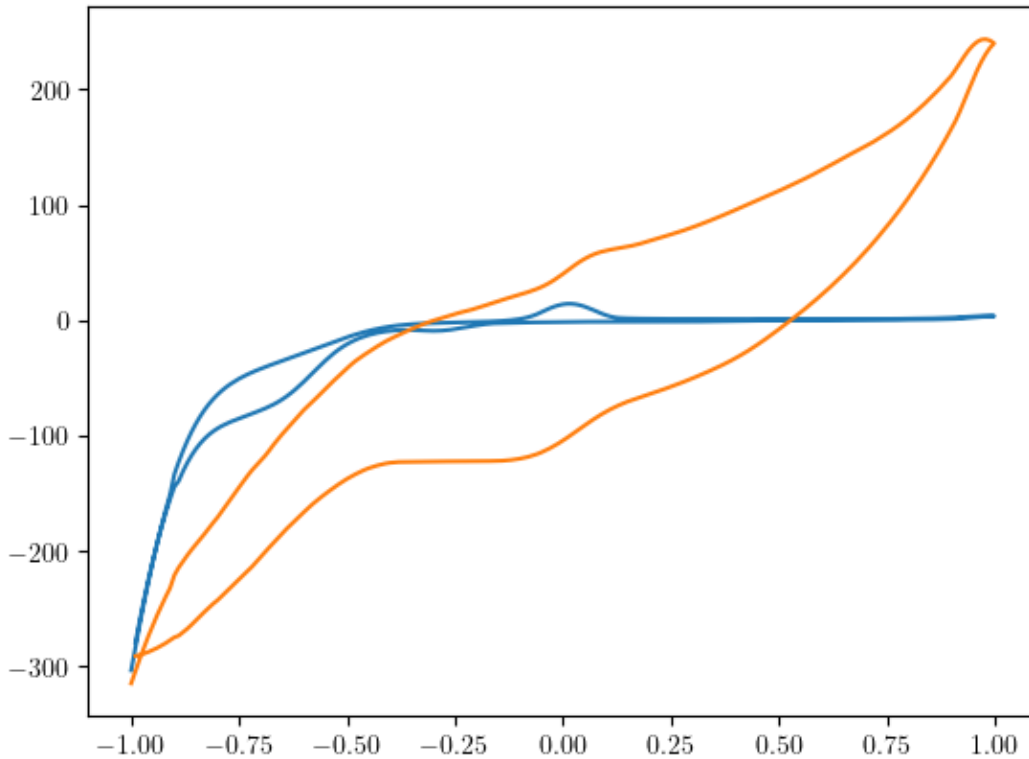


Figure. 2.8 : Voltamétrie cyclique comparant l'électrode témoin à l'électrode de type 1 dans les mêmes conditions, 3 mg.L^{-1} de cuivre, HCl pH 2, scan rate de 50 mV/s

Pour l'électrode modifiée, nous avons constaté deux pics distincts correspondant aux pics de réduction et d'oxydation du cuivre, et ce, autour du potentiel de 20 mV , nous soulignons la différence entre ce potentiel et le potentiel d'équilibre précédemment estimé à 300 mV à l'aide de la mesure d'*OCP* présenté dans la figure 2.7.

2.3.3 Détection du Cuivre

2.3.3.1 Mode Opérateur

Pour la détection du cuivre une recherche bibliographique a été effectuée en premier lieu, et ce, pour déterminer les paramètres les plus utilisés dans ce type de détection. Nous apprenons par exemple que l'une des méthodes les plus utilisées est la *differential pulse voltammetry (DPV)* qui est parfois associée à des techniques de *stripping* qui peuvent être *anodiques* ou bien *cathodiques*.



Figure. 2.9 : Aménagement d'une cellule électrochimique à trois électrodes

La détection du cuivre a été établie dans un milieu acide, et ce, en suivant dans un premier lieu le protocole de Raucci [75]. Le pH a été varié jusqu'à trouver la *valeur optimale* de 2,5, valeur qui permet d'avoir des pics significatifs tout en réduisant le bruit de fond.

La détection du cuivre commence par la préparation d'une solution mère à 100 mg.L^{-1} en cuivre, pour ce faire, nous avons utilisé du sulfate de cuivre pentahydrate, sel de cuivre qui a une bonne solubilité dans l'eau.



Figure. 2.10 : Branchement du potentiostat à la cellule électrochimique à trois électrodes

Avant de passer à notre expérience électrochimique, nous devons avoir à notre disposition deux solutions, une solution d'acide hypochlorique à pH 2,5, et une solution mère en cuivre à 100 mg/L. Après avoir préparé notre solution mère de cuivre, les étapes sont comme suit :

1. Remplir la cellule électrochimique avec 100 mL d'HCl à pH 2,5.
2. Placer la CE de platine, la RE d'Ag/AgCl (3M KCl), et l'électrode de travail (working electrode) que nous avons élaboré dans la cellule électrochimique.
3. Les trois électrodes doivent être à équidistance, avec la WE au milieu des deux autres.
 - (a) Commencer par placer l'électrode de référence d'Ag/AgCl ; (3M KCl).
 - (b) Ensuite, placer la contre électrode de platine.
 - (c) Et pour terminer, placer l'électrode de travail que nous avons élaborée.
4. Rajouter les concentrations citées dans le tableau 3.5 présent en annexe, dans l'ordre croissant.
5. Après chaque ajout du métal, faire une mesure de *DPV* avec les paramètres suivants :
 - (a) temps d'équilibration réglé à 10 secondes .

- (b) Potentiel de départ : $-0,8\text{ V}$ (électrode d'*Ag/AgCl*) .
 - (c) Potentiel de fin : $0,5\text{ V}$.
 - (d) Pas du potentiel : $0,005\text{ V}$.
 - (e) Différence de potentiel d'impulsion : $0,05\text{ V}$.
 - (f) durée d'impulsion : $0,3\text{ s}$.
 - (g) taux de rafraichissement : $0,005\text{ V/s}$.
6. Une fois l'expérience terminée, sauvegarder le fichier et passer à la concentration suivante et refaire les mêmes étapes.

2.3.3.2 Courbe de calibration du cuivre

Différentes concentrations en cuivre ont été analysées par *DPV* , allant de 10 jusqu'à $1000\ \mu\text{g.L}^{-1}$, la courbe de calibration obtenue présente deux zones de linéarité, une large plage de 100 à $1000\ \mu\text{g.L}^{-1}$ avec un coefficient R^2 de 0,9944, et une plage plus restreinte pour les faibles concentrations allant de 10 à $90\ \mu\text{g.L}^{-1}$ avec un coefficient de détermination de 0,9288.

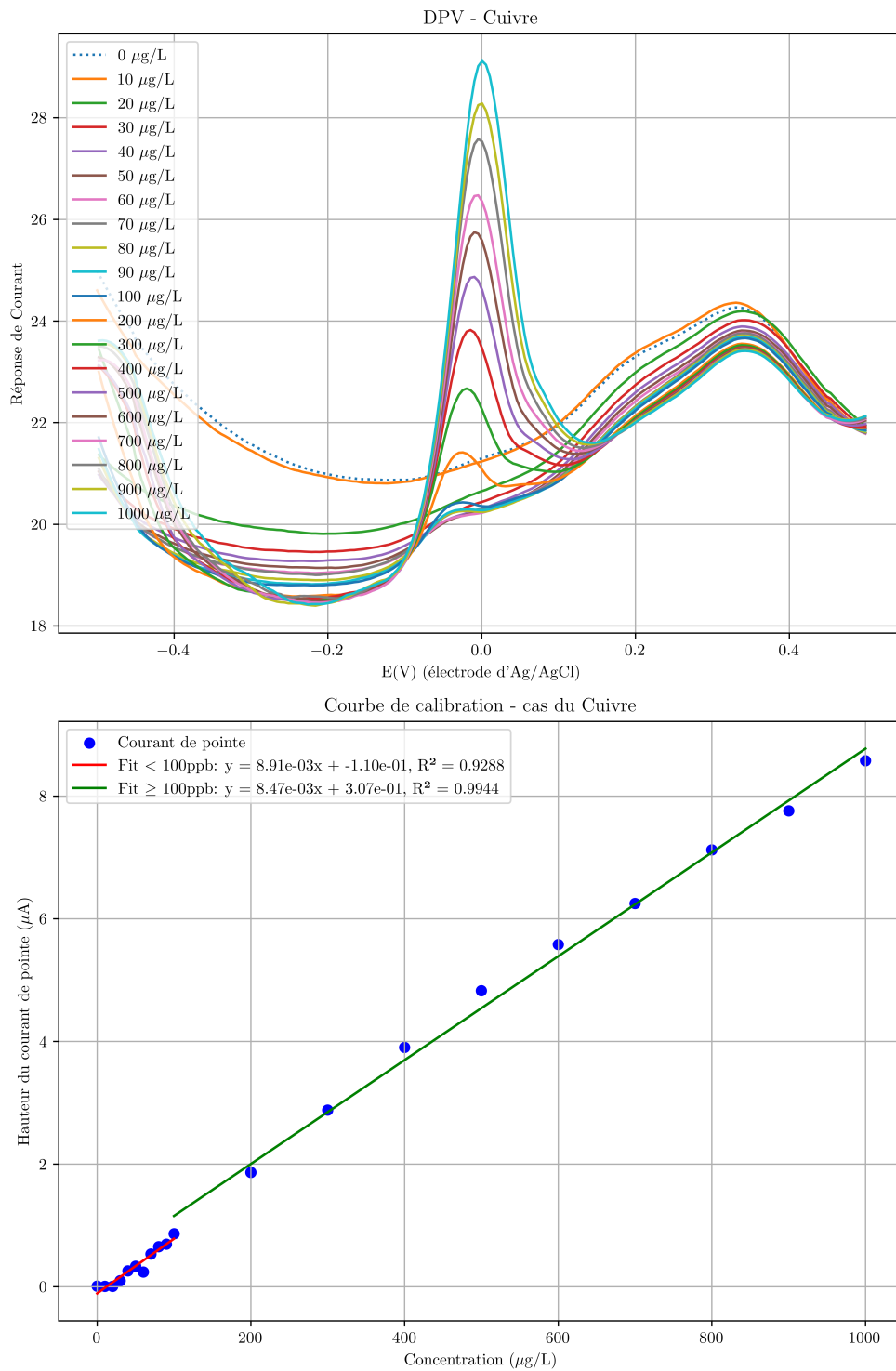


Figure. 2.11 : Courbe de calibration pour la détection du cuivre

Le potentiel moyen correspondant aux pics de détection du cuivre a été calculé et nous trouvons :

$$E_{moy}^{Cu} = -12,4 \text{ mV}$$

Nous constatons aussi que les potentiels des pics de détection ont légèrement augmenté, commençant avec un potentiel de pic de $-24,5\text{ mV}$ et allant jusqu'à $0,6\text{ mV}$

2.3.3.3 Limite de détection et de quantification

Pour le calcul de la limite de détection et de quantification, les spécialistes du domaine ont développé des outils statistiques permettant de déterminer ces paramètres [76]. Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) sont calculées à l'aide des formules suivantes :

$$\text{LOD} = 3,3 \times \left(\frac{\sigma}{S}\right) \quad (2.1)$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \left(\frac{\sigma}{S}\right) \quad (2.2)$$

où :

- σ est l'écart-type du bruit de fond (signal de fond),
- S est la pente de la courbe d'étalonnage.

Ces formules sont couramment utilisées en chimie analytique pour déterminer la sensibilité et les limites de détection d'une méthode.

Après calcul numérique, nous trouvons que pour le cuivre :

$$\text{LOD} = 29,2 \mu\text{g/L} \quad (2.3)$$

$$\text{LOQ} = 88,46 \mu\text{g/L} \quad (2.4)$$

2.3.4 Détection du Plomb

2.3.4.1 Mode opératoire

De même, la détection du plomb a commencé par une revue bibliographique des différents paramètres qui déterminent le mode opératoire à adopter. Nous trouvons que la plupart des expériences qui ont été réalisées dans ce contexte ont adopté comme solvant un tampon à base d'acétate de sodium à un pH de 4,5, et ont généralement adopté une technique de détection voltamétrique couplée à un traitement de stripping anodique spécifique [7].

La détection du plomb commence par la préparation d'une solution mère à 100 mg.L^{-1} de plomb, pour ce faire, nous avons utilisé de l'acétate de plomb trihydrate, sel qui est considéré comme le sel de plomb le plus soluble dans l'eau.

Après avoir préparé notre solution de plomb comme indiqué dans le tableau 3.8 présent en annexe, les étapes sont comme suivent :

1. Remplir notre cellule électrochimique avec 100 mL à base de la solution tampon d'acétate de sodium à pH 4,5 ; la préparation de cette solution est détaillée dans l'annexe 3.7
2. Vérifier la bonne installation de notre cellule électrochimique.
3. Rajouter les concentrations citées dans le tableau 3.8 dans l'ordre croissant.
4. Après chaque ajout du métal, faire une mesure de *DPASV* (differential pulse anodic stripping voltammetry) avec les paramètres suit :
 - (a) Potentiel d'électro-déposition réglé à $-1,0\text{ V}$.
 - (b) Temps d'électro-déposition : 120 secondes, il est primordial d'arrêter l'agitation de la solution une fois le temps d'électrodéposition écoulé.
 - (c) Temps d'équilibration réglé à 10 secondes.
 - (d) Potentiel de départ : $-1,2\text{ V}$ (électrode d'*Ag/AgCl*) .
 - (e) Potentiel de fin : 0 V .
 - (f) Pas du potentiel : $0,005\text{ V}$.
 - (g) Différence de potentiel d'impulsion : $0,05\text{ V}$.
 - (h) Durée d'impulsion : $0,3\text{ s}$.
 - (i) Taux de rafraichissement : $0,005\text{ V/s}$.
5. Une fois l'expérience terminée, sauvegarder le fichier et passer à la concentration suivante et refaire les mêmes étapes.

2.3.4.2 Courbe de calibration pour le plomb

Différentes concentrations en plomb ont été analysées par *DPASV*, allant de 25 jusqu'à $700\ \mu\text{g.L}^{-1}$, la courbe de calibration obtenue présente deux zones de linéarité, une large plage de 100 à $700\ \mu\text{g.L}^{-1}$ avec un coefficient R^2 de 0,9928, et une plage plus restreinte pour les faibles concentrations allant de 25 à $100\ \mu\text{g.L}^{-1}$ avec un coefficient de détermination de 0,9095.

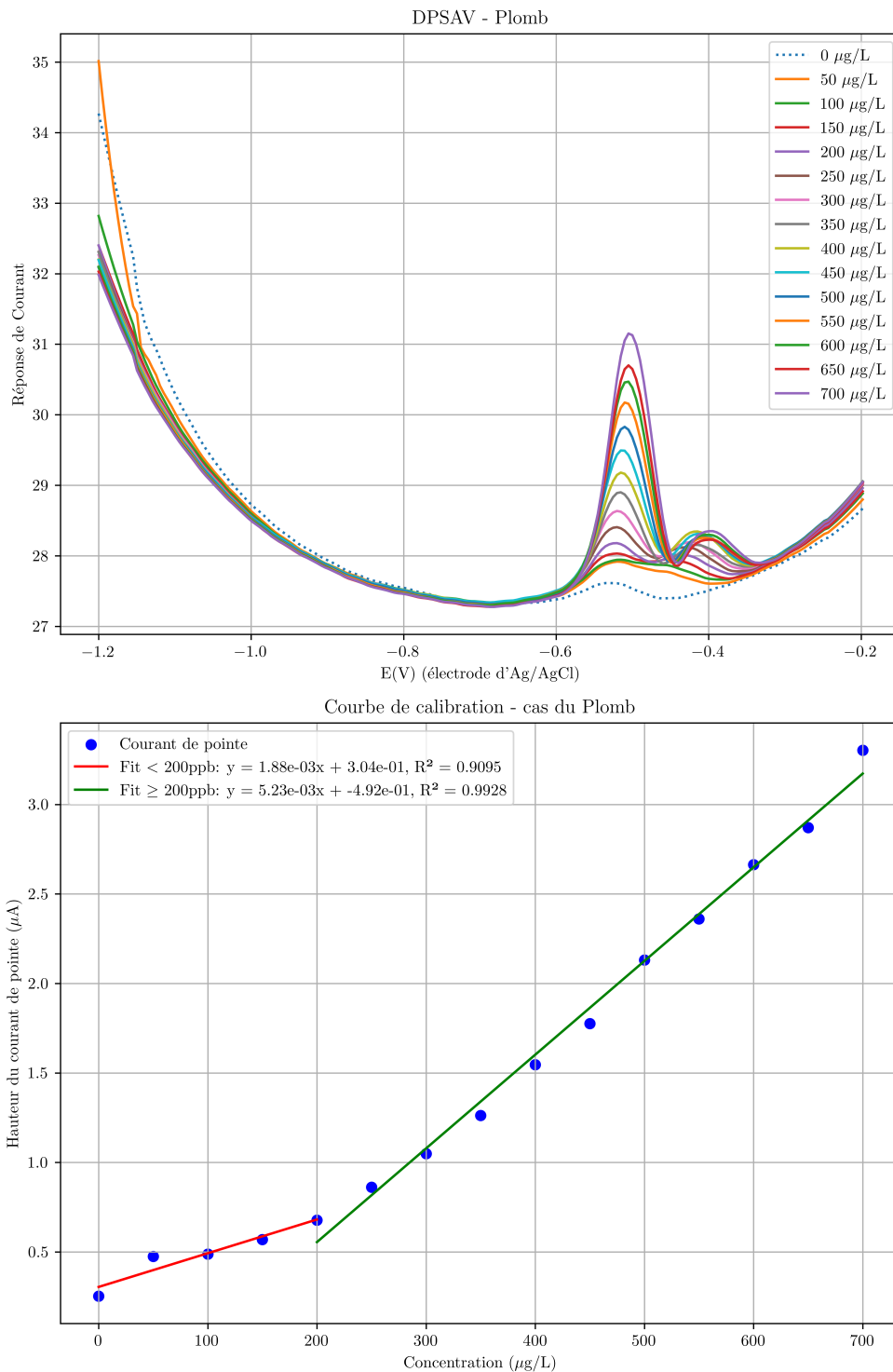


Figure. 2.12 : Courbe de calibration pour la détection du plomb

Le potentiel moyen correspondant aux pics de détection du plomb a été calculé et nous trouvons :

$$E_{moy}^{Pb} = -0,515 \text{ mV}$$

Nous constatons constate aussi que les potentiels des pics de détection ont légèrement augmenté, commençant avec un potentiel de pic de $-520,2\text{ mV}$ et allant jusqu'à $510,1\text{ mV}$

2.3.4.3 Limite de détection et de quantification

En appliquant les formules présentées ci-dessus (2.1),(2.2), et après calcul numérique, nous trouvons :

$$\text{LOD} = 57,9 \mu\text{g/L} \quad (2.5)$$

$$\text{LOQ} = 175,35 \mu\text{g/L} \quad (2.6)$$

2.3.5 Détection du Cadmium

2.3.5.1 Mode opératoire

Après avoir effectué une revue bibliographique et déterminer les paramètres opératoires précédemment cités, nous trouvons que pour la détection du cadmium, nous aurons besoin, comme pour le plomb, d'un tampon acétate à pH 4,5 [7].

De nos calculs, nous avons conclu que pour préparer une solution d'un volume de 25 mL à $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en cadmium, nous devons peser 6,86 mg de nitrate de cadmium tetrahydrate dans 25 mL d'eau distillée.

Après avoir préparé notre solution mère de cadmium, les étapes sont comme suit :

1. Préparer une solution à 100 mL à base de la solution tampon.
2. Vérifier la bonne installation de notre cellule électrochimique.
3. Rajouter les concentrations citées dans le tableau 3.10 dans l'ordre croissant.
4. Après chaque ajout du métal, faire une mesure de *DPASV* avec les paramètres suivants :
 - (a) Potentiel d'électro-déposition réglé à $-1,0\text{ V}$.
 - (b) Temps d'électro-déposition : 240 secondes, il est primordial d'arrêter l'agitation de la solution une fois le temps d'électrodéposition écoulé.
 - (c) Temps d'équilibration réglé à 10 secondes.
 - (d) Potentiel de départ : $-1,2\text{ V}$ (électrode d'*Ag/AgCl*) .
 - (e) Potentiel de fin : $-0,6\text{ V}$.
 - (f) Pas du potentiel : $0,005\text{ V}$.
 - (g) Différence de potentiel d'impulsion : $0,05\text{ V}$.

- (h) Durée d'impulsion : 0,3 s.
 - (i) Taux de rafraichissement : 0,005 V/s.
5. Une fois l'expérience terminée, sauvegarder le fichier et passer à la concentration suivante et refaire les mêmes étapes.

2.3.5.2 Courbe de calibration pour le cadmium

Différentes concentrations en cadmium ont été analysées par *DPASV*, allant de 25 jusqu'à 700 $\mu\text{g.L}^{-1}$, la courbe de calibration obtenue présente une seule zone de linéarité, dotée d'une large plage allant de 200 à 700 $\mu\text{g.L}^{-1}$ avec un coefficient R^2 de 0,9966.

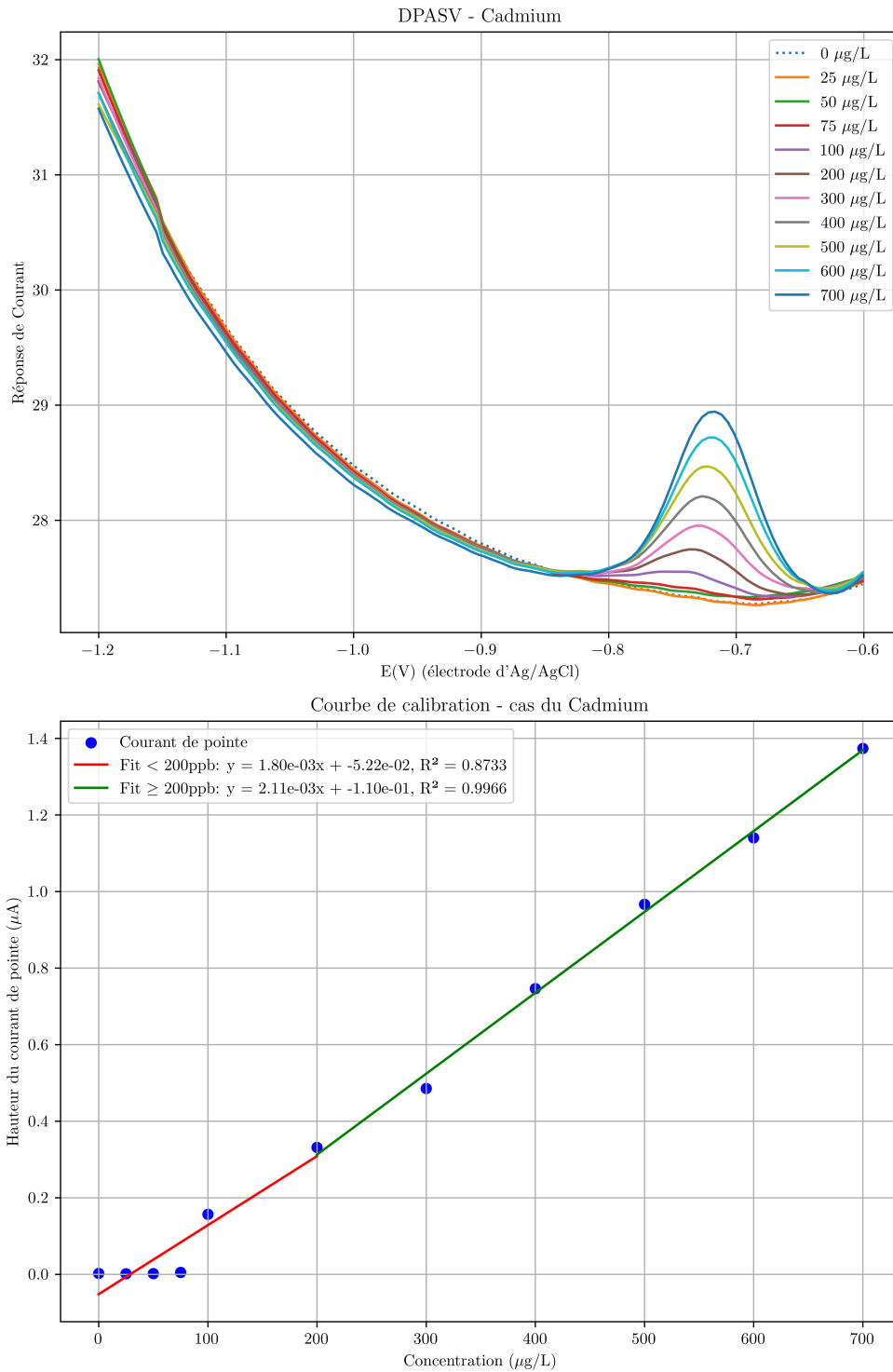


Figure. 2.13 : Courbe de calibration pour la détection du cadmium

Le potentiel moyen correspondant aux pics de détection du cadmium a été calculé et nous trouvons :

$$E_{moy}^{Cd} = -739,5 \text{ mV}$$

Nous constatons aussi que les potentiels des pics de détection ont légèrement augmenté, commençant avec un potentiel de pic de $-766,9\text{ mV}$ et allant jusqu'à $-721,6\text{ mV}$

2.3.5.3 Limite de détection et de quantification

En appliquant les formules présentées précédemment (2.1),(2.2), après calcul numérique, nous trouvons :

$$\text{LOD} = 81,15 \mu\text{g/L} \quad (2.7)$$

$$\text{LOQ} = 245,89 \mu\text{g/L} \quad (2.8)$$

2.3.6 Discussion des résultats de la détection des métaux

Nous avons réalisé une électrode à base de pâte de carbone modifiée par extrait végétal d'*Eucalyptus Globulus* capable de détecter le cuivre, le plomb ainsi que le cadmium de manière qualitative et quantitative tel que cela a été prouvé par les figures 2.11,2.12,2.13.

De plus, notre électrode réalisée de manière artisanale concurrence de manière remarquable des électrodes nano-structuré, et cela, en comparant nos limites de détection et de quantification à celles rapportées par Benhsina et Al [77] ainsi que Mohamed et Al [78].

D'autre part, notre électrode est de loin plus performante, par rapport aux paramètres de détection et de quantification, en comparant à une électrode qui a été préparée à base de pâte de carbone modifié par le marc de café [79]. Elle offre aussi une meilleure zone de linéarité que celle révélée par Mei pour la détection du cuivre [80].

Tableau. 2.4 : Comparaisons des limites de détection de notre électrode avec des travaux antérieurs

Analytes	Electrode	Zone de détection linéaire	Limite de détection (LOD)	Référence
Pb ²⁺	Double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) noncovalently functionalised with <i>Allium sativum</i> extract on GCEs on GCE	5 – 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$	1,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[9]
	Polypyrrole nanoparticles on GCE	20,7 – 10360 $\times 10^4$ $\mu\text{g.L}^{-1}$	11,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[81]
	Carbon graphite powder with Na ₂ Mn ₂ Cr(PO ₄) ₃ on carbonpaste electrode	207,2 – 20720 $\mu\text{g.L}^{-1}$	51,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[77]
	MWCNTs-COOH/UiO-66-NH ₂ /MWCNTs-COOH/GCE on GCE	1 – 121 $\mu\text{g.L}^{-1}$	0,07 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[82]
	TC4/AuNPs/SPCE	200 – 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$	8 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[83]
	Carbon paste electrode modified with spent coffee grounds	Non-spécifié	18630 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[79]
	MIL-47(as)	207 – 2070 $\mu\text{g.L}^{-1}$	6 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[7]
	Notre Electrode	175 – 700 $\mu\text{g.L}^{-1}$	57,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Le présent travail
Cu ²⁺	Polypyrrole-modified electrode	6 – 63550 $\mu\text{g.L}^{-1}$	0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[84]
	OP30-2.0-CSs/GCE-modified electrode	31,8 – 317,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$	6 $\times 10^{-2}$ $\mu\text{g.L}^{-1}$	[85]
	GCE/MWCNTs-BCS	31,7 – 380,13 $\mu\text{g.L}^{-1}$	9,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[86]
	TC4/AuNPs/SPCE	200 – 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$	13,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[83]
	MIL-47(as)	63 – 630 $\mu\text{g.L}^{-1}$	5,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[7]
	Halim-mediated zinc oxide electrochemical sensor for copper detection in aqueous solution	200 – 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$	80 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[87]
	Thiolated Calix[4]arene-Modified Screen-Printed Carbon Electrode	200 – 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$	13 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[80]
	Notre Electrode	88,5 – 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$	29,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Le présent travail
Cd ²⁺	Electrode Based on MWCNT-Orange Peel Activated Carbon	337,242 – 9195 $\mu\text{g.L}^{-1}$	102,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[88]
	Carbon nanotubes / Fe ₃ O ₄ / eggshell composites modified carbon paste electrode	245,5 – 800 $\mu\text{g.L}^{-1}$	73,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[78]
	Bismuth ferrite nanoparticle modified carbon paste electrodes	224,9 – 22482 $\mu\text{g.L}^{-1}$	5,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[89]
	Carbon paste electrode modified with spent coffee grounds	Non-spécifié	10004 $\mu\text{g.L}^{-1}$	[79]
	Notre Electrode	245 – 800 $\mu\text{g.L}^{-1}$	81,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Le présent travail

2.4 Analyse MEB couplé à l'EDS

L'analyse du MEB (microscope électronique à balayage) couplé à l'EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) nous permet de visualiser la surface de notre électrode, qu'il s'agisse de composition ou d'homogénéité.

Les analyses du MEB/EDS ont toutes été effectuées au laboratoire du génie minier de l'École Nationale Polytechnique qui ont pour appareil le MEB de table de marque JEOL et modèle JCM-7000.

Dans le but de confirmer nos résultats, nous cherchons à prouver la formation d'oxydes métalliques à la surface de notre électrode, pour se faire, nous commençons par appliquer une découpe aux deux extrémités de l'électrode que nous allons faire passer au MEB.

2.4.1 Analyse de la face immergée de l'électrode

Dans le but de révéler la composition de la face immergée, nous avons capturé un segment de cette face à laquelle nous avons appliqué une analyse EDS à différents taux d'agrandissement.

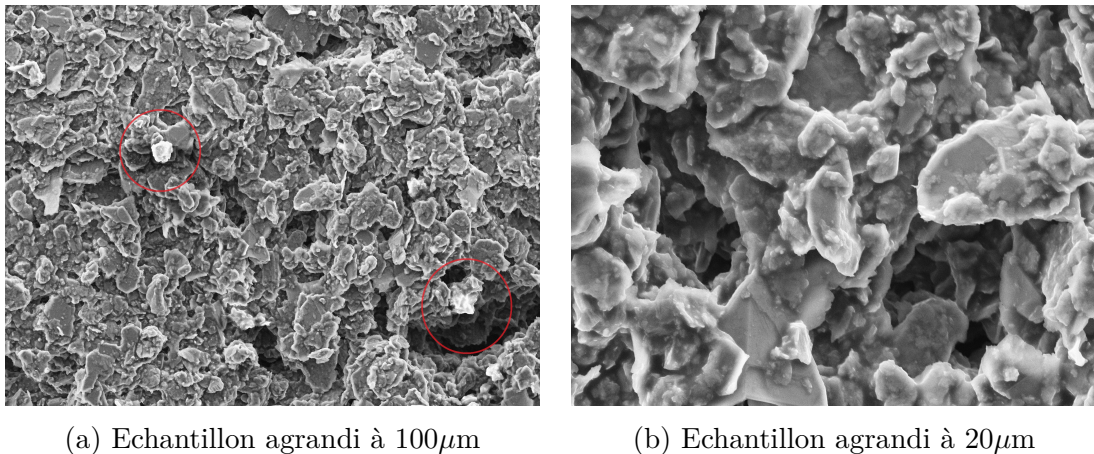


Figure. 2.14 : Face immergée de l'électrode à différents taux d'agrandissement

2.4.1.1 Analyse à 20 microns

L'analyse EDS nous a révélé la présence de métaux à la surface de notre électrode confirmant ainsi nos hypothèses.

Nous constatons notamment la présence de cadmium et de plomb, notamment sous forme d'oxydes CdO et PbO , sans doute produits de réactions de réduction, éléments qui ont été les derniers à entrer en contact avec l'électrode.

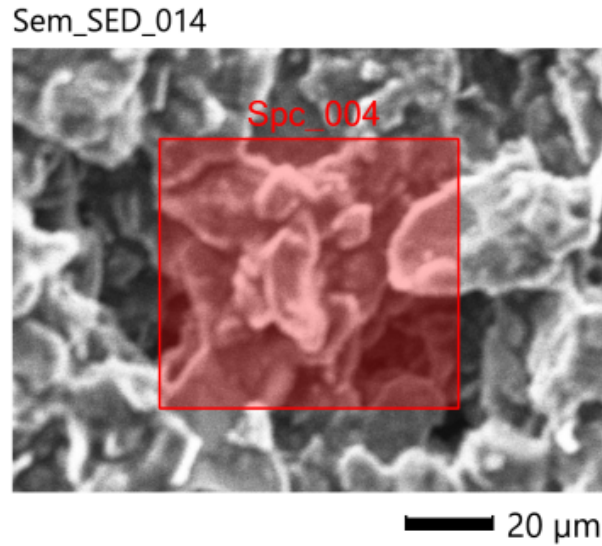


Figure. 2.15 : Zone d'application de l'analyse EDS pour la face immergée - Agrandie à 20μm

Tableau. 2.5 : Analyse des éléments métalliques pour la face immergée - Agrandi à 20μm

Display name	Standard data	Quantification methode	Result type
Spce_003	Standardless	ZAF	Metal

Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	76,40 ± 0,82	82,17 ± 0,88
O	K	21,87 ± 1,49	17,66 ± 1,21
Al	K	nd	nd
Fe	K	nd	nd
Zn	K	nd	nd
Cd	L	1,11 ± 0,27	0,13 ± 0,03
Pb	M	0,62 ± 0,30	0,04 ± 0,02
Total		100,00	100,00
Spc_004, Fitting ratio : 0,8700			

Tableau. 2.6 : Analyse des oxydes métalliques pour la face immergée - Agrandi à 20 μm

Nom d'affichage	Données standards	Méthode de quantification	Type de résultat	
Spc_004	Sans standard	ZAF	Oxyde (Nombre d'oxygène 24)	
Formule chimique	Ligne	Masse %	Mol %	Cations
C	K	97,12 \pm 1,04	99,76 \pm 1,07	0,00
O	K	nd	nd	-
Al ₂ O ₃	K	nd	nd	-
FeO	K	nd	nd	-
ZnO	K	nd	nd	-
CdO	L	1,90 \pm 0,46	0,18 \pm 0,04	18,51
PbO	M	0,98 \pm 0,47	0,05 \pm 0,03	5,49
Total		100,00	100,00	
Spc_004, Fitting ratio : 0,8700				

Tableau. 2.7 : Paramètres du MEB pour l'analyse de la face immergée - Agrandi à 20 μm

Signal SED

Landing Voltage 15,0 kV

WD 12,0 mm

Magnification $\times 950$

Probe current mode High-PC

Vacuum Mode HighVac

Items	Value
Acceleration voltage	15,00 kV
Probe current	-
Magnification	$\times 950$
Process time	T2
Measurement detector	First
Live time	30,00 seconds
Real time	34,30 seconds
Dead time	12,00 %
Count rate	8241,00 CPS

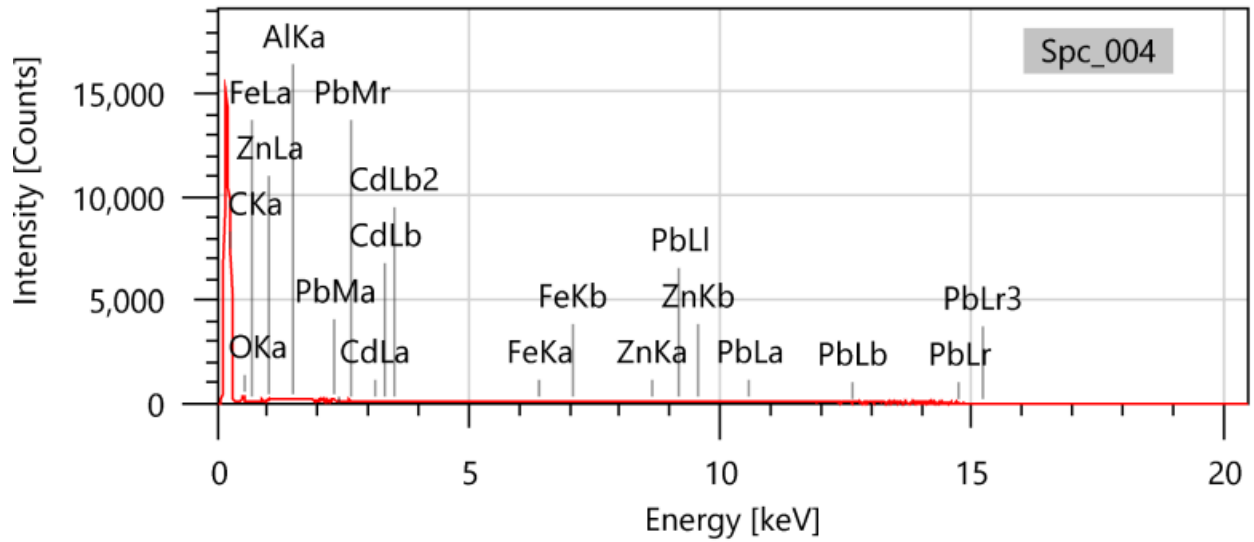


Figure. 2.16 : Courbe d'intensité indiquant les éléments présents à la face immergée - Agrandi à 20 μm .

2.4.1.2 Analyse à 100 microns

Nous constatons que lors de l'analyse à 100 μm il n'y a plus de détection de cadmium, et que le pourcentage massique de plomb détecté a largement diminué, nous passons de $0,98 \pm 0,47$ à $0,19 \pm 0,38$ pour l'oxyde de plomb, toutefois nous détectons de nouveaux métaux, plus précisément les oxydes de cuivre et de zinc.

Tableau. 2.8 : Analyse des éléments métalliques pour la face immergée - Agrandi à 100 μm

Display name	Standard data	Quantification method	Result Type
Spc_005	Standardless	ZAF	Metal

Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	81,00±0,86	86,12±0,91
O	K	16,87±1,36	13,47±1,08
Al	K	0,04±0,07	0,02±0,03
Fe	K	nd	nd
Cu	K	1,04±0,53	0,21±0,11
Zn	K	0,91±0,63	0,18±0,12
Cd	L	nd	nd
Pb	M	0,13±0,27	0,01±0,02
Total		100,00	100,00
Spc_005 Fitting ratio 0,8734			

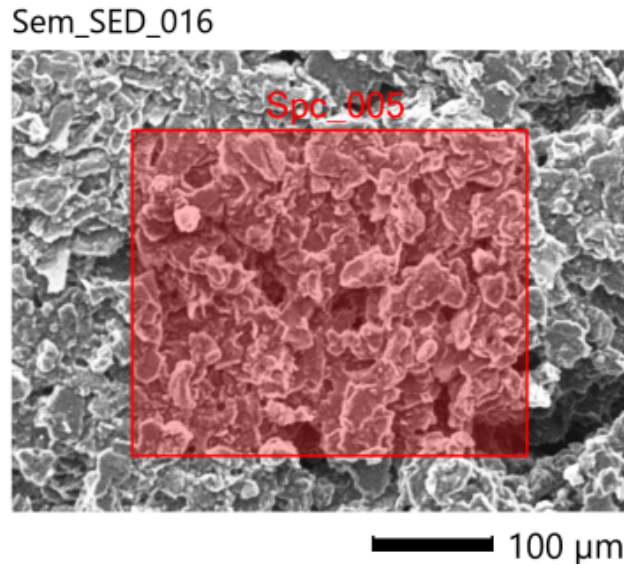


Figure. 2.17 : Zone d'application de l'analyse EDS pour la face immergée - Agrandie à 100 μm

Tableau. 2.9 : Analyse des oxydes métalliques pour la face immergée - Agrandi à 100 μm

Display name	Standard data	Quantification method	Result Type	
Spc_005	Standardless	ZAF	Oxide (Number of oxygen 24)	
Chemical formula	Line	Mass%	Mol%	Cations
C	K	96,49±1,02	99,48±1,05	0,00
O	K			
Al ₂ O ₃	K	0,11±0,17	0,01±0,02	1,15
FeO	K	nd	nd	-
CuO	K	1,73±0,88	0,27±0,14	11,83
ZnO	K	1,49±1,03	0,23±0,16	-
CdO	L	nd	nd	-
PbO	M	0,19±0,38	0,01±0,02	0,45
Total		100,00	100,00	
Spc_005 Fitting ratio 0,8734				

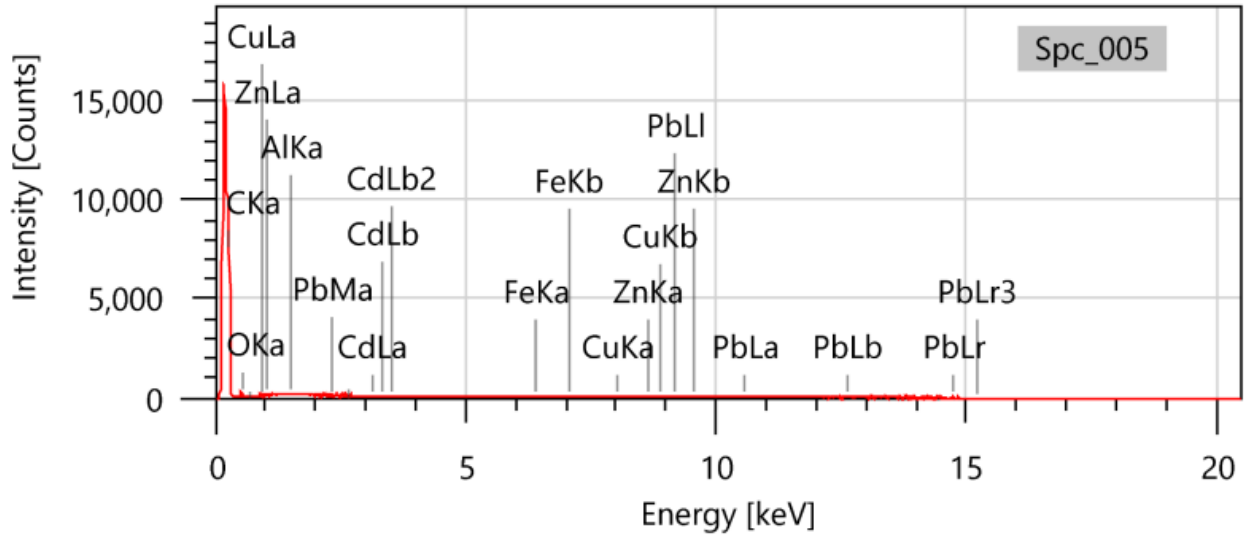


Figure. 2.18 : Courbe d'intensité indiquant les éléments présents à la face immergée de notre électrode - Agrandi à $100\mu\text{m}$

Tableau. 2.10 : Paramètres du MEB pour l'analyse EDS de la face immergée à $100\mu\text{m}$

Signal SED
 Landing Voltage 15,0 kV
 WD 12,0 mm
 Magnification $\times 250$
 Probe current mode High-PC
 Vacuum Mode HighVac

Items	Value
Acceleration voltage	15,00 kV
Probe current	-
Magnification	x 250
Process time	T2
Measurement detector	First
Live time	30,00 seconds
Real time	34,74 seconds
Dead time	13,00
Count rate	8241,00 CPS

2.4.2 Analyse de la face cachée de l'électrode

L'analyse EDS de la face cachée présentée dans les tableaux 2.11 et 2.12 effectué à $20\mu\text{m}$ a révélé la présence du Fer et de l'Aluminium, métaux que nous avons tenté de détecter par voie électrochimique, mais sans succès. La disparité entre les résultats de l'analyse EDS et de la détection électrochimique peut être justifié, par le manque d'affinité de ces métaux vis-à-vis de notre extrait.

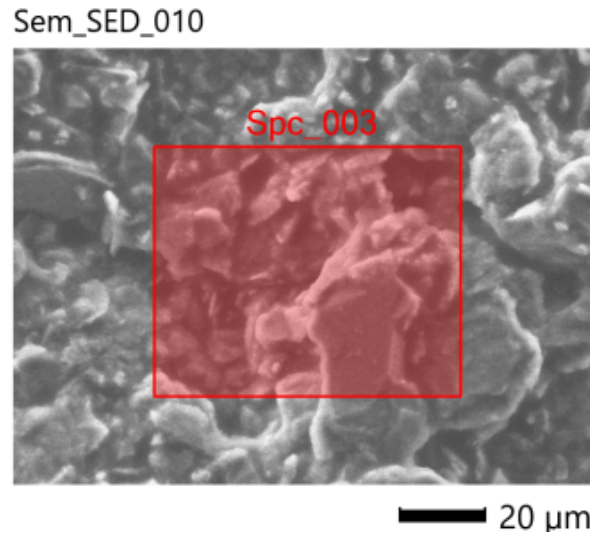
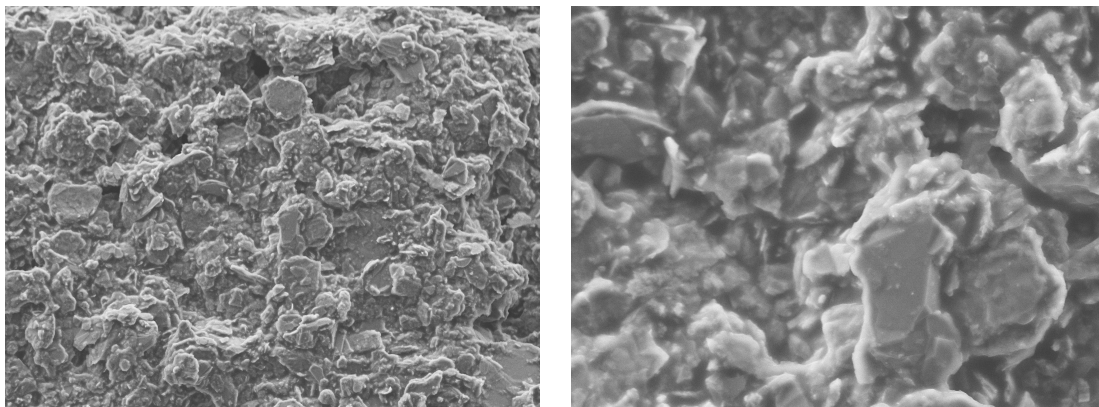


Figure. 2.20 : Zone d'application de l'analyse EDS pour la face cachée



(a) Echantillon agrandi à 100 μm

(b) Echantillon agrandi à 20 μm

Figure. 2.19 : Face cachée de l'électrode à différents taux d'agrandissement

Tableau. 2.11 : Analyse des éléments métalliques pour la face cachée de notre électrode

Display name	Standard data	Quantification method	Result Type
Spc_003	Standardless	ZAF	Metal

Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	88,26±1,44	91,65±1,49
O	K	10,18±1,87	7,94±1,46
Al	K	0,26±0,17	0,12±0,08
Fe	K	1,30±0,70	0,29±0,16
Cu	K	nd	nd
Zn	K	nd	nd
Cd	L	nd	nd
Total		100,00	100,00
Spc_3 Fitting ratio 0,8822			

Tableau. 2.12 : Analyse des oxydes métalliques pour la face cachée de notre électrode

Display name	Standard data	Quantification method	Result Type	
Spc_003	Standardless	ZAF	Oxide (Number of oxygen 24)	

Chemical formula	Line	Mass%	Mol%	Cations
C	K	97,45±1,59	99,59±1,62	0,00
O	K			
Al ₂ O ₃	K	0,57±0,36	0,07±0,04	6,05
FeO	K	1,98±1,06	0,34±0,18	14,92
CuO	K	nd	nd	-
ZnO	K	nd	nd	-
CdO	L	nd	nd	-
Total		100,00	100,00	
Spc_003 Fitting ratio 0,8822				

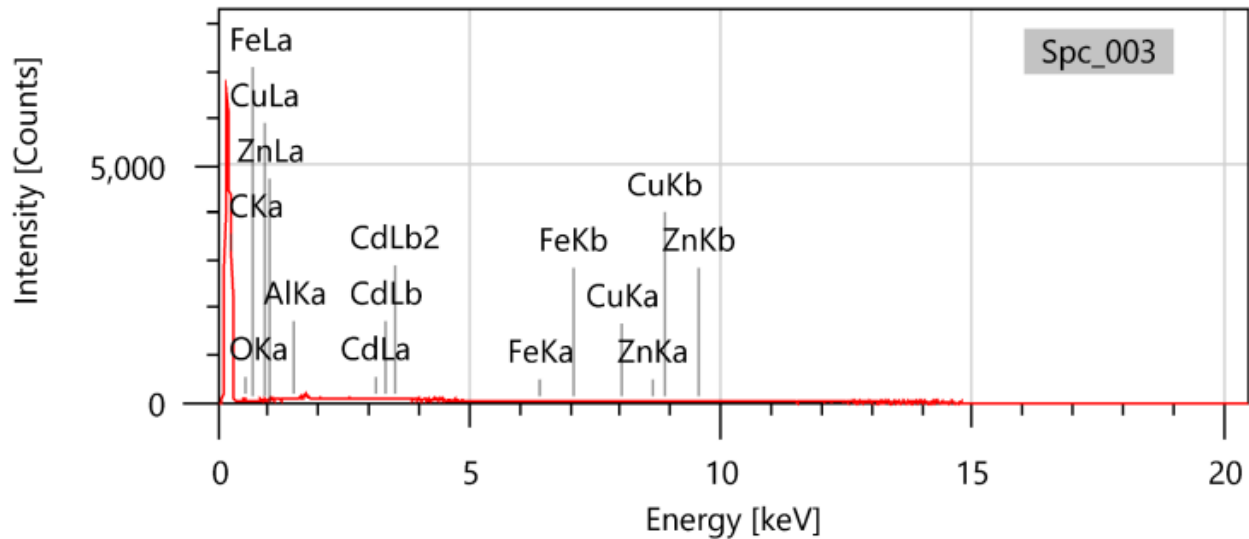


Figure. 2.21 : Courbe d'intensité indiquant les éléments présents à la face cachée de notre électrode.

Tableau. 2.13 : Paramètres du MEB pour l'analyse EDS de la face cachée de notre électrode à 20 μm

Signal SED
 Landing Voltage 15,0 kV
 WD 12,5 mm
 Magnification $\times 950$
 Probe current mode High-PC
 Vacuum Mode HighVac

Items	Value
Acceleration voltage	15,00 kV
Probe current	-
Magnification	$\times 950$
Process time	T2
Measurement detector	First
Live time	30,00 seconds
Real time	33,01 seconds
Dead time	9,00 %
Count rate	4336,00 CPS

2.4.3 Discussions et Interprétation des résultats de l'EDS

Nous constatons que la détection électrochimique des métaux est associée à la détection par EDS de ces métaux à la surface de notre électrode, et qu'en toute bonne logique ces métaux soit sous forme d'oxydes de métaux, nous remarquons aussi une hétérogénéité de la surface de l'électrode indiquant potentiellement que certaines zones sont plus sensibles aux mécanismes de détection mis en jeu que d'autres, et que ceci est possiblement dû à la répartition des molécules présentes dans l'extrait.

Cette hypothèse se voit consolider notamment par l'analyse EDS de la face immergée à plusieurs taux d'agrandissement, révélant différentes compositions selon la zone et le taux

d'agrandissement, nous pouvons aussi apercevoir des particules de métal encerclé en rouge dans la figure 2.14.

Nous avons aussi pu avoir des informations sur la compacité de notre électrode en analysant la face cachée, cela nous a révélé l'absence des métaux ciblés lors des essais de détection les plus récents (c'est-à-dire le cuivre, le plomb et le cadmium), cela pourrait indiquer que les métaux dont la détection a été effectuée en premier lieu ont été poussés vers la face cachée de l'électrode, et que les métaux dont la détection était plus récente sont restés coté face immergée.

Nous notons aussi que par la faible composition relative en ces métaux, les courbes d'intensité 2.16, 2.18 et 2.21 ne peuvent être interprétés, il serait préférable pour de futures expériences de changer les paramètres de détection de façon à ne pas détecter les atomes de carbone, nous permettant ainsi d'avoir des éléments dont les pourcentages de détection sont plus proches, et ainsi avoir des courbes avec des pics plus significatifs.

Chapitre 3

Conclusion et perspectives

3.1 Conclusion générale

Le présent travail a démontré l'efficacité d'une nouvelle électrode à pâte de carbone modifiée par des extraits végétaux de feuilles d'*Eucalyptus Globulus* pour la détection des métaux lourds en solution. Grâce à la présence de flavonoïdes et de polyphénols dans l'extrait végétal, cette électrode a montré une capacité significative à chélater et détecter les ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} .

Les résultats obtenus révèlent que la concentration totale de flavonoïdes dans l'extrait végétal était de 2,06 mg/g, tandis que celle des polyphénols était de 161 mg/g. Les limites de détection obtenues pour le Pb^{2+} , le Cd^{2+} et le Cu^{2+} étaient respectivement de $57,9 \mu\text{g.L}^{-1}$, $81,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $29,2 \mu\text{g.L}^{-1}$, couplées à des zones de détection larges et fortement linéaires, ceci montre le potentiel de cette électrode pour une application pratique.

Les seuils de détection démontrés par notre électrode sont parfaitement adaptés pour la détection des métaux dans les eaux de rejets industrielles. En effet, ces seuils respectent les limites de concentration en cuivre, plomb et cadmium fixées par la réglementation algérienne[23], qui sont respectivement de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$; $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $250 \mu\text{g.L}^{-1}$.

A notre connaissance, le présent travail est le premier de son genre à capitaliser sur les extraits d'*Eucalyptus Globulus* à des fins de détection par méthodes électrochimiques des métaux.

3.2 Perspectives

Les perspectives de ce travail sont nombreuses et variées. Tout d'abord, il serait pertinent d'explorer l'optimisation de la composition de l'électrode, en ajustant la proportion d'extrait végétal. De plus, l'étude de la stabilité à long terme et de la reproductibilité de l'électrode pourrait fournir des informations cruciales pour une utilisation pratique à grande échelle.

Par ailleurs, l'application de cette méthode à la détection de métaux lourds en simultanés reste à examiner, il est aussi possible d'optimiser les conditions de nos essais de DPASV et ainsi augmenter la sensibilité de notre électrode. L'investigation des interactions entre les différents composés présents dans l'extrait végétal et les ions métalliques pourrait également ouvrir de nouvelles voies pour le développement d'un capteur encore plus sélectif et sensible. Enfin, le développement de dispositifs portables basés sur cette technologie pourrait révolutionner le domaine de la surveillance environnementale, en permettant des analyses in situ rapides et fiables.

En somme, ce travail ouvre la voie à de nombreuses recherches futures et applications pratiques, faisant de cette électrode modifiée par des extraits végétaux une solution prometteuse pour la détection des métaux lourds dans divers environnements.

Bibliographie

- [1] Magdalena WOŁOWIEC, Małgorzata KOMOROWSKA-KAUFMAN, Alina PRUSS, Grzegorz RZEPA et Tomasz BAJDA. “Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents : A Review”. In : *Minerals* 9.8 (2019), p. 487. ISSN : 2075-163X. DOI : [10.3390/min9080487](https://doi.org/10.3390/min9080487).
- [2] Atoosa HAGHIGHIZADEH, Omid RAJABI, Arman NEZARAT, Zahra HAJYANI, Mina HAGHMOHAMMADI, Soheila HEDAYATIKHAH, Soheila Delnabi ASL et Ali AGHABABAI BENI. “Comprehensive Analysis of Heavy Metal Soil Contamination in Mining Environments : Impacts, Monitoring Techniques, and Remediation Strategies”. In : *Arabian Journal of Chemistry* 17.6 (2024), p. 105777. ISSN : 1878-5352. DOI : [10.1016/j.arabjc.2024.105777](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105777).
- [3] Sha JHIN. “Unveiling the Culprits : Industrial Sources of Heavy Metal Contamination”. In : *Journal of Heavy Metal Toxicity and Diseases* 8.6 (2023), p. 73-73. ISSN : 2473-6457. DOI : [10.21767/2473-6457.23.6.59](https://doi.org/10.21767/2473-6457.23.6.59).
- [4] Ahmed ALENGBAWY, Sara ABDELKHALEK, Sundas QURESHI et Man-Qun WANG. “Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants : Ecological Risks and Human Health Implications”. In : *Toxics* 9 (2021), p. 42. DOI : [10.3390/toxics9030042](https://doi.org/10.3390/toxics9030042).
- [5] Evans ODUMBE, Sylvia MURUNGA, Jackline NDIIRI, Evans ODUMBE, Sylvia MURUNGA et Jackline NDIIRI. “Heavy Metals in Wastewater Effluent : Causes, Effects, and Removal Technologies”. In : *Trace Metals in the Environment*. IntechOpen, 2023. ISBN : 978-1-83769-585-0. DOI : [10.5772/intechopen.1001452](https://doi.org/10.5772/intechopen.1001452).
- [6] Hazrat ALI, Ezzat KHAN et Ikram ILAHI. “Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals : Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation”. In : *Journal of Chemistry* 2019.1 (2019), p. 6730305. ISSN : 2090-9071. DOI : [10.1155/2019/6730305](https://doi.org/10.1155/2019/6730305).
- [7] Baitong NIU, Biying YAO, Meihua ZHU, Hongxu GUO, Shaoming YING et Zhangxu CHEN. “Carbon Paste Electrode Modified with Fern Leave-like MIL-47(as) for Electrochemical Simultaneous Detection of Pb(II), Cu(II) and Hg(II)”. In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 886 (2021), p. 115121. ISSN : 1572-6657. DOI : [10.1016/j.jelechem.2021.115121](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115121).

- [8] Vasiliki KERAMARI, Sophia KARASTOGIANNI et Stella GIROUSI. “New Prospects in the Electroanalysis of Heavy Metal Ions (Cd, Pb, Zn, Cu) : Development and Application of Novel Electrode Surfaces”. In : *Methods and Protocols* 6.4 (2023), p. 60. ISSN : 2409-9279. DOI : [10.3390/mps6040060](https://doi.org/10.3390/mps6040060).
- [9] Fabrizio PERRACHIONE, Pablo R. DALMASSO, Fabiana A. GUTIERREZ et Gustavo A. RIVAS. “Double-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with *Allium Sativum* (Garlic Extract) : Analytical Applications for Pb(II) Electrochemical Sensing”. In : *Microchemical Journal* 160 (2021), p. 105653. ISSN : 0026-265X. DOI : [10.1016/j.microc.2020.105653](https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105653).
- [10] Gul S. USTABASI, Mustafa OZCAN et Ismail YILMAZ. “Review—Voltammetric Determination of Heavy Metals with Carbon-Based Electrodes”. In : *J. Electrochem. Soc.* 168.9 (2021), p. 097508. ISSN : 1945-7111. DOI : [10.1149/1945-7111/ac253e](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac253e).
- [11] Klodian XHANARI et Matjaž FINŠGAR. “Recent Advances in the Modification of Electrodes for Trace Metal Analysis : A Review”. In : *Analyst* 148.23 (2023), p. 5805-5821. DOI : [10.1039/D3AN01252B](https://doi.org/10.1039/D3AN01252B).
- [12] Tao HU, Qingteng LAI, Wen FAN, Yanke ZHANG et Zhengchun LIU. “Advances in Portable Heavy Metal Ion Sensors”. In : *Sensors* 23.8 (2023), p. 4125. ISSN : 1424-8220. DOI : [10.3390/s23084125](https://doi.org/10.3390/s23084125).
- [13] Yingying ZUO, Ying LI, Hu CHEN, Gang RAN et Xiuming LIU. “Effects of Multi-Heavy Metal Composite Pollution on Microorganisms around a Lead-Zinc Mine in Typical Karst Areas, Southwest China”. In : *Ecotoxicology and Environmental Safety* 262 (2023), p. 115190. ISSN : 0147-6513. DOI : [10.1016/j.ecoenv.2023.115190](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115190).
- [15] Sezgin BAKIRDERE, éd. *Speciation Studies in Soil, Sediment and Environmental Samples*. Boca Raton : CRC Press, 2013. ISBN : 978-0-429-09487-3. DOI : [10.1201/b15501](https://doi.org/10.1201/b15501).
- [16] T. R. CROMPTON. “Chapter 1 - Metals in Natural Water Samples : Sampling Techniques”. In : *Determination of Metals in Natural Waters, Sediments and Soils*. Sous la dir. de T. R. CROMPTON. Elsevier, 2015, p. 1-8. ISBN : 978-0-12-802654-0. DOI : [10.1016/B978-0-12-802654-0.00001-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802654-0.00001-5).
- [17] Arezoo AZIMI, Ahmad AZARI, Mashallah REZAKAZEMI et Meisam ANSARPOUR. “Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters : A Review”. In : *ChemBioEng Reviews* 4.1 (2017), p. 37-59. ISSN : 2196-9744. DOI : [10.1002/cben.201600010](https://doi.org/10.1002/cben.201600010).
- [18] Sylvester Chibueze IZAH, Neelima CHAKRABARTY et Arun Lal SRIVASTAV. “A Review on Heavy Metal Concentration in Potable Water Sources in Nigeria : Human Health Effects and Mitigating Measures”. In : *Expo Health* 8.2 (2016), p. 285-304. ISSN : 2451-9685. DOI : [10.1007/s12403-016-0195-9](https://doi.org/10.1007/s12403-016-0195-9).
- [19] Monisha JAISHANKAR, Tenzin TSETEN, Naresh ANBALAGAN, Blessy B. MATHEW et Krishnamurthy N. BEEREGOWDA. “Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals”. In : *Interdiscip Toxicol* 7.2 (2014), p. 60-72. ISSN : 1337-6853. DOI : [10.2478/intox-2014-0009](https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009).

- [20] Emmanuel DARTEY et Avornyotse K.. “Determination of Selected Heavy Metals Contamination in Water from Downstream of the Volta Lake at Many Krobo District in Eastern Region of Ghana”. In : *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2 (2015), p. 167-173. DOI : [10.15739/irjpeh.035](https://doi.org/10.15739/irjpeh.035).
- [22] Mauricio LLAVER, María N. OVIEDO, Pamela Y. QUINTAS et Rodolfo G. WUILLOUD. “Analytical Methods for the Determination of Heavy Metals in Water”. In : *Remediation of Heavy Metals*. Sous la dir. d'INAMUDDIN, Mohd Imran AHAMED, Eric LICHTFOUSE et Tariq ALTALHI. Cham : Springer International Publishing, 2021, p. 1-50. ISBN : 978-3-030-80334-6. DOI : [10.1007/978-3-030-80334-6_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-80334-6_1).
- [24] S. Fouziya SULTHANA, U. Mohammed IQBAL, Sreeja Balakrishnapillai SUSEELA, Rajesh ANBAZHAGAN, Ravikumar CHINTHAGINJALA, Dhanamjayulu CHITATHURU, Irfan AHMAD et Tai-hoon KIM. “Electrochemical Sensors for Heavy Metal Ion Detection in Aqueous Medium : A Systematic Review”. In : *ACS Omega* 9.24 (2024), p. 25493-25512. DOI : [10.1021/acsomega.4c00933](https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00933).
- [25] Arti MOURYA, Bidyut MAZUMDAR et Sudip K. SINHA. “Determination and Quantification of Heavy Metal Ion by Electrochemical Method”. In : *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7.6 (2019), p. 103459. ISSN : 2213-3437. DOI : [10.1016/j.jece.2019.103459](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103459).
- [26] Yuanyuan LU, Xinqiang LIANG, Christophe NIYUNGEKO, Junjie ZHOU, Jianming XU et Guangming TIAN. “A Review of the Identification and Detection of Heavy Metal Ions in the Environment by Voltammetry”. In : *Talanta* 178 (2018), p. 324-338. ISSN : 0039-9140. DOI : [10.1016/j.talanta.2017.08.033](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.033).
- [27] Nguyen Mau THANH, Nguyen VAN HOP, Nguyen Dinh LUYEN, Nguyen Hai PHONG et Tran Thanh TAM TOAN. “Simultaneous Determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II), and Cu(II) Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry at a Bismuth Film-Modified Electrode”. In : *Advances in Materials Science and Engineering* 2019.1 (2019), p. 1826148. ISSN : 1687-8442. DOI : [10.1155/2019/1826148](https://doi.org/10.1155/2019/1826148).
- [28] Khalid Mahmoud HASSAN, Seleem Elsaid GABER, Mahmoud Fatehy ALTAHAN et Magdi Abdel AZZEM. “Single and Simultaneous Voltammetric Sensing of Lead(II), Cadmium(II) and Zinc(II) Using a Bimetallic Hg-Bi Supported on Poly(1,2-Diaminoanthraquinone)/Glass Carbon Modified Electrode”. In : *Sensing and Bio-Sensing Research* 29 (2020), p. 100369. ISSN : 2214-1804. DOI : [10.1016/j.sbsr.2020.100369](https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2020.100369).
- [29] Koray B. DÖNMEZ, Ebru ÇETINKAYA, Seda DEVECI, Sevinç KARADAĞ, Yücel ŞAHİN et Mustafa DOĞU. “Preparation of Electrochemically Treated Nanoporous Pencil-Graphite Electrodes for the Simultaneous Determination of Pb and Cd in Water Samples”. In : *Anal Bioanal Chem* 409.20 (2017), p. 4827-4837. ISSN : 1618-2650. DOI : [10.1007/s00216-017-0426-3](https://doi.org/10.1007/s00216-017-0426-3).

- [30] Xinyu ZHENG, Shen CHEN, Jiebo CHEN, Yuheng GUO, Jun PENG, Xuechou ZHOU, Rixin LV, Jiandi LIN et Ruiyu LIN. “Highly Sensitive Determination of Lead(II) and Cadmium(II) by a Large Surface Area Mesoporous Alumina Modified Carbon Paste Electrode”. In : *RSC Adv.* 8.14 (2018), p. 7883-7891. ISSN : 2046-2069. DOI : [10.1039/C8RA00041G](https://doi.org/10.1039/C8RA00041G).
- [31] Yu-Hong. TSE, Pavel. JANDA, Herman. LAM et A. B. P. LEVER. “Electrode with Electropolymerized Tetraaminophthalocyanatocobalt(II) for Detection of Sulfide Ion”. In : *Anal. Chem.* 67.5 (1995), p. 981-985. ISSN : 0003-2700. DOI : [10.1021/ac00101a028](https://doi.org/10.1021/ac00101a028).
- [32] Yoshio HORI, Ryutaro TAKAHASHI, Yuzuru YOSHINAMI et Akira MURATA. “Electrochemical Reduction of CO at a Copper Electrode”. In : *J. Phys. Chem. B* 101.36 (1997), p. 7075-7081. ISSN : 1520-6106. DOI : [10.1021/jp970284i](https://doi.org/10.1021/jp970284i).
- [33] C. PARAT, D. AGUILAR, L. AUTHIER, M. POTIN-GAUTIER, E. COMPANYS, J. PUY et J. GALCERAN. “Determination of Free Metal Ion Concentrations Using Screen-Printed Electrodes and AGNES with the Charge as Response Function”. In : *Electroanalysis* 23.3 (2011), p. 619-627. ISSN : 1521-4109. DOI : [10.1002/elan.201000566](https://doi.org/10.1002/elan.201000566).
- [34] Meng LI, Yuan-Ting LI, Da-Wei LI et Yi-Tao LONG. “Recent Developments and Applications of Screen-Printed Electrodes in Environmental Assays—A Review”. In : *Analytica Chimica Acta* 734 (2012), p. 31-44. ISSN : 0003-2670. DOI : [10.1016/j.aca.2012.05.018](https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.018).
- [35] Gil-Ho HWANG, Won-Kyu HAN, Joon-Shik PARK et Sung-Goon KANG. “An Electrochemical Sensor Based on the Reduction of Screen-Printed Bismuth Oxide for the Determination of Trace Lead and Cadmium”. In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 135.1 (2008), p. 309-316. ISSN : 0925-4005. DOI : [10.1016/j.snb.2008.08.039](https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.08.039).
- [36] Rashid O. KADARA et Ibtisam E. TOTHILL. “Development of Disposable Bulk-Modified Screen-Printed Electrode Based on Bismuth Oxide for Stripping Chronopotentiometric Analysis of Lead (II) and Cadmium (II) in Soil and Water Samples”. In : *Analytica Chimica Acta* 623.1 (2008), p. 76-81. ISSN : 0003-2670. DOI : [10.1016/j.aca.2008.06.010](https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.06.010).
- [37] Rashid O. KADARA, Norman JENKINSON et Craig E. BANKS. “Disposable Bismuth Oxide Screen Printed Electrodes for the High Throughput Screening of Heavy Metals”. In : *Electroanalysis* 21.22 (2009), p. 2410-2414. ISSN : 1521-4109. DOI : [10.1002/elan.200900266](https://doi.org/10.1002/elan.200900266).
- [38] M^a Ángeles Granado RICO, Mara OLIVARES-MARÍN et Eduardo Pinilla GIL. “Modification of Carbon Screen-Printed Electrodes by Adsorption of Chemically Synthesized Bi Nanoparticles for the Voltammetric Stripping Detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II)”. In : *Talanta* 80.2 (2009), p. 631-635. ISSN : 0039-9140. DOI : [10.1016/j.talanta.2009.07.039](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.07.039).

- [39] Núria SERRANO, José Manuel DÍAZ-CRUZ, Cristina ARIÑO et Miquel ESTEBAN. “Ex Situ Deposited Bismuth Film on Screen-Printed Carbon Electrode : A Disposable Device for Stripping Voltammetry of Heavy Metal Ions”. In : *Electroanalysis* 22.13 (2010), p. 1460-1467. ISSN : 1521-4109. DOI : [10.1002/elan.200900183](https://doi.org/10.1002/elan.200900183).
- [40] Elmorsy KHALED, H. N. A. HASSAN, I. H. I. HABIB et Radovan METELKA. “Chitosan Modified Screen-Printed Carbon Electrode for Sensitive Analysis of Heavy Metals”. In : *International Journal of Electrochemical Science* 5.2 (2010), p. 158-167. ISSN : 1452-3981. DOI : [10.1016/S1452-3981\(23\)15274-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15274-6).
- [41] Anastasios ECONOMOU. “Screen-Printed Electrodes Modified with “Green” Metals for Electrochemical Stripping Analysis of Toxic Elements”. In : *Sensors* 18.4 (2018), p. 1032. ISSN : 1424-8220. DOI : [10.3390/s18041032](https://doi.org/10.3390/s18041032).
- [42] Gemma ARAGAY, Josefina PONS et Arben MERKOÇI. “Enhanced Electrochemical Detection of Heavy Metals at Heated Graphite Nanoparticle-Based Screen-Printed Electrodes”. In : *J. Mater. Chem.* 21.12 (2011), p. 4326-4331. ISSN : 1364-5501. DOI : [10.1039/C0JM03751F](https://doi.org/10.1039/C0JM03751F).
- [43] Christopher MC ELENEY, Sheila ALVES et Denis MC CRUDDEN. “Novel Determination of Cd and Zn in Soil Extract by Sequential Application of Bismuth and Gallium Thin Films at a Modified Screen-Printed Carbon Electrode”. In : *Analytica Chimica Acta* 1137 (2020), p. 94-102. ISSN : 0003-2670. DOI : [10.1016/j.aca.2020.08.056](https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.08.056).
- [44] Emily A HUTTON, Božidar OGOREVC, Samo B HOČEVAR, Frances WELDON, Malcolm R SMYTH et Joseph WANG. “An Introduction to Bismuth Film Electrode for Use in Cathodic Electrochemical Detection”. In : *Electrochemistry Communications* 3.12 (2001), p. 707-711. ISSN : 1388-2481. DOI : [10.1016/S1388-2481\(01\)00240-5](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00240-5).
- [45] Christos KOKKINOS, Anastasios ECONOMOU, Ioannis RAPTIS et Constantinos E. EFSTATHIOU. “Lithographically Fabricated Disposable Bismuth-Film Electrodes for the Trace Determination of Pb(II) and Cd(II) by Anodic Stripping Voltammetry”. In : *Electrochimica Acta* 53.16 (2008), p. 5294-5299. ISSN : 0013-4686. DOI : [10.1016/j.electacta.2008.02.079](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.079).
- [46] Joseph WANG. “Stripping Analysis at Bismuth Electrodes : A Review”. In : *Electroanalysis* 17.15-16 (2005), p. 1341-1346. ISSN : 1521-4109. DOI : [10.1002/elan.200403270](https://doi.org/10.1002/elan.200403270).
- [47] Yuanyuan LU, Xinqiang LIANG, Christophe NIYUNGEKO, Junjie ZHOU, Jianming XU et Guangming TIAN. “A Review of the Identification and Detection of Heavy Metal Ions in the Environment by Voltammetry”. In : *Talanta* 178 (2018), p. 324-338. ISSN : 0039-9140. DOI : [10.1016/j.talanta.2017.08.033](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.033).
- [48] Ceren YILDIZ, Dilek ESKIKÖY BAYRAKTEPE et Zehra YAZAN. “Highly Sensitive Direct Simultaneous Determination of Zinc(II), Cadmium(II), Lead(II), and Copper(II) Based on in-Situ-Bismuth and Mercury Thin-Film Plated Screen-Printed Carbon Electrode”. In : *Monatsh Chem* 152.12 (2021), p. 1527-1537. ISSN : 1434-4475. DOI : [10.1007/s00706-021-02865-w](https://doi.org/10.1007/s00706-021-02865-w).

- [49] A. V. NAUMOV. "World Market of Bismuth : A Review". In : *Russ. J. Non-ferrous Metals* 48.1 (2007), p. 10-16. ISSN : 1934-970X. DOI : [10.3103/S1067821207010038](https://doi.org/10.3103/S1067821207010038).
- [50] Emily A. HUTTON, Johannes T. VAN ELTEREN, Božidar OGOREVC et Malcolm R. SMYTH. "Validation of Bismuth Film Electrode for Determination of Cobalt and Cadmium in Soil Extracts Using ICP-MS". In : *Talanta* 63.4 (2004), p. 849-855. ISSN : 0039-9140. DOI : [10.1016/j.talanta.2003.12.038](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.12.038).
- [51] Qian WU, Hong-Mei BI et Xiao-Jun HAN. "Research Progress of Electrochemical Detection of Heavy Metal Ions". In : *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 49.3 (2021), p. 330-340. ISSN : 1872-2040. DOI : [10.1016/S1872-2040\(21\)60083-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(21)60083-X).
- [52] Zhiwei LU, Junjun ZHANG, Wanlin DAI, Xueni LIN, Jiaping YE et Jianshan YE. "A Screen-Printed Carbon Electrode Modified with a Bismuth Film and Gold Nanoparticles for Simultaneous Stripping Voltammetric Determination of Zn(II), Pb(II) and Cu(II)". In : *Microchim Acta* 184.12 (2017), p. 4731-4740. ISSN : 1436-5073. DOI : [10.1007/s00604-017-2521-8](https://doi.org/10.1007/s00604-017-2521-8).
- [53] Enyioma C. OKPARA, Omolola E. FAYEMI, Olanrewaju B. WOJUOLA, Damian C. ONWUDIWE et Eno E. EBENSO. "Electrochemical Detection of Selected Heavy Metals in Water : A Case Study of African Experiences". In : *RSC Adv.* 12.40 (2022), p. 26319-26361. ISSN : 2046-2069. DOI : [10.1039/D2RA02733J](https://doi.org/10.1039/D2RA02733J).
- [54] Mohamed H. HASSAN, Reem KHAN et Silvana ANDREESCU. "Advances in Electrochemical Detection Methods for Measuring Contaminants of Emerging Concerns". In : *Electrochemical Science Advances* 2.6 (2022), e2100184. ISSN : 2698-5977. DOI : [10.1002/elsa.202100184](https://doi.org/10.1002/elsa.202100184).
- [55] Nadeem JOUDEH et Dirk LINKE. "Nanoparticle Classification, Physicochemical Properties, Characterization, and Applications : A Comprehensive Review for Biologists". In : *Journal of Nanobiotechnology* 20.1 (2022), p. 262. ISSN : 1477-3155. DOI : [10.1186/s12951-022-01477-8](https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8).
- [56] Shuang LI, Yuanyuan NIU, Hao CHEN et Peiqing HE. "Complete Genome Sequence of an Arctic Ocean Bacterium *Shewanella* Sp. Arc9-LZ with Capacity of Synthesizing Silver Nanoparticles in Darkness". In : *Marine Genomics* 56 (2021), p. 100808. ISSN : 1874-7787. DOI : [10.1016/j.margen.2020.100808](https://doi.org/10.1016/j.margen.2020.100808).
- [57] Ahmed M. ABDEL-RAOOF, Manal A. EL-SHAL, Ragab A. M. SAID, Mona H. ABOSTATE, Samir MORSHEDY et Mohamed S. EMARA. "Versatile Sensor Modified with Gold Nanoparticles Carbon Paste Electrode for Anodic Stripping Determination of Brexpiprazole : A Voltammetric Study". In : *J. Electrochem. Soc.* 166.12 (2019), B948. ISSN : 1945-7111. DOI : [10.1149/2.0631912jes](https://doi.org/10.1149/2.0631912jes).
- [58] Wenjie HUANG, Yuanyuan ZHANG, Yao LI, Ting ZENG, Qijin WAN et Nianjun YANG. "Morphology-Controlled Electrochemical Sensing of Environmental Cd²⁺ and Pb²⁺ Ions on Expanded Graphite Supported CeO₂ Nanomaterials". In : *Analytica Chimica Acta* 1126 (2020), p. 63-71. ISSN : 0003-2670. DOI : [10.1016/j.aca.2020.06.010](https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.06.010).

- [59] Dingnan LU, Connor SULLIVAN, Eric M. BRACK, Christopher P. DREW et Pradeep KURUP. “Simultaneous Voltammetric Detection of Cadmium(II), Arsenic(III), and Selenium(IV) Using Gold Nanostar–Modified Screen-Printed Carbon Electrodes and Modified Britton-Robinson Buffer”. In : *Anal Bioanal Chem* 412.17 (2020), p. 4113-4125. ISSN : 1618-2650. DOI : [10.1007/s00216-020-02642-4](https://doi.org/10.1007/s00216-020-02642-4).
- [60] Seyyed Hossein HASSANPOUR et Alireza DOROUDI. “Review of the Antioxidant Potential of Flavonoids as a Subgroup of Polyphenols and Partial Substitute for Synthetic Antioxidants”. In : *Avicenna J Phytomed* 13.4 (2023), p. 354-376. ISSN : 2228-7930. DOI : [10.22038/AJP.2023.21774](https://doi.org/10.22038/AJP.2023.21774).
- [61] Jae Yeon PARK, Ju Yeon KIM, Yun Gon SON, Seong Doo KANG, Sang Won LEE, Kwang Dong KIM et Jeong Yoon KIM. “Characterization of Chemical Composition and Antioxidant Activity of Eucalyptus Globulus Leaves under Different Extraction Conditions”. In : *Applied Sciences* 13.17 (2023), p. 9984. ISSN : 2076-3417. DOI : [10.3390/app13179984](https://doi.org/10.3390/app13179984).
- [62] Wei SHAN CASSANDRA CHONG, Dale TILBROOK, Gavin PEREIRA, Gary A. DYKES, Nicholas GEORGE et Ranil COOREY. “Antioxidant Activities, Phenolic Compounds, and Mineral Composition of Seed from *Acacia Retinodes*, *A. Provincialis* and *A. Tenuissima*”. In : *Food Research International* 173 (2023), p. 113452. ISSN : 0963-9969. DOI : [10.1016/j.foodres.2023.113452](https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113452).
- [63] Anila ANTONY et Mohammed FARID. “Effect of Temperatures on Polyphenols during Extraction”. In : *Applied Sciences* 12.4 (2022), p. 2107. ISSN : 2076-3417. DOI : [10.3390/app12042107](https://doi.org/10.3390/app12042107).
- [64] Xinxin ZHANG, Xin WANG, Minglong WANG, Jianguo CAO, Jianbo XIAO et Quanxi WANG. “Effects of Different Pretreatments on Flavonoids and Antioxidant Activity of *Dryopteris Erythrosora* Leaf”. In : *PLoS One* 14.1 (2019), e0200174. ISSN : 1932-6203. DOI : [10.1371/journal.pone.0200174](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200174).
- [65] Auliyaa RAAF, Farid MULANA, Yanna SYAMSUDDIN, Normalina ARPI et Muhammad Dani SUPARDAN. “Effect of Particle Size on the Phenolic and Flavonoid Contents of Amla (Indian Gooseberry) Extract”. In : *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 1266.1 (2023), p. 012065. ISSN : 1755-1315. DOI : [10.1088/1755-1315/1266/1/012065](https://doi.org/10.1088/1755-1315/1266/1/012065).
- [66] Noor ALSAUD et Mohammed FARID. “Insight into the Influence of Grinding on the Extraction Efficiency of Selected Bioactive Compounds from Various Plant Leaves”. In : *Applied Sciences* 10.18 (2020), p. 6362. ISSN : 2076-3417. DOI : [10.3390/app10186362](https://doi.org/10.3390/app10186362).
- [67] Milena TZANOVA, Vasil ATANASOV, Zvezdelina YANEVA, Donika IVANOVA et Toncho DINEV. “Selectivity of Current Extraction Techniques for Flavonoids from Plant Materials”. In : *Processes* 8.10 (2020), p. 1222. ISSN : 2227-9717. DOI : [10.3390/pr8101222](https://doi.org/10.3390/pr8101222).
- [68] K. M. BARRY, G. J. NEWNHAM et C. STONE. “Estimation of Chlorophyll Content in *Eucalyptus Globulus* Foliage with the Leaf Reflectance Model PROSPECT”. In : *Agricultural and Forest Meteorology* 149.6 (2009), p. 1209-1213. ISSN : 0168-1923. DOI : [10.1016/j.agrformet.2009.01.005](https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2009.01.005).

- [69] Rhayanne T. M. RAMOS, Isabelle C. F. BEZERRA, Magda R. A. FERREIRA et Luiz Alberto Lira SOARES. "Spectrophotometric Quantification of Flavonoids in Herbal Material, Crude Extract, and Fractions from Leaves of *Eugenia Uniflora* Linn". In : *Pharmacognosy Res* 9.3 (2017), p. 253-260. ISSN : 0976-4836. DOI : [10.4103/pr.pr_143_16](https://doi.org/10.4103/pr.pr_143_16).
- [70] Ricardo WOISKY et Antonio SALATINO. "Analysis of Propolis : Some Parameters and Procedures for Chemical Quality Control". In : *Journal of Apicultural Research* 37 (1998), p. 99-105. DOI : [10.1080/00218839.1998.11100961](https://doi.org/10.1080/00218839.1998.11100961).
- [71] Ângelo LUÍS, Duarte NEIVA, Helena PEREIRA, Jorge GOMINHO, Fernanda DOMINGUES et Ana Paula DUARTE. "Stumps of *Eucalyptus Globulus* as a Source of Antioxidant and Antimicrobial Polyphenols". In : *Molecules* 19.10 (2014), p. 16428-16446. ISSN : 1420-3049. DOI : [10.3390/molecules191016428](https://doi.org/10.3390/molecules191016428).
- [72] Jae Yeon PARK, Ju Yeon KIM, Yun Gon SON, Seong Doo KANG, Sang Won LEE, Kwang Dong KIM et Jeong Yoon KIM. "Characterization of Chemical Composition and Antioxidant Activity of *Eucalyptus Globulus* Leaves under Different Extraction Conditions". In : *Applied Sciences* 13.17 (2023), p. 9984. ISSN : 2076-3417. DOI : [10.3390/app13179984](https://doi.org/10.3390/app13179984).
- [73] Esra YAĞIZ, Gul OZYILMAZ et Ali OZYILMAZ. "Optimization of Graphite-Mineral Oil Ratio With Response Surface Methodology in Glucose Oxidase Based Carbon Paste Electrode Design". In : *Natural and Engineering Sciences* 7 (2022), p. 22-31. DOI : [10.28978/nesciences.1098655](https://doi.org/10.28978/nesciences.1098655).
- [74] Yaning ZHANG, Zhihui LI, Xiaotong GUO, Guangzhou LIU et Shuyong ZHANG. "Potentiometric Sensor Based on Carbon Paste Electrode for Monitoring Total Residual Chlorine in Electrolytically-Treated Ballast Water". In : *Sensors* 21 (2021), p. 350. DOI : [10.3390/s21020350](https://doi.org/10.3390/s21020350).
- [75] Ada RAUCCI, Mayla METITIERO, Chiara CUZZI, Panagiota KALLIGOSFYRI, Marianna MESSINA, Michele SPINELLI, Angela AMORESANO, Sheridan WOO, Ilaria CACCIOTTI et Stefano CINTI. "Remediate-and-Sense : Alginate Beads Empowered by Portable Electrochemical Strips towards Copper Ions Removal and Detection in Environmental Sites". In : *The Analyst* 149 (2024). DOI : [10.1039/D4AN00494A](https://doi.org/10.1039/D4AN00494A).
- [76] Ahmed BADR ELDIN. "Validation of an Analytical Procedure". In : 2011. ISBN : 978-953-307-682-9. DOI : [10.5772/22480](https://doi.org/10.5772/22480).
- [77] Elhassan BENHSINA, Lina HERMOUCHE, Abderrazzak ASSANI, Mohamed SAADI, Najoua LABJAR, Souad EL HAJJAJI, Abdelilah LAHMAR et Lahcen EL AMMARI. "Synthesis, Characterization, Magnetic Properties, and Lead Sensing Based on a New Alluaudite-like Phosphate $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ ". In : *J Mater Sci* 56.3 (2021), p. 2163-2175. ISSN : 1573-4803. DOI : [10.1007/s10853-020-05371-2](https://doi.org/10.1007/s10853-020-05371-2).

- [78] Somayeh MOHAMMADI, Mohammad Ali TAHER, Hadi BEITOLLAHI et Matin NAGHIZADEH. "Sensitive Voltammetric Determination of Cadmium at a Carbon Nanotubes/Fe₃O₄/Eggshell Composites Modified Carbon Paste Electrode". In : *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 12 (2019), p. 100241. ISSN : 2215-1532. DOI : [10.1016/j.enmm.2019.100241](https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100241).
- [79] J. ESTRADA-ALDRETE, J. M. HERNÁNDEZ-LÓPEZ, A. M. GARCÍA-LEÓN, J. M. PERALTA-HERNÁNDEZ et F. J. CERINO-CÓRDOVA. "Electroanalytical Determination of Heavy Metals in Aqueous Solutions by Using a Carbon Paste Electrode Modified with Spent Coffee Grounds". In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 857 (2020), p. 113663. ISSN : 1572-6657. DOI : [10.1016/j.jelechem.2019.113663](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113663).
- [80] Chong Jin MEI, Nor Azah YUSOF et Shahrul Ainliah ALANG AHMAD. "Electrochemical Determination of Lead & Copper Ions Using Thiolated Calix[4]Arene-Modified Screen-Printed Carbon Electrode". In : *Chemosensors* 9.7 (2021), p. 157. ISSN : 2227-9040. DOI : [10.3390/chemosensors9070157](https://doi.org/10.3390/chemosensors9070157).
- [81] Tingting XU, Hongqi DAI et Yongcan JIN. "Electrochemical Sensing of Lead(II) by Differential Pulse Voltammetry Using Conductive Polypyrrole Nanoparticles". In : *Microchim Acta* 187.1 (2019), p. 23. ISSN : 1436-5073. DOI : [10.1007/s00604-019-4027-z](https://doi.org/10.1007/s00604-019-4027-z).
- [82] Zhiwei LU, Wenyuan ZHAO, Lan WU, Jie HE, Wanlin DAI, Cailong ZHOU, Haijun DU et Jianshan YE. "Tunable Electrochemical of Electrosynthesized Layer-by-Layer Multilayer Films Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes and Metal-Organic Framework as High-Performance Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination Cadmium and Lead". In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 326 (2021), p. 128957. ISSN : 0925-4005. DOI : [10.1016/j.snb.2020.128957](https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128957).
- [83] Chong Jin MEI, Nor Azah YUSOF et Shahrul Ainliah ALANG AHMAD. "Electrochemical Determination of Lead & Copper Ions Using Thiolated Calix[4]Arene-Modified Screen-Printed Carbon Electrode". In : *Chemosensors* 9.7 (2021), p. 157. ISSN : 2227-9040. DOI : [10.3390/chemosensors9070157](https://doi.org/10.3390/chemosensors9070157).
- [84] A. BAGHERI et M. HASSANI MARAND. "Voltammetric and Potentiometric Determination of Cu²⁺ Using an Overoxidized Polypyrrole Based Electrochemical Sensor". In : *Russ J Electrochem* 56.6 (2020), p. 453-461. ISSN : 1608-3342. DOI : [10.1134/S1023193520060026](https://doi.org/10.1134/S1023193520060026).
- [85] Wei XIONG, Ping ZHANG, Shantang LIU, Yaokang LV et Da ZHANG. "Catalyst-Free Synthesis of Phenolic-Resin-Based Carbon Nanospheres for Simultaneous Electrochemical Detection of Cu (II) and Hg (II)". In : *Diamond and Related Materials* 111 (2021), p. 108170. ISSN : 0925-9635. DOI : [10.1016/j.diamond.2020.108170](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108170).
- [86] Jorge SALDAÑA, Pablo GALLAY, Silvia GUTIERREZ, Marcos EGUÍLAZ et Gustavo RIVAS. "Multi-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with Bathocuproinedisulfonic Acid : Analytical Applications for the Quantification of Cu(II)". In : *Anal Bioanal*

- Chem* 412.21 (2020), p. 5089-5096. ISSN : 1618-2650. DOI : [10.1007/s00216-020-02396-z](https://doi.org/10.1007/s00216-020-02396-z).
- [87] K. VIJAYALAKSHMI, S. RADHA, K. MUTHUMEENAKSHI et B. S. SREEJA. “Halim-Mediated Zinc Oxide Electrochemical Sensor for Copper Detection in Aqueous Solution”. In : *J Mater Sci : Mater Electron* 35.15 (2024), p. 1029. ISSN : 1573-482X. DOI : [10.1007/s10854-024-12819-7](https://doi.org/10.1007/s10854-024-12819-7).
- [88] Luis C. BEAS-BERNUY, Andy A. CARDENAS-RIOJAS, Sandy L. CALDERON-ZAVALA, Ulises QUIROZ-AGUINAGA, Adolfo LA ROSA-TORO, Elvis O. LÓPEZ, Yvan J. O. ASENCIOS, Angelica M. BAENA-MONCADA et Golfer MUEDAS-TAIBE. “Cd²⁺ Detection by an Electrochemical Electrode Based on MWCNT–Orange Peel Activated Carbon”. In : *ACS Omega* 8.40 (2023), p. 37341-37352. DOI : [10.1021/acsomega.3c05154](https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05154).
- [89] Yonas BEYENE, Zelalem BITEW et Fasika FEKADE. “Electrochemical Detection of Pb(II) and Cd(II) Using Bismuth Ferrite Nanoparticle Modified Carbon Paste Electrodes”. In : *Mater. Adv.* 3.14 (2022), p. 5882-5892. ISSN : 2633-5409. DOI : [10.1039/D2MA00133K](https://doi.org/10.1039/D2MA00133K).

Webographie

- [14] UNESCO. *UN World Water Development Report 2003*. <https://www.unwater.org/publications/un-world-water-development-report-2003>. (Visité le 15/07/2024).
- [21] W.H.O. *Rapid Assessment of Drinking-Water Quality : A Handbook for Implementation*. <https://www.who.int/publications/i/item/789241504683>. (Visité le 16/07/2024).
- [23] GOUVERNEMENT DE L'ALGÉRIE. *Décret exécutif n° 06-141 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels*. En application des dispositions de l'article 10 de la loi n° 03-10. 2006. URL : <https://www.fao.org/faolex/results/details/fr/c/LEX-FA0C064225/>.

Annexes

Figures

Caractérisation des TFC

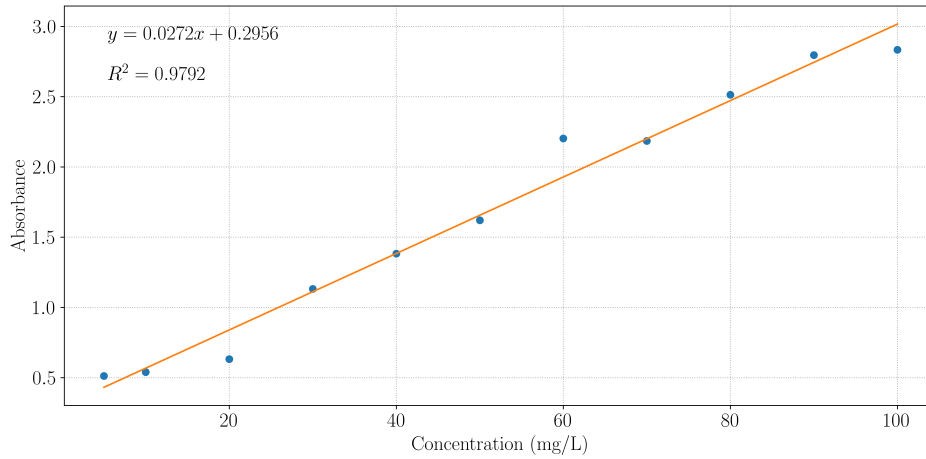


Figure. 3.1 : Courbe d'étalonnage des flavonoïdes totaux

Caractérisation des TPC

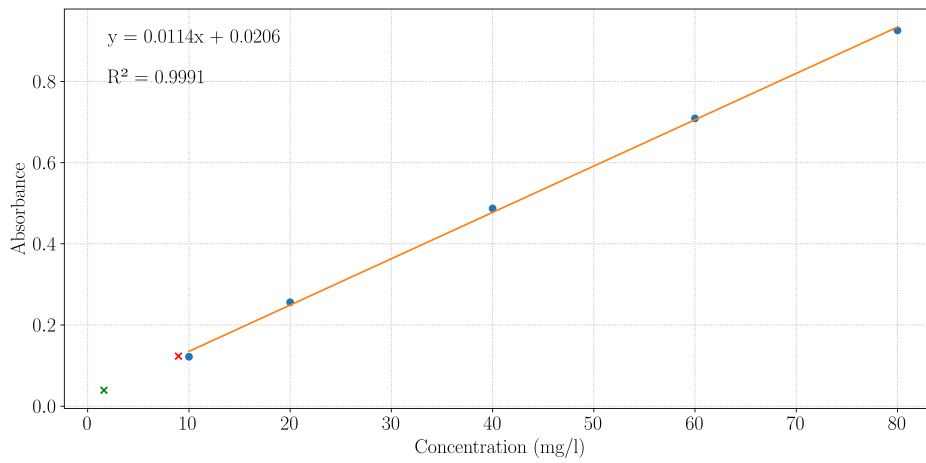


Figure. 3.2 : Courbe d'étalonnage des polyphénols totaux

Tableaux

Tableau. 3.1 : Préparation de la solution d' $AlCl_3$

Paramètre	Valeur
Concentration en aluminium ($AlCl_3$)	5%
Masse molaire du chlorure d'aluminium hexahydrate ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)	241.43 g/mol
Volume de la solution	100 mL
Pourcentage massique de $AlCl_3$ dans $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	55.2%
Masse de $AlCl_3 \cdot 6H_2O = \frac{5 \text{ g}}{0.552} = 9.06 \text{ g}$	

Tableau. 3.2 : Etalons solutions quercétine

Concentration de quercétine (mg/L)	Volume de la Solution Mère (μL)	Volume de Méthanol (μL)
Blanc	0	200
10	20	180
20	40	160
30	60	140
40	80	120
50	100	100
60	120	80
70	140	60
80	160	40
90	180	20
100	200	0

Tableau. 3.3 : Solutions étalons d'acide gallique

Concentration d'Acide Gallique ($\mu\text{g/mL}$)	Absorbance
10	0.122
20	0.256
40	0.487
60	0.709
80	0.926

Tableau. 3.4 : Préparation de la solution mère de cuivre

Paramètre	Valeur
Concentration en cuivre	100 mg/L
Masse molaire du cuivre	63.55 g/mol
Masse molaire du sulfate de cuivre pentahydrate	249.68 g/mol
Pourcentage massique de cuivre dans le sulfate de cuivre pentahydrate	25.45%
Volume de la solution	25 mL
Masse de sulfate de cuivre = $\frac{100 \text{ mg/L} \times 25 \text{ mL}}{0.2545} = 9.83 \text{ mg}$	

Tableau. 3.5 : Solutions de calibration de Cuivre

Concentration de Cuivre ($\mu\text{g/L}$)	Volume de Cuivre (μL)
0	0
10	10
20	20
30	30
40	40
50	50
60	60
70	70
80	80
90	90
100	100
200	200
300	300
400	400
500	500
600	600
700	700
800	800
900	900
1000	1000

Tableau. 3.6 : Préparation de la solution mère de plomb

Paramètre	Valeur
Concentration en plomb	100 mg/L
Masse molaire du plomb	207.2 g/mol
Masse molaire de l'acétate de plomb trihydrate	379.33 g/mol
Pourcentage massique de plomb dans l'acétate de plomb	54.61%
Volume de la solution	25 mL
Masse de l'acétate de plomb = $\frac{100 \text{ mg/L} \times 25 \text{ mL}}{0.5461} = 4.58 \text{ mg}$	

Tableau. 3.7 : préparation du tampon d'acétate

Étape	Description
1	Préparer 800 mL d'eau distillée dans un récipient approprié.
2	Ajouter 3.692 g d'acétate de sodium (masse molaire : 82.03 g/mol) à la solution.
3	Ajouter 3.302 g d'acide acétique (masse molaire : 60.05 g/mol) à la solution.
4	Ajuster la solution au pH final désiré en utilisant HCl ou NaOH (dans notre cas un pH de 4.5).
5	Ajouter de l'eau distillée jusqu'à ce que le volume soit de 1 L.

Tableau. 3.8 : Solutions de calibration de Plomb

Concentration de Plomb ($\mu\text{g/L}$)	Volume de Plomb (μL)
50	50
100	100
150	150
200	200
250	250
300	300
350	350
400	400
450	450
500	500
550	550
600	600
650	650
700	700

Tableau. 3.9 : Préparation de la solution mère de cadmium

Paramètre	Valeur
Concentration en cadmium	100 mg/L
Masse molaire du cadmium	112.41 g/mol
Masse molaire du nitrate de cadmium tetrahydrate	308.48 g/mol
Pourcentage massique de cadmium dans le nitrate de cadmium tetrahydrate	36.45%
Volume de la solution	25 mL
Masse de nitrate de cadmium = $\frac{100 \text{ mg/L} \times 25 \text{ mL}}{0.3645} = 6.86 \text{ mg}$	

Tableau. 3.10 : Solutions de calibration de Cadmium

Concentration de Cadmium ($\mu\text{g/L}$)	Volume de Cadmium (μL)
0	0
25	25
50	50
75	75
100	100
200	200
300	300
400	400
500	500
600	600
700	700
800	800