

THÈSE

en vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Eau, Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable
Structure de Recherche : Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement (LS3MN2E)
Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie Analytique et Environnement

Présentée et Soutenue le : 06 / 10 / 2023

par :

Youssra EL HAMDOUNI

Élaboration d'électrodes à base de biochar de résidus de coques de noix pour la détection électrochimique des polluants organiques et inorganiques

Devant le JURY :

Mohammed EL MAHI	PES	École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Rabat, Université Mohammed V	Président
Laila IDRISSE	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Université Hassan II	Examineur/Rapporteur
Abderrahim EL HOURCH	PES	Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V	Examineur/Rapporteur
Rachid AMROUSSE	PH	Faculté des Sciences d'El Jadida, Université Chouaib Doukkali	Examineur/Rapporteur
Mohammed BENMESSAOUD	PH	École Supérieure de Technologie de Salé, Université Mohammed V	Examineur
Najoua LABJAR	PH	École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Rabat, Université Mohammed V	Co-Directeur de thèse
Souad EL HAJAJI	PES	Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2023 – 24

Dédicaces

À mes chers parents, mon père Abdelkarim et ma mère Malika,

Votre soutien indéfectible, votre amour sans limites ont été pour moi une bénédiction tout au long de mon parcours académique. Les mots me manquent pour exprimer la profondeur de ma reconnaissance et de mon respect envers vous. Que Dieu vous préserve des épreuves de la vie afin que vous continuiez à éclairer mon chemin de votre lumière bienveillante...

*À mes chers frères Mohamed et Ahmed, ainsi qu'à mes sœurs Fatima, Khadija et Amina,
et à leurs familles respectives,*

Votre soutien constant et vos encouragements sans faille ont été pour moi un pilier essentiel.
Je vous témoigne toute mon affection, ma gratitude et mon estime.

À tous mes amis et collègues de laboratoire,

Je vous adresse ma plus sincère reconnaissance pour les précieux moments partagés et les souvenirs inoubliables. Nos échanges enrichissants, nos débats passionnés et nos moments de détente ont embelli mon expérience académique.

*À tous ceux qui m'ont transmis un enseignement, une leçon de vie, un mot
d'encouragement,*

À tous mes professeurs...

Merci du fond du cœur à vous toutes et tous.

Youssra

Remerciements

C'est avec un grand respect et une profonde gratitude que j'adresse mes vifs remerciements à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ma thèse dans des conditions si favorables.

En particulier, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mes directrices de thèse, sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Aucune expression ne saurait véritablement témoigner la gratitude et l'estime que je leur porte.

Madame **Souad EL HAJJAJI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur et Vice-Doyenne chargée de la Recherche et de la Coopération à la Faculté des Sciences de Rabat, qui m'a encadrée tout au long de cette thèse. Je souhaite également la remercier également pour sa patience, sa motivation, sa disponibilité, son enthousiasme et ses qualités personnelles et professionnelles.

Madame **Najoua LABJAR**, Professeur Habilité à l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Rabat, qui m'a énormément aidée dans la réalisation de ce travail. Je vous suis reconnaissante pour votre guidance éclairée, votre soutien constant, ainsi que pour les nombreux encouragements que vous m'avez prodigués. J'ai sincèrement apprécié travailler avec vous.

Je suis extrêmement reconnaissante envers Monsieur **Mohammed EL MAHI**, Professeur de l'enseignement supérieur à l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Rabat, d'avoir accepté de présider le jury lors de cette soutenance.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Madame **Laila IDRISSE**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, pour avoir consenti à examiner et évaluer ce travail en tant que rapporteuse de la présente thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur **Abderrahim EL HOURCH**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail en tant que rapporteur.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Monsieur **Rachid AMROUSSE**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences d'El Jadida, pour sa participation au jury comme rapporteur.

Je souhaite également exprimer ma gratitude au Monsieur **Mohammed BENMESSAOUD**, Professeur Habilité à l'École Supérieure de Technologie de Salé, pour sa précieuse contribution en tant qu'examineur de cette thèse.

Je vous suis profondément reconnaissante pour le temps que vous avez consacré, votre expertise et votre engagement envers ce projet. Vos évaluations approfondies et vos commentaires constructifs ont considérablement enrichi ma recherche et contribué à son amélioration.

Des remerciements particuliers doivent également être adressés à Monsieur **El Mostapha LOTFI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Rabat, pour sa confiance tout au long de ces années de thèse. Ses remarques avisées, sa franchise, sa gentillesse ont été d'une aide précieuse pour la réalisation de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Abdul SAHBAN**, Chercheur à l'Institut de recherche sur les matériaux et la chimie de l'environnement pour les sciences naturelles de Budapest, pour sa contribution à mon projet de thèse et son aide précieuse.

Enfin, ne pouvant nommer individuellement tous ceux et celles qui ont contribué, de près ou de loin, à l'avancement de ce travail, je tiens à leur exprimer mes remerciements les plus sincères.

Résumé

La détection des micropolluants est considérée comme un enjeu crucial pour la santé publique et la préservation de l'environnement. L'électrochimie offre une méthode analytique sensible et sélective pouvant répondre à cette problématique. Cette thèse se focalise sur la création de capteurs électrochimiques durables utilisant du biochar dérivé des coquilles de noix, afin de détecter des micropolluants à l'état de traces dans divers échantillons environnementaux et alimentaires. Les coquilles de noix ont été choisies en raison de leurs propriétés intrinsèques et de leurs avantages en termes de durabilité, de disponibilité locale et de fabrication écologique. Ainsi, la préparation et la caractérisation du biochar des coquilles de noix ont été réalisées, démontrant son potentiel en tant que modificateur d'électrode prometteur. Le biochar offre une surface poreuse, une stabilité thermique élevée et une teneur en carbone fixe élevée. L'étude a ensuite examiné le comportement électrochimique des capteurs préparés en utilisant différentes techniques, notamment la voltammétrie cycliques, la voltammétrie à onde carrée et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour améliorer les performances de ces capteurs, une optimisation a été réalisée en ajustant les différentes variables expérimentales. L'utilisation de biochar dopé au bismuth a amélioré la sensibilité et les performances de détection des ions de plomb, atteignant une limite de détection d'environ 0,85 nM, ce qui en fait une option prometteuse pour l'analyse de l'eau potable. De plus, l'électrode composée de pâte de carbone modifiée avec du biochar et de la poly-tyrosine a montré une excellente sensibilité envers les métaux lourds. Les limites de détection sont de 0,086 nM, 0,175 nM, 0,246 nM et 0,383 nM respectivement pour Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} . Cette plateforme d'électrode modifiée a présenté une grande sélectivité, stabilité et une bonne reproductibilité, ce qui fait d'elle une méthode prometteuse pour l'analyse des échantillons réels tels que l'eau et le sol. Enfin, l'électrode en carbone sérigraphique modifiée avec du biochar fonctionnalisée avec des polymères de β -cyclodextrine, a démontré une remarquable sensibilité dans la détection de la rhodamine B, atteignant une limite de détection de 1,2 nM. Cette approche offre une méthode économiquement abordable et pratique pour la détermination de cette substance dans des échantillons alimentaires réels. Les résultats obtenus soulignent le potentiel des modificateurs d'électrode à base de biochar des coquilles de noix pour le développement de capteurs électrochimiques avancés dans divers domaines d'application.

Mots clés : Capteurs électrochimiques, Coquilles de noix, Biochar, Métaux lourds, Rhodamine B, film de bismuth, poly-tyrosine, β -cyclodextrine, Électrode à pâte de carbone, Électrode en carbone sérigraphique, Optimisation, Voltamètre à onde carrée.

Abstract

The detection of micropollutants is considered a crucial issue for public health and environmental preservation. Electrochemistry offers a sensitive and selective analytical method to address this challenge. This thesis focuses on the development of sustainable electrochemical sensors based on biochar derived from walnut shells to detect micropollutants such as heavy metals and trace-level dyes in various environmental and food samples. Walnut shells were chosen due to their intrinsic properties and advantages in terms of durability, local availability, and eco-friendly fabrication. Thus, the preparation and characterization of walnut shell biochar were conducted, demonstrating its potential as a promising electrode modifier. The biochar provides a porous surface, high thermal stability, and high fixed carbon content. The study then examined the electrochemical behavior of the prepared sensors using various techniques including cyclic voltammetry, square wave voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy. The performance of these sensors was optimized by adjusting the experimental parameters. The use of bismuth-doped biochar improved the sensitivity and detection performance for lead ions, achieving a detection limit on the order of 0.85 nM, making it a promising option for drinking water analysis. Furthermore, the carbon paste electrode modified with biochar and poly-tyrosine demonstrated excellent sensitivity towards heavy metal ions, with detection limits of 0.086 nM, 0.175 nM, 0.246 nM, and 0.383 nM for Cd(II), Pb(II), Cu(II), and Hg(II), respectively. This modified electrode platform exhibited high selectivity, stability, and good reproducibility, making it a promising method for real samples such as water and soil. Lastly, the modified screen-printed carbon electrode functionalized with biochar and β -cyclodextrin polymers enabled sensitive detection of rhodamine B, with a detection limit of 1.2 nM. This approach offers an economically affordable and practical method for the determination of this substance in real food samples. These results highlight the potential of walnut shell biochar-based electrode modifiers for the development of advanced electrochemical sensors in various application fields.

Keywords : Electrochemical sensors, Walnut shells, Biochar, Heavy metals, Rhodamine B, Bismuth film, Poly-tyrosine, β -cyclodextrin, Carbon paste electrode, Screen-printed carbon electrode, Square wave voltammetry.

Liste des publications indexées Scopus

El Hamdouni Youssra, El Hajjaji Souad, Szabó Tamás, Trif László, Felhósi Ilona, Abbi Khaoula, Labjar Najoua, Hermouche Linaa, Shaban Abdul, « Biomass valorization of walnut sell into biochar as a resource for electrochemical simultaneous detection of heavy metal ions in water and soil samples: Preparation, characterization, and applications », Arabian Journal of Chemistry, Volume 15, Issue 11, 2022.

Youssra El Hamdouni, Lina Hermouche, Jamal Mabrouki, Khaoula Abbi, Souad El Hajjaji, Najoua Labjar, « Carbon Paste Electrodes Modified with Bismuth Film and Walnut Shell Activated Carbon for the Detection of Lead Ions », Advances in Intelligent Systems and Computing Volume 1104 AISC, Pages 98 - 107, 2020.

El Hamdouni Youssra, Bouhlal Fatima, Kouri Hossam, Chellouli Mohammed, Benmessaoud Mohammed, Dahrouch Abdelouahed, Labjar Najoua, El Hajjaji Souad, « Use of Omeprazole as Inhibitor for C38 Steel Corrosion in 1.0 M H₃PO₄ Medium », Journal of Failure Analysis and Prevention Volume 20, Issue 2, Pages 563 - 571, 2020.

Khalid Ait Ben Brahim, Mohamed Bendany, **Youssra El Hamdouni**, Khaoula Abbi, Chaymae Bakkouche, Hatim Fattoumi, Lina Hermouche, Najoua Labjar, Mohamed Dalimi, Souad El Hajjaji, « Electrochemical detection of sulfadiazine by sensors based on chemically modified carbon electrodes: A review », Current Topics in Medicinal Chemistry, 2023.

Noureddine Touach, Abdellah Benzaouak, Jamil Toyir, **Youssra El Hamdouni**, Mohammed El Mahi, El Mostapha Lotfi, Najoua Labjar, Mohamed Kacimi, Leonarda Francesca Liotta, « BaTiO₃ Functional Perovskite as Photocathode in Microbial Fuel Cells for Energy Production and Wastewater Treatment », Molecules, Volume 28, Issue 4, 2023.

Khaoula Abbi, Lina Hermouche, **Youssra El Hamdouni**, Maryem Rahmani, Elhassan Benhsina, Najoua Labjar, Abdelmajid Skalli, Mohammed El Mahi, El Mostapha Lotfi, Mohamed Dalimi, Souad El Hajjaji, « A novel carbon paste electrode modified with Argan oil cake waste / zinc oxide nanoparticles composite for methylene blue detection », International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2022.

Abdellah Benzaouak, Noureddine Touach, Hanane Mahir, **Youssra El Hamdouni**, Najoua Labjar, Adnane El Hamidi, Mohammed El Mahi, El Mostapha Lotfi, Mohamed Kacimi,

Leonarda Francesca Liotta, « ZrP₂O₇ as a Cathodic Material in Single-Chamber MFC for Bioenergy Production », *Nanomaterials*, Volume 12, Issue 19, 2022.

Lina Hermouche, Younes Aqil, Khaoula Abbi, **Youssra El Hamdouni**, Fatiha Ouanji, Souad El Hajjaji, Mohammed El Mahi, Najoua Labjar, « Eco-friendly modified carbon paste electrode by Bigarreau Burlat kernel shells for simultaneous trace detection of cadmium, lead, and copper », *Chemical Data Collections*, Volume 32, 2021.

Lina Hermouche, Mohamed Bendany, Khaoula Abbi, **Youssra El Hamdouni**, Najoua Labjar, Mohammed El Mahi, El mostapha Lotfi, Mohamed Dalimi, Driss Dhiba, Souad El Hajjaji, « Electrochemical sensors for Tetracycline antibiotics detection based on carbon electrode materials modified by biological and chemical compounds : A review », *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2021.

Khaoula Abbi, Lina Hermouch, **Youssra El Hamdouni**, Abdelmajid Skalli, Mohammed El Mahi, El Mostapha Lotfi, Souad El Hajjaji, Najoua.Labjar, « Detecting cadmium (II) by using coal extracted from argan oilcake waste (*Argania spinosa*) as modifier of carbon paste electrode », *Moroccan Journal of Chemistry*, Volume 9, Issue 3, Pages 475 - 486, 2021.

Lakhloufi Soraya, Labjar Houda, **El Hamdouni Youssra**, Bouhouche Ichraq, Labjar Najoua, Dahrouch Abdelouahed, Serghini-Idriissi Malika, El Yamani Amald, El Hajjaji Souad, « Electrochemical Behavior and Surface Characterization of Two Dental Materials : Glass Ceramic and Zirconia in Artificial Saliva », *Journal of Failure Analysis and Prevention* V 20, Issue 5, P1771 – 1783, 2020.

Lakhloufi Soraya, Labjar Houda, **El Hamdouni Youssra**, Bouhouche Ichaq, Dahrouch Abdelouhed, Serghini-Idriissi Malika, El Mostapha Lotfi, Mohammed El Mahi, El Yamani Amal, El Hajjaji Souad, Labjar Najoua. « Fretting-corrosion of Orthodontic Arch-wire/bracket Contacts in Saliva Environment », *Materials Today: Proceedings*, Volume 31, Pages S141 - S148, 2020.

Mabrouki J., Moufti A., Bencheikh I., Azoulay K., **El Hamdouni Y.**, El Hajjaji S., « Optimization of the Coagulant Flocculation Process for Treatment of Leachate of the Controlled Discharge of the City Mohammedia (Morocco) », *Lecture Notes in Electrical Engineering*, Volume 624 LNEE, Pages 200 - 212, 2020.

Mohammed KHALIL el Kouifat, **Youssra El Hamdouni**, Bennaceur Ouaki, Souad El Hajjaji, Fretting-corrosion of Orthodontic Arch-wire/bracket Contacts in Saliva Environment, World Journal of Dentistry, Volume 9, Issue 5, Pages 387 - 393, 2018.

Mohammed KHALIL el Kouifat, Bennaceur Ouaki, Souad El Hajjaji, **Youssra El Hamdouni**, Corrosion of orthodontic arch-wires in artificial saliva environment, Journal of International Dental and Medical Research, Volume 11, Issue 3, Pages 786 - 790, 2018.

Liste des abréviations

APE	Agence de protection de l'environnement
ATG	Analyse thermogravimétrique
β-CD	β -Cyclodextrine
BC	Biochar des coquilles de noix
BM	Biomasse des coquilles de noix
C_{ad}	Capacité de la double couche
CV	Voltamétrie cyclique
CPE	Électrode à pâte de carbone
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DRX	Diffraction des rayons X
ECS	Électrode au calomel saturé
ECM	Électrode chimiquement modifiée
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier
GCE	Électrode en carbone vitreux
I_p	Intensité du courant
LD	Limite de détection
LQ	Limite de quantification
MEB	Microscope électronique à balayage
OMS	Organisation mondiale de la santé
P-Tyr	Poly-tyrosine
pH_{pcz}	pH au point de charge zéro
RhB	Rhodamine B
R_{tc}	Résistance de transfert de charge
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SPE	Électrode en carbone sérigraphique
SWV	Voltamétrie à onde carrée
UV-Vis	Spectroscopie ultraviolet-visible

Liste des figures

Figure I-1 : Sources et voies de contamination représentatives des micropolluants dans l'environnement.....	6
Figure I-2 : Principe d'un capteur électrochimique	13
Figure I-3 : Produits de l'arbre de noix commun	22
Figure I-4 : Composition et structure des déchets lignocellulosiques	24
Figure I-5 : Processus de synthèse de matériaux de biochar à travers différents traitements écologiques	27
Figure II-1 : Transformation des coquilles de noix par carbonisation.....	37
Figure II-2 : Séquence de balayage de potentiel utilisée en CV et exemple de courbe intensité-potentiel obtenue.....	44
Figure II-3 : Séquence de balayage de potentiel utilisée en SWV et exemple de courbe intensité-potentiel obtenue.....	44
Figure II-4 : Représentation du circuit de Nyquist de Randles (A) et son modèle électrique équivalent (B).....	45
Figure II-5 : Dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (A), système électrochimique classique à trois électrodes (B), plateforme sérigraphiée à base de carbone (C)	46
Figure II-6 : Photographie d'une électrode en pate de carbone (A) et d'une électrode sérigraphiée en carbone commercial (B) utilisées dans cette étude.....	49
Figure III-1 : Spectres EDX de la biomasse (a) et du biochar (b)	56
Figure III-2 : Courbes TG-DSC de la poudre de coquilles de noix (A - oxydative, B - inerte) et de son biochar (C - oxydative, D - inerte).....	58
Figure III-3 : Courbes de point de charge zéro de la biomasse de coquilles de noix et de son biochar	59
Figure III-4 : Identification des groupes fonctionnels de surface par spectres FTIR de coquille de noix brut et de leur biochar	61
Figure III-5 : Caractérisation par diffraction des rayons X de la biomasse et de son biochar.....	62
Figure III-6 : Images MEB de la coquille de noix : Biomasse (A) et Biochar (B) à une résolution de 10 et 100 μm	63
Figure IV-1 : Voltammogrammes VC obtenus de 1 mM de Pb^{2+} dans une solution de HCl sur l'EPC et l'BC-EPC	68
Figure IV-2 : Voltammogrammes SWV obtenus de 1 mM de Pb^{2+} dans une solution de HCl sur l'EPC et l'BC-EPC.....	68
Figure IV-3 : Diagrammes de Nyquist obtenus de 1 mM de Pb^{2+} dans une solution de HCl sur l'CPE et l'BC-EPC	69
Figure IV-4 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'BC-EPC dans HCl en présence de 1 mM Pb^{2+} à différentes vitesses de balayage de 5 à 200 mV/s (A) ; et étude de l'effet de la variation de $\sqrt{v}$ sur I_p (B)	70
Figure IV-5 : Effet de solution tampon sur la détection de 1 mM du Pb^{2+}	71
Figure IV-6 : Effet du pH (A) et de la concentration d'électrolyte (B) sur la détection de 1 mM du Pb^{2+}	72

Figure IV-7 : Effet de l'amplitude (A), durée de la marche (B) et fréquence (C) sur la détection de 1 mM du Pb^{2+}	73
Figure IV-8 : Effet de pourcentage massique en biochar sur la détection de 1 mM du Pb^{2+} ..	73
Figure IV-9 : Effet du potentiel de déposition (A) et du temps d'accumulation (B) sur la détection de 1 mM du Pb^{2+}	74
Figure IV-10 : Effet du bismuth sur la détection de 10^{-6} M du Pb^{2+}	75
Figure IV-11 : Courbe d'étalonnage pour différentes concentrations de Pb^{2+} enregistrée sur l'Bi-BC-EPC dans les conditions optimisées.	76
Figure IV-12 : Courbe de calibration du Pb(II) par l'Bi-BC-EPC dans l'eau de robinet enregistrées aux conditions optimales.....	78
Figure V-1 : Courbes voltammétriques cycliques de la préparation p-Tyr-BC-EPC en PBS (0,2 M, pH 7) contenant 2,0 mM de tyrosine à $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ de 1 à 20 cycles.....	82
Figure V-2 : Voltammogrammes VC pour des électrodes nues, BM-EPC, BC-EPC, p-Tyr-EPC, p-Tyr-BC-EPC revêtues dans 1,0 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ contenant 0,5 mM KCl à $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$	83
Figure V-3 : Voltammogrammes SIE pour des électrodes nues, BM-EPC, BC-EPC, p-Tyr-EPC, p-Tyr-BC-EPC revêtues dans 1,0 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ contenant 0,5 mM KCl	84
Figure V-4 : Effet de la vitesse de balayage de l'électrode modifiée de 10 à 200 mV.s^{-1} (A), effet de la variation de $(\sqrt{v})$ sur l'intensité du courant redox (B), effet de la variation de v sur l'intensité du courant redox (C), et effet de la variation de $\text{Log}(v)$ sur $\text{log}(I)$ (D).....	86
Figure V-5 : Voltammogrammes à onde carrée de 0,1 mM Cd(II), Pb(II), Cu(II), et Hg(II) dans 0,1 M ABS (pH 4,5) sur EPC, BM-EPC, BC-EPC, p-Tyr-EPC, et p-Tyr-BC-EPC	87
Figure V-6 : Effet de l'électrolyte de support enregistré sur p-Tyr-BC-EPC en présence de 0,1 mM de Cd(II), Pb(II), Cu(II), et Hg(II)	89
Figure V-7 : Effet de la valeur de pH de ABS enregistré sur p-Tyr-BC-EPC en présence de 0,1 mM de Cd(II), Pb(II), Cu(II), et Hg(II)	90
Figure V-8 : Effet du potentiel de dépôt enregistré sur p-Tyr-BC-EPC en présence de 0,1 mM Cd(II), Pb(II), Cu(II), et Hg(II)	90
Figure V-9 : Effet du temps d'accumulation enregistré sur p-Tyr-BC-EPC en présence de 0,1 mM Cd(II), Pb(II), Cu(II), et Hg(II).	91
Figure V-10 : Voltammogrammes SWV (A) et courbes d'étalonnage (B) de la p-Tyr-BC-EPC pour diverses concentrations de Cd(II), Pb(II), Cu(II), et Hg(II)	92
Figure V-11 : Interférence de certains ions métalliques dans la détermination de Cd(II), Pb(II), Cu(II) et Hg(II) sur p-Tyr-BC-CPE.....	94
Figure V-12 : Étude de stabilité (A) et de reproductibilité (B) de la p-Tyr-BC-EPC	95
Figure VI-1 : Images MEB de la surface de l'électrode SPE non modifiée (A) et de l'électrode modifiée par p- β -CD-BC (B)	99
Figure VI-2 : Aspect du système eau/biochar après 2 heures sans β -CD (A) et en présence de β -CD (B)	99
Figure VI-3 : Courbes de voltammétrie cyclique à 100 mV.s^{-1} (A) et diagrammes de Nyquist (B) des électrodes SPE nue, BC/SPE, β -CD/SPE et p- β -CD-BC/SPE dans un 0,1 M de PBS contenant 1 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ et 0,5 mM KCl (pH 7,0).....	100
Figure VI-4 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode p- β -CD-BC/SPE dans une solution de 0,1 M de PBS contenant 1 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ et 0,5 M KCl (pH 7,0) à	

différentes vitesses de balayage de 10 à 200 mV.s^{-1} (A), effet de la variation de v sur I_p (B), effet de la variation de $v^{1/2}$ sur I_p (C) effet de la variation de $\text{Log}(v)$ sur E_p (D).....	102
Figure VI-5 : Voltammogrammes VC (A) et SWV (B) de 0,1 mM de rhodamine B dans 0,1 M de PBS (pH 7,0) sur différentes électrodes SPE, BC/SPE, β -CD/SPE et p- β -CD-BC/SPE...	104
Figure VI-6 : Effet de solution tampon (A) et de pH (B) sur la détection de 1 mM du RhB.	105
Figure VI-7 : Effet du potentiel de déposition pendant 30 s (A) et du temps d'accumulation (B) sur la détection de 1 mM du RhB.	106
Figure VI-8 : Effet de volume de modificateur p- β -CD-BC sur la détection de 1,0 mM du RhB	107
Figure VI-9 : Courbe de calibration pour différentes concentrations de RhB enregistrée sur l'p- β -CD-BC/SPE dans les conditions optimisées (A) et courbe d'étalonnage linéaire correspondante (B).	108
Figure VI-10 : Courbe d'étalonnage du RhB par l'p- β -CD-BC/SPE à différentes concentrations enregistrées dans les conditions optimales pour les échantillons de jus de tomate et de jus des fruits.....	110

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Valeurs limites de la qualité des eaux de surface en $\mu\text{g. L}^{-1}$ selon la directive 2013/39/UE et l'arrêté conjoint n° 1275-01	10
Tableau I-2 : Méthodes de modification des électrodes	15
Tableau I-3 : Caractéristiques des matériaux en carbone.	18
Tableau I-4 : Analyse des micropolluants organiques et inorganiques à l'aide de méthodes électrochimiques utilisant des électrodes à base de biochar	31
Tableau III-1 : Résultats de rendement et d'analyse immédiate de la coque de noix et de son biochar	55
Tableau III-2 : Composition élémentaire obtenue de la coque de noix et de son biochar.	56
Tableau III-3 : Résultats de l'analyse Boehm des coquilles de noix et de leur biochar	59
Tableau III-4 : Paramètres microcristallins de la diffraction des rayons X de la biomasse et de son biochar	62
Tableau III-5 : Résultats des indices d'iode et de BM pour les coquilles de noix et leur biochar	64
Tableau IV-1 : Résultats estimés à partir de données expérimentales des impédances	69
Tableau IV-2 : Comparaison de différentes électrodes modifiées pour la détection de Pb^{2+} . 76	
Tableau IV-3 : Effet des ions interférents sur l'intensité de courant de 10^{-7} M du Pb^{2+} sur l'Bi-BC-EPC.....	77
Tableau IV-4 : Résultats de recouvrement obtenus pour la détection du Pb^{2+} dans les échantillons d'eau du robinet par l'Bi-BC-EPC.	78
Tableau V-1 : Variation des résistances de transfert de charge et les capacitances de double couche pour différentes plateformes de capteurs	85
Tableau V-2 : Équations de régression et paramètres de courbe d'étalonnage	92
Tableau V-3 : Propriétés statistiques de p-Tyr-BC-EPC	93
Tableau V-4 : Comparaison de diverses électrodes modifiées avec p-Tyr-BC-EPC	93
Tableau V-5 : Déviation de l'intensité du courant en présence des interférents	94
Tableau V-6 : Récupération de p-Tyr-BC-CPE dans des échantillons d'eau et de sol de la rivière Bouregrag.....	96
Tableau VI-1 : Résultats l'ajustement des impédances pour les électrodes SPE, BC/SPE, β -CD/SPE et p- β -CD-BC/SPE.....	101
Tableau VI-2 : Comparaison de l'efficacité de l'p- β -CD-BC/SPE avec différentes électrodes modifiées pour la détection électrochimique de la RhB.....	108
Tableau VI-3 : Effet des interférents sur la détection de RhB.....	109
Tableau VI-4 : Résultats de recouvrement obtenus pour la détection du RhB dans les échantillons alimentaires par l'p- β -CD-BC/SPE.....	110

Sommaire

Dédicaces	I
Remerciements	II
Résumé	III
Abstract.	IV
Liste des publications et des communications	V
Liste des abréviations	VI
Liste des figures.	VII
Liste des tableaux	VIII
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Revue Bibliographique

Introduction	5
I. Surveillance des micropolluants dans l'environnement.	5
I.1. Généralités sur les micropolluants	5
I. 2. Effets et toxicité des micropolluants sur l'environnement et la santé	7
I. 3. État actuel de la pollution environnementale au Maroc.....	8
I. 4. Réglementation liée aux micropolluants.....	9
I. 5. Moyenne de surveillance et d'analyse des micropolluants	11
II. Détection des micropolluants par des capteurs électrochimiques	12
II. 1. Généralités sur les capteurs électrochimiques	12
II. 2. Méthodes de modification des électrodes.....	14
II. 3. Types d'électrodes en carbone.....	15
II. 4. Modification chimique des électrodes par des matériaux de carbone	16
II. 5. Performance et facteurs influençant les capteurs électrochimiques.	19
III. Coquille de noix, comme source de Carbon	20
III. 1. Généralités sur la biomasse lignocellulosique : coquille de noix.....	20
III. 2. Potentiels de la biomasse au niveau mondial et au Maroc.	22
III. 3. Composition de la biomasse lignocellulosique	23
III. 4. Propriétés de la biomasse et valorisation	24
III. 5. Transformation de la biomasse en charbon actif.....	26
III. 6. Applications du biochar pour la détection électrochimique	29
Conclusion	33

Chapitre II : Techniques expérimentales et rappels théoriques

Introduction	35
I. Préparation de biochar des coquilles de noix.	35
I. 1. Préparation de la matière première.	35
I. 2. Imprégnation de la biomasse pour l'activation chimique.....	36
I. 3. Préparation de biochar par pyrolyse de biomasse activée.	36
II. Caractérisation du biochar : Principes et paramètres expérimentaux	37
II. 1. Analyse de surface par MEB-EDX	37
II. 2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	38
II. 3. Analyse par diffraction de rayon X	39

II. 4. Analyse thermique par ATG et DSC.....	39
II. 5. Analyse approximative	39
II. 6. Dosage des groupements oxygénés par la titration Boehm	40
II. 7. Détermination du pH au point de charge zéro	41
II. 8. Détermination des indices d'iode et de bleu de méthylène	42
III. Techniques d'étude électrochimiques	43
III. 1. Voltampérométrie cyclique	43
III. 2. Voltampérométrie différentielle à onde carrée.	44
III. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	45
IV. Procédures expérimentales de la détection	46
IV. 1. Dispositif expérimental et cellules électrochimiques	46
IV. 2. Préparation des électrodes de travail	47
IV. 3. Procédure de mesure.....	49
IV. 4. Validation des mesures.....	50
V. 5. Applications réelles	51
Conclusion	51

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique de biochar de coquilles de noix

Introduction	54
I. Rendement et analyse immédiate.....	54
II. Analyse élémentaire	55
III. Analyse thermique.....	56
IV. Détermination du pH au point de charge Zéro.....	58
V. Titrage de Boehm	59
VI. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier.	60
VII. Analyse de diffraction des rayons X.....	61
VIII. Analyse morphologique par MEB	62
IX. Détermination des indices de l'iode et du bleu de méthylène	63
Conclusion	64

Chapitre IV : Détection des ions de plomb à l'aide d'électrodes à pâte de carbone modifiée par un film de bismuth et du biochar de coquilles de noix

Introduction	67
I. Caractérisation électrochimique préliminaire	67
II. Optimisation des conditions expérimentales	70
III. Courbe d'étalonnage et limite de détection	75
IV. Études des interférences.....	77
V. Application analytique	77
Conclusion.....	79

Chapitre V : Élaboration de l'électrode modifiée à base de pâte de carbone à base du biochar de coquille de noix et de la poly-tyrosine pour la détection simultanée de cadmium, plomb, cuivre et mercure

Introduction	81
I. Fabrication de l'électrode modifiée p-Tyr-BC-EPC	81
II. Caractérisation électrochimique de p-Tyr-BC-EPC	82
III. Effet de la vitesse de balayage	85
IV. Étude préliminaire	87
V. Optimisation des conditions expérimentales	88
V. 1. Optimisation de l'électrolyte de support.	88
V. 2. Optimisation du pH de l'électrolyte.....	89
V. 3. Optimisation du potentiel de dépôt	90
V. 4. Optimisation du temps de dépôt.....	91
VI. Détection simultanée de Cd(II), Pb(II), Cu(II) et Hg(II)	91
VII. Spécificité, stabilité et reproductibilité du capteur p-Tyr-BC-EPC.....	93
VIII. Performance de l'électrode p-Tyr-BC-CPE dans des échantillons réels.	95
Conclusion	96

Chapitre VI : Détection électrochimique de la Rhodamine B par une électrode sérigraphique modifiée à base de bêta-cyclodextrine-biochar de coquilles de noix

Introduction	98
I. Caractérisation par microscope électronique à balayage	98
II. Caractérisation électrochimique de p- β -CD-BC/SPE.....	100
III. Effet de la vitesse de balayage	101
IV. Comportements électrochimiques de RhB sur p- β -CD-BC-SPE.....	103
V. Optimisation des paramètres expérimentaux	104
VI. Performances analytiques.....	107
VII. Études des interférences	108
VIII. Applications réelles dans des échantillons alimentaires.....	109
Conclusion.....	111
Conclusion générale et Perspectives	112
Références bibliographiques	116

Introduction générale

Dans un monde en perpétuelle évolution, la préservation et la gestion de l'environnement sont devenues des préoccupations majeures [1]. Au cœur de cette attention se trouve la surveillance de la pollution, un défi complexe et urgent auquel l'humanité est confrontée [2]. Parmi les menaces invisibles et insidieuses, les micropolluants organiques tels que les colorants et inorganiques comme les métaux lourds, engendrent des conséquences dévastatrices sur les écosystèmes naturels et représentent un risque sérieux pour la santé humaine [3-4]. Ainsi, la détection précoce et précise de ces contaminants revêt une importance cruciale pour préserver la qualité de l'environnement et protéger la santé publique [5].

Pour atteindre cet objectif, le développement des méthodes analytiques capables de quantifier ces contaminants à des concentrations très faibles dans les matrices environnementales complexes est essentielles [6-7]. Dans ce contexte, l'électrochimie se positionne comme une solution privilégiée pour répondre à ces exigences. Les techniques électrochimiques présentent en effet de nombreux avantages, tels que leur haute sélectivité et sensibilité pour la détection des micropolluants, leur temps de réponse rapide, la possibilité d'une analyse en temps réel, leur rentabilité, leur large gamme d'applications, leur facilité d'utilisation et leurs protocoles à faible coût et applicables sur terrain [8-9].

Les performances des capteurs électrochimiques dépendent étroitement des matériaux d'électrodes utilisés et des caractéristiques chimiques présentes à leur surface [10-11]. En particulier, les matériaux à base de carbone suscitent un intérêt croissant pour la modification de surface des électrodes grâce à leurs propriétés exceptionnelles, telles que leur inertie chimique, leur conductivité élevée, leur résistance élevée aux attaques de l'environnement chimique et leur simplicité d'utilisation [12-14]. Récemment, en tant que membre de la famille du carbone, le biochar suscite de plus en plus l'intérêt des chercheurs en raison de son coût abordable, de ses caractéristiques respectueuses de l'environnement, de sa structure et de ses propriétés physico-chimiques. Il est également comparé au graphène et aux nanotubes de carbone [15].

Dans une perspective de chimie verte et responsable, l'utilisation des coquilles de noix comme matières premières pour produire du biochar présente un double avantage majeur [16-17]. Tout d'abord, cela permet la valorisation des déchets de coquilles de noix qui, sans cette utilisation, pourraient être considérés comme non valorisables. En transformant ces coquilles en biochar,

on leur donne une seconde vie utile, contribuant ainsi à la réduction des déchets et à la préservation des ressources naturelles. De plus, cette approche offre également la possibilité de récupérer de l'énergie et des produits chimiques [18].

Il est également possible d'améliorer les caractéristiques physiques et/ou chimiques du biochar de coquilles de noix en introduisant des nanocomposites, des polymères ou des récepteurs artificiels [19-23]. Cette approche permet de créer de nouvelles plateformes de capteurs dotées de qualités désirées et préétablies.

Dans ce contexte, le principal objectif de cette thèse consiste à développer des capteurs électrochimiques à base de biochar des coquilles de noix pour la détection des micropolluants, notamment les métaux lourds et les colorants (rhodamine B), présents à l'état de traces au sein de matrices environnementales complexes telles que l'eau et le sol, ainsi que dans des échantillons alimentaires réels. Pour atteindre cet objectif, les étapes suivantes seront abordées : la préparation du biochar et des modificateurs, la caractérisation de leur composition et de leurs propriétés, l'étude préliminaire des électrodes modifiées, l'optimisation de processus de détection, et enfin l'application de ces capteurs dans des matrices réelles.

Ce manuscrit de thèse est organisé en six chapitres qui suivent une progression logique de l'étude. Ci-après un résumé de chaque chapitre :

Le premier chapitre, une revue bibliographique générale est présentée sur les micropolluants émergents, leurs effets sur l'environnement et la santé, ainsi que leur surveillance. Il met également l'accent sur les capteurs électrochimiques, y compris la modification des électrodes, les différents types d'électrodes en carbone et les facteurs influençant la détection. Enfin, il examine la composition et les propriétés des déchets de biomasse lignocellulosique utilisés dans ce travail, ainsi que les méthodes de transformation en charbons actifs durables.

Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes et les conditions expérimentales adoptées pour la préparation, la caractérisation et l'application des matériaux développés dans cette thèse, ainsi que les procédures expérimentales utilisées pour la détection à l'aide des électrodes préparées.

Le troisième chapitre présente une caractérisation détaillée de la biomasse des coquilles de noix et de leur biochar, en examinant divers paramètres afin de mieux comprendre les propriétés thermiques, cristallines, fonctionnelles de surface et morphologiques de ces matériaux, tout en évaluant leur potentiel d'application dans le domaine des capteurs électrochimiques.

Le quatrième chapitre se concentre sur l'utilisation d'une électrode à pâte de carbone modifiée par un film de bismuth et du biochar des coquilles de noix pour détecter les ions de plomb à faible concentration. Il présente les conditions optimales pour cette détection et les caractéristiques analytiques de la méthode. Malgré les interférences, l'électrode Bi-BC-EPC a démontré une capacité de détection de Pb^{2+} dans des échantillons d'eau potable réels.

Le cinquième chapitre aborde une approche novatrice pour le développement d'une électrode modifiée à base de biochar dérivé de coquilles de noix et de poly-tyrosine, permettant ainsi la détection simultanée des ions de cadmium, de plomb, de cuivre et de mercure dans une solution aqueuse. L'électrode p-Tyr-BC-EPC a été évaluée en termes de sensibilité, sélectivité, stabilité et reproductibilité. Grâce à cette électrode, il a été possible de réaliser une détection simultanée des quatre métaux présents dans l'eau et le sol de rivière.

Le sixième chapitre porte sur l'étude d'une électrode miniature sérigraphique modifiée avec du biochar de coquilles de noix fonctionnalisé avec des polymères de β -cyclodextrine pour la détection de rhodamine B. Une application réelle de cette électrode pour la détection par la rhodamine B dans des échantillons alimentaires a été réalisée. Les résultats obtenus ont été validés en les comparant à la technique classique de spectroscopie UV-Vis.

Enfin, une conclusion générale capture les principaux résultats obtenus et présente les différentes perspectives envisageables dans le cadre de ce travail de recherche.

Chapitre I : Revue Bibliographique

Introduction

Étant conscients de l'importance et de l'actualité du sujet de la protection de l'environnement et de la gestion de la pollution au monde, et surtout de la surveillance de la qualité de l'eau qui devrait tenir compte des impacts des micropolluants émergents, nous avons choisi de traiter trois points essentiels dans ce chapitre.

Dans la première partie, nous discuterons plus en détail des micropolluants émergents, de leurs effets et de leurs toxicités sur l'environnement et la santé. Nous présenterons également l'état actuel de la micropollution liée à la surveillance de l'environnement au Maroc, ainsi que les normes et réglementations applicables à certains micropolluants. De plus, nous examinerons les différentes méthodes analytiques qui peuvent être développées pour la surveillance environnementale.

Ensuite, nous consacrerons une partie à l'étude des capteurs électrochimiques. Nous aborderons la méthode de modification des électrodes, les différents types d'électrodes en carbone, leurs performances, ainsi que les facteurs influençant la détection.

Enfin, nous décrivons la composition, les potentiels et les propriétés de déchet de la biomasse lignocellulosique, ainsi que quelques méthodes de transformation de la biomasse en charbons actifs durables. Cette approche originale mettra en évidence les aspects originaux de notre travail dans le cadre de cette thèse.

I. Surveillance des micropolluants dans l'environnement

I.1. Généralités sur les micropolluants

La pollution de l'environnement constitue l'un des défis mondiaux les plus pressants aujourd'hui, représentant une menace à long terme pour le développement humain [24-25]. Chaque année, de nombreux polluants chimiques pénètrent dans l'eau, l'air et le sol, créant de graves risques pour la santé animale, végétale et humaine à l'échelle mondiale [26-27]. Il est donc impératif d'entreprendre rapidement le contrôle et la surveillance de nombreux contaminants présents à des concentrations très faibles dans divers domaines [28]. Alors, la surveillance peut être définie comme un processus d'observation et de collecte d'informations dans le cadre de la gestion de l'environnement, visant à réduire les risques de contamination des ressources naturelles, y compris la santé humaine [29].

Parmi les principales sources de pollution, se trouvent les micropolluants, fortement impliqués dans la pollution des milieux aquatiques [30-31]. Les micropolluants peuvent être des substances nocives organiques ou inorganiques présentes à l'état de traces, généralement produites et purifiées par l'homme ou d'origine naturelle [32]. Le terme "émergent" est souvent utilisé pour décrire les micropolluants qui ont un effet nocif sur l'environnement ou la santé humaine, même à des concentrations extrêmement faibles de l'ordre du millionième ou du milliardième de gramme par litre [31][33]. Actuellement, il existe plus de 100 000 molécules considérées comme des micropolluants dans le monde. Parmi les exemples de ces micropolluants, on trouve les pesticides, les composés pharmaceutiques, les additifs alimentaires, les dioxines, les colorants, les biocides, les hydrocarbures et les métaux lourds [34-35]. Les différents micropolluants peuvent être classés selon leur origine, leur famille chimique, leurs propriétés, leurs usages, leurs effets ou leur statut réglementaire, bien que certains micropolluants puissent appartenir à plusieurs groupes, ce qui complique la classification [35-36].

Les sources de la contamination par ces micropolluants sont diverses, qu'elles soient d'origines anthropiques (liées à l'activité humaine) telles que les dépôts atmosphériques, les rejets domestiques, industriels et ou agricoles, ou d'origine naturelle [33][36-37]. Ces activités ont entraîné l'accumulation de ces substances dans le cycle hydrologique (figure I-1).

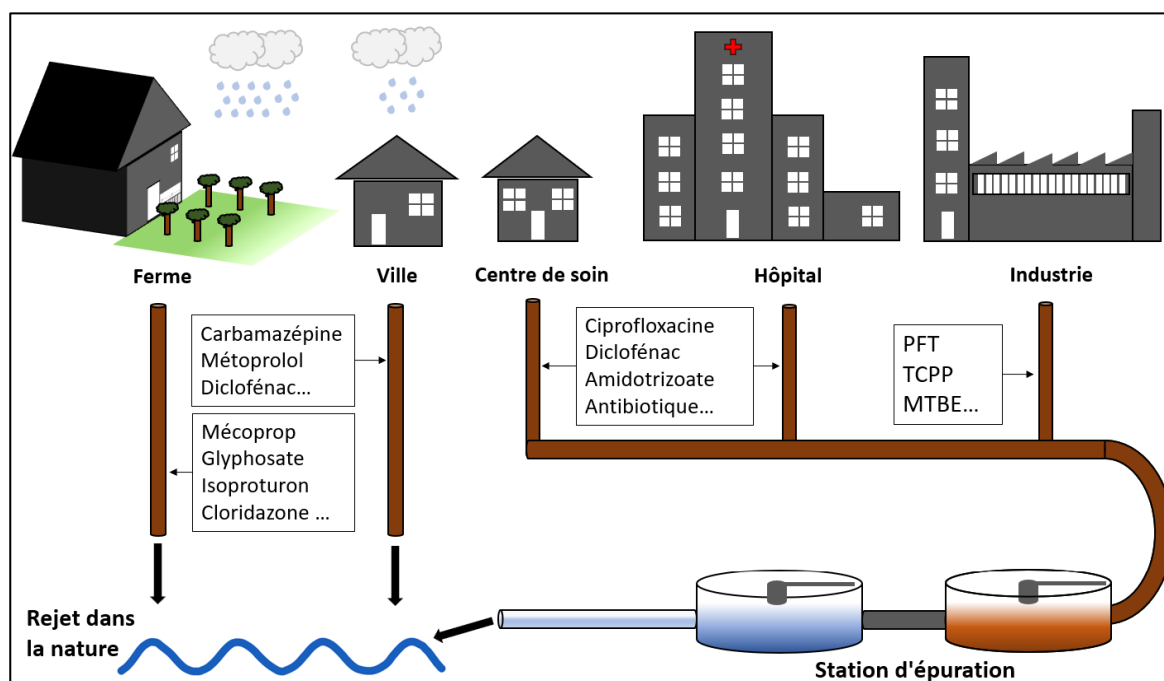


Figure I-1 : Sources et voies de contamination représentatives des micropolluants dans l'environnement.

En termes de leurs propriétés physico-chimiques, on distingue deux types de micropolluants :

- **Les micropolluants inorganiques**, également appelés éléments-traces métalliques (anciennement métaux lourds) [37], qui sont parmi les micropolluants environnementaux les plus courants et les plus dangereux [38].
- **Les micropolluants organiques**, englobent une variété de composés qui contiennent un ou plusieurs atomes de carbone. Ce groupe de micropolluants peuvent facilement pénétrer dans les milieux environnementaux et affecter les organismes vivants qui y résident [39]. Par exemple, les colorants organiques font partie des polluants environnementaux les plus importants [40].

Ces micropolluants représentent une menace pour la plupart des organismes et sont considérés comme toxiques sur une certaine période ou à certains seuils, car leur effet dépend non seulement du niveau de concentration, mais aussi d'autres caractéristiques telles que le mode de pénétration dans les organismes [31]. Les sections suivantes fourniront des explications plus détaillées sur ces deux catégories des micropolluants.

I. 2. Effets et toxicité des micropolluants sur l'environnement et la santé

Le problème des micropolluants émergents est la méconnaissance de leur impact sur la santé humaine et l'environnement. Cependant, il existe des indications claires quant à leur potentiel d'impact significatif, notamment en ce qui concerne les impacts à long terme. Plusieurs raisons expliquent cela :

- Le potentiel d'accumulation des micropolluants dans les organismes aquatiques et les organismes humains ;
- La toxicité des micropolluants et leur capacité à causer des dommages aux êtres vivants ;
- La résistance des micropolluants à la dégradation dans l'environnement.

Les effets néfastes de ces micropolluants sont devenus une source majeure de préoccupation pour la société et l'environnement, car ils peuvent provoquer des cancers et des perturbations endocriniennes [36]. Ces effets peuvent ne pas être visibles dans les premiers stades, mais une exposition continue peut entraîner un déséquilibre cellulaire grave [41]. Ainsi, certaines substances de ces micropolluants peuvent bloquer ou limiter les hormones et affecter le système endocrinien des organismes vivants [2].

Par exemple, **les colorants** peuvent avoir un impact significatif sur l'activité photosynthétique des organismes aquatiques en réduisant la pénétration de la lumière, et certains d'entre eux peuvent être toxiques pour certaines espèces aquatiques en raison de la présence d'aromatiques, de métaux, de chlorures, etc. [42]. Dans cette catégorie générale de colorants, la rhodamine B est l'un des plus importants colorants xanthéniques, largement utilisé dans l'industrie textile, pharmaceutique, alimentaire et cosmétique en raison de sa stabilité [43]. Toutefois, son ingestion par les êtres humains et les animaux peut provoquer des effets nocifs, irritant la peau, les yeux et le système respiratoire, et induisant un stress oxydatif sur les cellules et les tissus [44]. Une exposition prolongée à la rhodamine B présente dans les aliments peut entraîner des dysfonctionnements hépatiques et augmenter le risque de développer un cancer [45].

Les métaux lourds, sont également considérés comme l'un des micropolluants les plus dangereux, causant des dommages considérables à la nature et ayant des effets néfastes sur la santé humaine [39]. De plus, ces métaux sont chimiquement très stables, non biodégradables, et ont le potentiel de s'accumuler dans différentes parties du corps. Ils peuvent pénétrer dans l'organisme humain de différentes manières, notamment par inhalation d'air pollué, consommation d'eau contaminée, ingestion d'aliments contaminés, contact direct avec la peau et exposition professionnelle sur le lieu de travail [46]. Certains de ces ions métalliques tels que le manganèse, le cuivre, le fer et le zinc sont essentiels au bon fonctionnement du corps humain pour ses activités physiologiques normales, mais un excès peut entraîner des effets néfastes sur la santé. D'autres métaux tels que le plomb, le cadmium, l'arsenic, le chrome et le mercure sont très toxiques, même à de faibles concentrations, et peuvent être mortels si les précautions nécessaires ne sont pas prises à temps [47]. Lorsque ces métaux pénètrent dans l'organisme, ils génèrent des radicaux libres qui provoquent un stress oxydatif, endommagent l'ADN et jouent un rôle clé dans le développement du cancer et dans l'altération des neurones. Une exposition prolongée à ces traces métalliques peut entraîner leur accumulation dans les tissus, causant des dommages aux organes vitaux tels que le cerveau, le foie, les poumons et les reins, et conduisant à des maladies [48]. Par conséquent, une attention accrue et des réglementations plus strictes ont été mises en place pour réduire les risques d'accumulation de ces polluants dans l'environnement.

I. 3. État actuel de la pollution environnementale au Maroc

On ne peut parler de la problématique de pollution environnementale sans l'intégrer dans le contexte global de la préservation de l'environnement. Dans les régions disposant de ressources

hydriques limitées, comme le Maroc, une bonne gestion et un contrôle de la qualité sont des outils essentiels pour préserver ces ressources.

En ce qui concerne la qualité des eaux de surface au Maroc, environ 34 % des points de mesure effectués par les Agences de bassins hydrauliques entre 2018 et 2020 indiquent une qualité mauvaise à très mauvaise. Les bassins les plus touchés par la pollution sont ceux du Sebou, du Bouregreg et du Moulouya. La dégradation de la qualité des eaux dans ces zones critiques est principalement due aux rejets domestiques, industriels et agricoles [49]. Par ailleurs, selon une évaluation de la Banque mondiale en 2015, le coût de la dégradation des ressources en eau est estimé à 11,6 milliards de dirhams [50].

D'un autre point de vue, une étude réalisée en 2017 par la Société marocaine de toxicologie clinique et analytique (SMTCA), avec le soutien de Réseau international pour l'élimination des POP (IPEN) et du Centre antipoison et de pharmacovigilance du Maroc (CAPM), a révélé que près de 40 % des peintures commercialisées au Maroc dépassaient le seuil de 90 ppm de plomb recommandé par l'Organisation mondiale de la santé [51].

Dans ce sens, et suite à l'implication dans différents programmes nationaux visant à protéger la qualité des ressources en eaux, tels que le programme national d'assainissement liquide, le programme national des déchets solides ménagers, le programme de prévention et de traitement des eaux usées industrielles, le programme de prévention et de traitement des eaux usées artisanales, il est essentiel de contrôler les polluants dangereux dans les ressources en eau. Cela permettra d'améliorer la surveillance à long terme de la contamination par des substances toxiques dans les milieux aquatiques et les produits, garantissant ainsi la sécurité alimentaire et facilitant la prise de décisions d'intervention pour préserver la santé humaine [52].

I. 4. Réglementation liée aux micropolluants

Plusieurs agences internationales, telles que l'Organisation mondiale de la santé (OMS), l'Agence de protection de l'environnement (APE), l'Administration des aliments et des médicaments (AAM), et le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), ont mis en place des normes strictes concernant les limites de concentration maximale des substances ayant des propriétés toxiques, dans le but de protéger la santé humaine et environnement [53-55].

Dans ce contexte, la directive cadre sur l'eau (Directive 2000/60/CE) est la législation européenne qui vise à aborder les dangers et les risques liés aux substances prioritaires [56].

Elle a pour objectif de garantir des conditions écologiques et chimiques favorables dans les masses d'eau de surface, en réglementant la surveillance et les mesures prises par les États membres de l'Union européenne afin d'améliorer la qualité des eaux de surface. Cette directive établit une liste de surveillance comprenant 45 composés prioritaires (depuis la révision 2013), provenant de diverses substances chimiques. Elle comprend 24 substances organiques diverses, 17 biocides et 4 métaux (cadmium, mercure, plomb et nickel) [57]. Ces substances sont considérées comme des micropolluants en raison de leur nature, de leur impact et de leur gamme de concentrations. Cependant, malheureusement, la plupart des micropolluants ne sont pas encore inclus dans la surveillance régulière des eaux de surface et des eaux usées.

Au niveau national, dans le cadre de l'amélioration de la qualité des eaux et de l'évaluation du degré de pollution, l'Agence du bassin hydraulique marocain (relevant du Ministre de l'aménagement du territoire, de l'urbanisme, de l'habitat et de l'environnement) a adopté des normes relatives à la qualité des eaux de surface, conformément à l'arrêté conjoint n° 1275-01 en 2002, qui fixe les valeurs maximales admissibles des substances toxiques [58]. Le tableau I-1 présente la gamme de toxicité de certaines de ces substances, selon les normes de la directive 2013/39/UE et l'arrêté conjoint n° 1275-01, ce qui concerne la qualité des eaux de surface.

Tableau I-1 : Valeurs limites de la qualité des eaux de surface en $\mu\text{g. L}^{-1}$ selon la directive 2013/39/UE et l'arrêté conjoint n° 1275-01[58-59].

Non de la Substance	Valeurs limites selon l'arrêté conjoint n° 1275-01 ($\mu\text{g. L}^{-1}$)	Valeurs limites selon la directive 2013/39/UE ($\mu\text{g. L}^{-1}$)
Arsenic (As)	10	10
Cadmium (Cd)	3	5
Cyanures (CN)	10	50
Chrome total (Cr)	50	50
Plomb (Pb)	10	25
Mercure (Hg)	1	1
Nickel (Ni)	20	20
Sélénium (Se)	10	20
Pesticides par substance	0,1	--
Pesticides totaux	0,5	--
HPA totaux *	0,2	--

*HPA : les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

I. 5. Moyenne de surveillance et d'analyse des micropolluants

Le domaine de la surveillance environnementale est d'une grande importance depuis les débuts de la chimie analytique et a connu un développement remarquable en termes de moyens d'analyse, sous la pression des trois facteurs principaux [60]. D'abord, le besoin de techniques d'analyse fiables et efficaces. Ensuite, la généralisation de l'automatisation des technologies. Enfin, la recherche de coûts réduits avec des procédures rentables et pratiques permettant de surveiller régulièrement le niveau de pollution et de respecter les normes limites [61]. Ces techniques varient en fonction du type de mesure (physiques ou chimiques), de la matrice (solide, liquide ou gazeuse) et des circonstances d'utilisation du dispositif analytique [62-63].

Dans ce contexte, différentes méthodes d'analyse traditionnelles telles que la chromatographie en phase gazeuse (GC), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), la spectroscopie de masse à plasma inductif (ICP-MS), la spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES), la spectroscopie d'absorption atomique de flamme (FAAS), la fluorescence X (XRF), la spectrométrie d'absorption atomique (AAS), la spectroscopie visible ultraviolette par chromatographie ionique (IC-UV-vis), ont été régulièrement utilisées en laboratoire pour la détection des différents micropolluants, avec l'aide d'opérateurs formés [63]. Ces techniques présentent une sélectivité et une sensibilité élevées, mais elles ont certains inconvénients tels qu'un équipement coûteux, l'impossibilité d'être portable, des temps d'analyse longs et des préparations des échantillons complexes. Par conséquent, il est primordial de nos jours de développer de nouvelles techniques d'identification simples, rapides, fiables, plus pratiques et économiques, capables de remplacer efficacement les technologies traditionnelles [9].

Afin de répondre à ces exigences, les méthodes d'analyse électrochimique ont été proposées comme une puissante technologie analytique pour la détection des polluants environnementaux. Ces techniques électrochimiques présentent de nombreux avantages tels qu'une sensibilité élevée, une faible limite de détection, une vitesse d'analyse rapide, une large gamme de mesure, la détermination simultanée de plusieurs analytes, une instrumentation simple, un coût réduit, une facilité de miniaturisation et d'intégration, la portabilité, la capacité de détection sur site et la surveillance en temps réel [64].

Globalement, la détection électrochimique des micropolluants implique l'utilisation des capteurs électrochimiques qui permettent de faire passer du courant dans la solution aqueuse et de générer un signal électrique utile et mesurable correspondant aux réactions électrochimiques dans la solution dues à la présence de ces micropolluant [65]. En fonction des différents signaux

électriques obtenus, ces techniques électrochimiques sont généralement classées en techniques ampérométriques (mesure du courant), potentiométriques (mesure du potentiel), impédancemétriques (mesure de la résistance électrique) et conductimétriques (mesure de la conductance) [66].

Selon les rapports disponibles dans de la littérature à ce jour, de nombreuses recherches ont été menées sur l'efficacité et les capacités de ces capteurs électrochimiques [53]. Par conséquent, les recherches actuelles se concentrent sur l'amélioration de la conception des mécanismes de détection et sur le développement de nouvelles électrodes modifiées pour la surveillance environnementales, ainsi que sur le contrôle de la qualité des aliments, de l'eau et des sols [11]. Enfin, les défis actuels et les perspectives futures visant à transformer les capteurs développés en capteurs portables à des fins commerciales sont soulignés et souhaités. Les méthodes de détection des micropolluants par ces capteurs électrochimiques sont examinées en détail dans la section suivante.

II. Détection des micropolluants par des capteurs électrochimiques

II. 1. Généralités sur les capteurs électrochimiques

Selon l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), un capteur électrochimique est défini comme un dispositif intégré autonome capable de fournir des informations analytiques spécifiques, à la fois quantitatives et semi-quantitatives, en raison de la présence de l'analyte [67]. Le principe général d'un capteur électrochimique repose sur une interaction chimique entre le capteur et l'espèce à mesurer [68]. Ces capteurs électrochimiques modifient leurs propriétés en raison de l'interaction avec le composant d'intérêt, qui est soit oxydé, soit réduit au niveau de système de reconnaissance (électrode de travail). Cela entraîne un transfert d'électrons et génère un signal mesurable par un système transducteur (potentiostat). Ce changement peut être enregistré sous la forme d'un changement du signal de sortie, qui est amplifié par un système électronique et converti en une valeur numérique [69]. La Figure I-2 représente le principe de fonctionnement de ce système d'analyse.

Pendant tout le processus de mesure, le choix du matériau de l'électrode de travail est très important pour obtenir un résultat optimal. La modification appropriée de la surface de l'électrode a une grande influence sur la sensibilité et la sélectivité de la détection [70]. Par conséquent, différents matériaux ou une combinaison de plusieurs matériaux, peuvent être utilisés pour modifier l'électrode afin d'augmenter sa surface effective, réduire la limite de

détection et d'améliorer la sensibilité et la sélectivité de détection [11]. Les électrodes chimiquement modifiées par des matériaux inorganiques, organiques et biologiques peuvent non seulement améliorer les propriétés de détection, mais elles présentent également de nombreux avantages, tels qu'une bonne stabilité thermique, une résistance mécanique suffisante, une bonne inertie chimique, un large domaine d'électroactivité et une cinétique de transfert de charge rapide [71]. Ces propriétés seront prises en compte lors du choix du matériau d'électrode pour la conception du capteur développé dans le cadre de cette thèse.

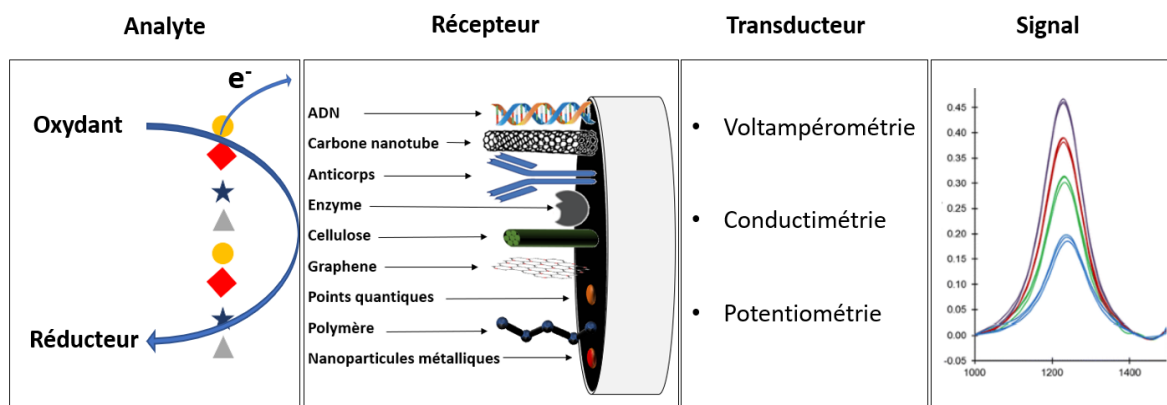


Figure I-2 : Principe d'un capteur électrochimique.

Dans ce contexte, de nombreux matériaux ont été développés pour la détection électrochimique des micropolluants à partir de couches de détection inorganiques, tels que les nanoparticules et les oxydes métalliques, le graphène et ses dérivés, les points quantiques de carbone, les nanotubes de carbone, les liquides ioniques et la silice mésoporeuse [72]. En général, les nanomatériaux inorganiques bénéficiant des avantages intrinsèques d'une biocompatibilité unique, d'une activité catalytique, d'une bonne conductivité électrique, d'une morphologie unique, d'une grande surface spécifique et de sites d'adsorption abondants [73]. Cependant, ils présentent également quelques limitations, telles qu'un processus de préparation complexe et un prix relativement élevé. En outre, une variété de matériaux organiques a été employée pour la modification chimique des électrodes, et ils peuvent être grossièrement divisés en polymères, petites molécules organiques et matériaux organiques naturels [74].

Ces substances utilisent principalement des liaisons esters, amides et des groupes hydroxyle pour adsorber les ions des micropolluants. Habituellement, ces substances organiques ont un contenu élevé en hydroxyle, ce qui leur permet d'adsorber et d'améliorer la capacité de détection de micropolluants tels que les ions des métaux lourds, les phénols ou certains types de pesticides [75]. Les matériaux biologiques, tels que les enzymes, les acides aminés, les

peptides, les protéines, les cellules et les acides nucléiques fonctionnels, offrent de vastes perspectives en raison de leurs caractéristiques remarquables, notamment une spécificité élevée, une grande stabilité chimique et thermique, ainsi qu'une excellente variabilité. Cependant, ils sont soumis à des conditions de fabrication spécifiques et présentent une faible reproductibilité, ce qui limite leur application [76].

Dans le cadre de notre étude, nous explorerons une approche synergétique de fonctionnalisation en utilisant des groupements organiques naturels, des oxydes métalliques et des acides aminés.

II. 2. Méthodes de modification des électrodes

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée (ECM) désigne toute électrode sur laquelle une espèce chimique présentant des propriétés spécifiques (groupe rédox, catalyseur, photosensibilisateur, complexant, etc.) a été délibérément fixée [77]. Dans ce contexte, la fonctionnalisation d'une électrode correspond à la modification de sa surface afin d'améliorer ses performances, c'est-à-dire lui conférer la capacité de devenir plus sensible, plus sélective et/ou plus stable lors de la détection du polluant ciblé.

Ces modifications de la surface des électrodes en carbone par des couches de reconnaissance sont principalement réalisées par des réactions chimiques [76]. Différentes méthodes d'immobilisation sont utilisées, telles que l'adsorption, l'encapsulation dans des polymères ou des gels, la réticulation chimique, les monocouches auto-assemblées, les liaisons covalentes et l'électrodéposition d'une couche fonctionnelle pouvant avoir de différentes natures [77-79]. Le tableau I-2 présente tous les avantages et inconvénients des techniques de modification de surface les plus couramment utilisées pour les capteurs électrochimiques.

Par exemple, l'adsorption (chimisorption ou physisorption) est une méthode simple permettant de revêtir les surfaces des électrodes avec des modificateurs en appliquant une goutte de la solution suivie d'un essorage pour évaporer le solvant [80]. La méthode d'électrodéposition est utilisée pour le dépôt d'espèces fonctionnelles sur le matériau de l'électrode, notamment par électrolyse sous l'influence d'un potentiel appliqué. Cette méthode permet de former des films hybrides dont l'épaisseur et la morphologie peuvent être contrôlées en ajustant les paramètres du processus, les conditions du bain (solvant, pH, température) et la formule de l'électrolyte de manière efficace [81]. Parmi ces stratégies, l'électropolymérisation est une approche permettant de former un polymère plus ou moins poreux doté de fonctions spécifiques, favorisant ainsi la transmission des électrons à la surface de l'électrode. Elle présente une grande sélectivité et sensibilité grâce à l'homogénéité du film et une forte adhérence à la surface [82]. L'attachement

covalent est une autre approche où l'oxydation de la surface génère généralement des groupes d'ancrages auxquels les modificateurs sont reliés, tels que des groupes d'acides carboxyliques et des groupes fonctionnels amines [83].

Tableau I-2 : Méthodes de modification des électrodes [79][84].

Technique	Avantages	Inconvénients
Mélange de pâte	- Opération simple, accès facile à l'équipement et coût réduit. - Plus grande stabilité que le film revêtu.	- Nécessite une supervision attentive pour obtenir une reproductibilité. - Difficile de contrôler l'uniformité de la pâte.
Adsorption (Dépôt à la goutte)	- Méthode peu coûteuse. - Rapide et facile, permet de produire des films relativement épais.	- Les films ne sont pas uniformes. - Il est difficile de contrôler l'épaisseur et la porosité du film sur de grandes surfaces. - Le matériau doit être soluble.
Électrodéposition	- Rentable et permet de gagner du temps. - Facile à mettre en œuvre. - Contrôle précis de l'épaisseur et de l'uniformité du film.	- Configuration du processus, courant ou tension requis. - La configuration et la manipulation sont plus complexes que d'autres méthodes basées sur le dépôt direct.
Électropolymérisation	- Facilité de synthèse. - Contrôle reproductible de l'épaisseur du film. - Possibilité d'utiliser diverses géométries d'électrode.	- Difficile de retirer le film de la surface de l'électrode. - La modification post-covalente du modificateur en vrac est difficile.

II. 3. Types d'électrodes en carbone

Le choix de l'électrode en carbone est principalement basé sur la phase carbonée et les applications visées [85-86]. Pour le développement des capteurs électrochimiques sensibles utilisés dans la protection de l'environnement et la détection de micropolluants, les formes d'électrodes en carbone les plus couramment utilisées sont les suivantes :

Électrodes en carbone vitreux (GCE Glassy Carbon Electrode) : sont constituées de matériaux carbonés utilisés directement comme électrodes. Cependant, leur utilisation peut nécessiter des étapes de préparation, telles que le polissage de la surface, avant leur utilisation [87]. Les GCE sont largement utilisées comme plateforme de détection en raison de leurs

propriétés mécaniques et électriques, de leur simplicité et de leur capacité de modification de surface [85][88].

Électrodes à pâte de carbone (CPE Carbon Paste Electrode) : ce sont des électrodes composites préparées en mélangeant des particules de carbone (graphite, noir de carbone, graphène, etc.) dispersées dans un liant tel que l'huile de paraffine, l'huile de Nujol ou la graisse de silicone [86]. Les CPE sont faciles à fabriquer et peu coûteuses, mais leur reproductibilité dépend fortement de l'homogénéité de la pâte. Pour régénérer leur surface, on utilise un piston et on frotte sur un matériau abrasif. Ces électrodes sont largement utilisées en raison de leur facilité de restauration, de leur réponse régulière et de leur faible résistance ohmique ($< 10 \Omega$). Cependant, leur inconvénient réside dans l'instabilité des liants organiques dans les solvants organiques [89].

Électrodes sérigraphiées (SPCE Screen printed carbon electrode) : elles appartiennent à une autre famille d'électrodes composites, remplaçant les cellules électrochimiques traditionnelles par des bandes miniaturisées sérigraphiques [85]. Le processus de fabrication implique le passage d'une encre de carbone conducteur à travers un masque positionné sur un treillis. L'encre les zones ouvertes du masque et se dépose sur la surface du substrat. Les encres utilisées sont généralement composées de graphite et de noir de carbone [90]. Ces électrodes sont peu coûteuses et sont souvent utilisées comme des électrodes jetables, ce qui évite le problème de régénération parfois nécessaire avec d'autres types d'électrodes [91].

II. 4. Modification chimique des électrodes par des matériaux de carbone

Les matériaux carbonés sont utilisés comme des matrices dans la préparation des électrodes et comme éléments de reconnaissance des analytes. De nos jours, de nombreux capteurs électrochimiques utilisent des matériaux en carbone comme couche de reconnaissance dans différentes applications de détection [86]. Les électrodes chimiquement modifiées par des matériaux en carbone offrent de nombreux avantages par rapport à d'autres éléments de reconnaissance, tels que leur faible coût, leur facilité de mise en œuvre, leur stabilité à long terme et leur haute conductivité électronique [92-93]. Un avantage de ces matériaux est leur large plage d'électroactivité, ce qui permet la détection d'un grand nombre d'espèces, que ce soit dans le gamme cathodique ou anodique [94]. Un autre avantage est leur résistance exceptionnellement élevée à la corrosion chimique, ainsi que leur grande flexibilité en termes de dépôt et de fonctionnement de la matrice de carbone. Toutes ces caractéristiques favorisent une production à grande échelle de ces matériaux, ce qui les rend très prometteurs pour le

développement de capteurs appliqués pour la préservation de l'environnement et à la détection de micropolluants.

Il existe une vaste gamme de matériaux en carbone avec différentes dimensions, porosités et conductivités, tels que les fibres de carbone, le noir de carbone, les nanotubes de carbone, les nanoparticules de carbone, les plaquettes de graphène et même le diamant, qui peuvent être utilisés comme modificateurs des électrodes électrochimiques [95].

Par exemple, le noir de carbone est une forme poudreuse et amorphe de carbone. Sa surface spécifique, la taille des pores et les caractéristiques de surface dépendent de la température de pyrolyse, de la durée et des conditions de carbonisation [96]. D'une part, les nanotubes de carbone (NTC) sont l'un des nanomatériaux unidimensionnels (1D) les plus populaires et les plus importants. Ils se composent d'un réseau d'atomes de carbone reliés de manière hexagonale, formant une structure tubulaire. Ils peuvent être à paroi simple (SWCNT) ou à paroi multiple (MWCNT). Les CNT sont d'excellents adsorbants en raison de leurs caractéristiques uniques telles que leur structure creuse et stratifiée, leur grande surface spécifique et leur forme nanométrique [97]. En outre, le graphène est un nanomatériau bidimensionnel (2D) constitué d'une couche atomiquement mince de carbone élémentaire. Ses atomes de carbone sont liés par des liaisons sp^2 , formant une configuration hexagonale. Ces liaisons et cette configuration électronique lui confèrent une grande surface [78]. Le graphite, est un matériau carboné cristallin (3D) composé de multiples couches de graphène. Cette structure cristalline confère au graphite des propriétés uniques de lubrification et de conductivité électrique. Les propriétés physiques et chimiques du graphite dépendent des interactions entre les différentes couches de feuillets [98]. Certaines caractéristiques de ces matériaux sont résumées dans le tableau I-3.

La synthèse de ces matériaux en carbone implique généralement plusieurs étapes utilisant des matières premières précurseurs coûteuses qui nécessitent un prétraitement. La production de certaines formes de carbone telles que les nanofibres de carbone nécessite un filage électrique suivi d'une carbonisation et d'un dépôt chimique en phase vapeur amélioré par plasma, ce qui nécessite des équipements coûteux [103]. Par exemple pour le graphène, qui offre une grande surface que les nanotubes de carbone à paroi simple, plusieurs étapes d'exfoliation chimique et mécanique sont nécessaires [104]. Par conséquent, ces derniers temps, des efforts sont déployés pour développer des matériaux en carbone à partir de sources renouvelables utilisant des techniques rentables. Dans ce contexte, les matériaux en carbone d'origine naturelle

connaissent une popularité croissante en raison de leur non-toxicité, de leur capacité à être produits à grande échelle et de leur simplicité de préparation dans une large gamme de méthodes de synthèse, ce qui réduit globalement les coûts du développement de nouveaux capteurs électrochimiques [10][105]. En général, la sensibilité et la sélectivité de ces matériaux en carbone peuvent être améliorées par une fonctionnalisation combinée à d'autres matériaux, ce qui permet créer des composites dont les propriétés augmentent de manière synergique [106].

Tableau I-3 : Caractéristiques des matériaux en carbone.

Matériau carbone	Avantages	Limitations	Référence
Carbone poreux amorphe	Haute surface spécifique, système poreux avancé, abondance de sites défectueux, excellente inertie chimique, conductivité électronique élevée, composé d'une coque sphérique externe avec une structure intérieure poreuse.	Conductivité relativement faible, adhérence faible.	[99]
Graphène	Excellente conductivité, mobilité rapide des porteurs de charge, bonne résistance mécanique, haute transparence optique, bonne inertie mécanique, conductivité électrique et thermique élevée, matériaux carbonés cristallins.	Faible surface spécifique due à l'agglomération facile, faibles quantités de sites défectueux.	[100]
Graphite	Bonne conductivité, résistance à la corrosion, excellente stabilité thermique, haute conductivité électrique et thermique.	Mauvais système poreux, faible surface spécifique.	[101]
Noir de carbone	Abondance de sites défectueux, bonne inertie chimique, les blocs de carbone hautement structurés offrent une viscosité plus élevée et une conductivité électrique accrue.	Faible surface spécifique, taille des pores inappropriée.	[102]

II. 5. Performance et facteurs influençant les capteurs électrochimiques

La validation d'un capteur électrochimique est un processus visant à définir une exigence analytique et à confirmer que la méthode considérée présente les qualités requises pour répondre aux exigences de l'application. Les performances d'une électrode dépendent du matériau d'électrode, de son affinité avec l'analyte, de son intégration avec le transducteur et des propriétés intrinsèques de la technique électrochimique associée [107]. Pour évaluer et valider ces performances, plusieurs critères peuvent être pris en compte :

La sélectivité, également appelée spécificité, mesure la capacité précise d'un capteur à détecter un analyte spécifique en présence d'autres interférences [108]. En d'autres termes, il s'agit de déterminer dans quelle mesure chaque analyte est détecté dans un mélange complexe. Ce critère ne se limite pas seulement à évaluer la sélectivité d'un analyte particulier, mais il fournit également une indication de l'effet des interférences d'autres substances présentes dans le mélange [109].

La sensibilité, également connue sous le nom de limite de détection, représente la concentration minimale à laquelle la présence de l'analyte peut être distinguée de son absence avec une probabilité statistique élevée [110]. La formule 3σ est couramment employée pour calculer la limite de détection en se basant sur le rapport signal sur bruit (S/N), qui est généralement fixé à 3 [111].

La linéarité ou calibrage, mesure la capacité de la méthode à fournir une réponse linéaire dans la plage de concentration prévue [112]. Il est essentiel de choisir une plage d'étalonnage suffisamment large, car l'hypothèse d'une variance de population constante du signal peut ne pas être valide, entraînant une augmentation de l'écart type avec la concentration. En général, la plage de concentration choisie devrait être d'environ 1 à 1,5 unités logarithmiques au-dessus de la limite de détection, soit environ 10 à 30 fois la limite de détection. Si la concentration présente une tendance centrale entre les deux plages d'étalonnage, cela facilitera la construction et l'analyse du graphique d'étalonnage. Il est également recommandé de considérer au moins sept concentrations différentes (y compris le blanc) avec une ou plusieurs mesures en double, afin de calculer et de comparer précisément la performance du modèle d'étalonnage [109].

La précision est une mesure de la capacité de la méthode à reproduire une mesure ou un résultat, et elle englobe des éléments tels que la précision de l'instrument, la répétabilité et la reproductibilité. En augmentant le nombre de mesures, la précision d'une mesure peut être améliorée. La reproductibilité peut présenter une incertitude plus élevée que la répétabilité.

Selon les études d'Horwitz, la précision dépend de la plage de concentration de l'analyte. Si cette plage de concentration est étroite, la valeur de l'écart-type relatif est plus élevée [113].

La justesse exprime la proximité entre la moyenne d'un nombre infini de résultats et une valeur de référence. En pratique, des niveaux de recouvrement entre 95 et 105 % sont acceptables [107].

Le temps de réponse est défini comme la durée requise pour que la réponse du capteur atteigne 90% de sa valeur en régime, après la mise en contact avec l'espèce cible, lorsque les conditions de mesure subissent une variation brutale.

La durée de vie d'un capteur correspond à la période pendant laquelle ses caractéristiques restent intactes, permettent une utilisation fiable et précise [109].

Il est important d'utiliser ces critères pour valider les performances du capteur. La meilleure pratique consiste à répéter les mesures et à les comparer avec d'autres mesures afin d'évaluer la précision, la répétabilité, la reproductibilité et les erreurs dans le graphique d'étalonnage. Lors de la présentation des résultats, il ne faut pas négliger l'importance des statistiques.

III. Coquille de noix, comme source de Carbon

III. 1. Généralités sur la biomasse lignocellulosique : coquille de noix

Dans le cadre de la recherche prometteuse axée sur la réduction des déchets et le développement de technologies durables reposant sur de nouvelles ressources renouvelables, les déchets de biomasse, souvent dépourvus de valeur économique et associés à des problèmes environnementaux liés à leur élimination, ont suscité un intérêt particulier. Leur accessibilité, leur faible coût et leur potentiel de conversion en matières énergétiques et matérielles à haute valeur ajoutée en font des candidats idéaux pour diverses applications [114].

Parmi ces déchets, la biomasse agricole constitue l'une des ressources les plus abondantes, les moins coûteuses et les plus répandues sur terre, offrant une faisabilité économique et une efficacité écologique reconnues [115]. Principalement composée de matériaux lignocellulosiques, cette biomasse organique renouvelable contient de cellulose, de lignine et d'hémicellulose. Grâce à leurs caractéristiques uniques telles que la diversité de leur structure et de leur morphologie, leur conductivité électrique exceptionnelle, leur porosité élevée, leur stabilité chimique et leur fonctionnalité de la surface, ces déchets présentent un potentiel significatif en tant que source de carbone très riche [115-117].

Récemment, une attention considérable a été portée à l'utilisation de divers types des déchets de la biomasse lignocellulosique pour la production des matériaux en carbone fonctionnels, tels que la sciure [118], les graines de dattes [119], les graines d'olives [120], les épis de maïs [121], les cosses et la paille de riz [122-123], les déchets de grains de café [124], les coques de noisettes [125], les coques de palmiers [126] et les coques de noix de coco [127]. Tous ces matériaux ont été utilisés dans des nombreuses applications pratiques, notamment la filtration et la séparation, l'assainissement et l'extraction des polluants toxiques, le stockage d'énergie, la détection environnementale, la biomédecine, etc. [105][128]. Parmi les différentes biomasses d'origine agricole, les coquilles de noix offrent de grandes perspectives en tant que source durable de carbone actif.

Le noyer est un fruit à coque précieux de la famille des *Juglandaceae* à partir d'un arbre sous le nom *de Juglans regia L*, plus communément appelé noyer commun. Il est largement cultivé dans le monde entier, notamment en Asie, en Europe et en Afrique du Nord [129]. Le fruit se compose de quatre parties principales : le noyau, l'enveloppe de la graine, la coquille et l'enveloppe verte (figure I-2). L'importance des noix est principalement liée à leurs précieux cerneaux. Cependant, leurs coquilles suscitent actuellement un intérêt équivalent en raison de leur grande disponibilité et de leurs propriétés uniques [18].

Les coquilles de noix sont considérées comme un déchet organique dur, chimiquement inerte, non toxique et biodégradable, constituant environ 67% du poids total du fruit. Elles sont donc le sous-produit le plus abondant de la noix [17][129]. Ainsi, l'utilisation de la biomasse brute de la coquille de noix sans altération supplémentaire ne produira peut-être pas les résultats escomptés en raison de ses fonctionnalités limitées. Par exemple, la biomasse CN avant activation présente des propriétés de pores relativement faibles, ce qui limite sa capacité d'adsorption maximale. Par conséquent, de plus en plus d'études visant à identifier de nouvelles approches pour améliorer les caractéristiques physiques et/ou chimiques du biochar à base de coquilles de noix [129].

En résumé, l'utilisation de la biomasse lignocellulosique à base des coquilles de noix est très prometteuse pour la synthèse de matériaux en carbone fonctionnels en raison de leurs propriétés intrinsèques et de leurs avantages en termes de durabilité, de disponibilité locale, de développement économique et de processus de fabrication écologiques. Cela crée une plateforme favorable au développement des matériaux d'électrode électrochimiques pour des applications de détection [130][117].

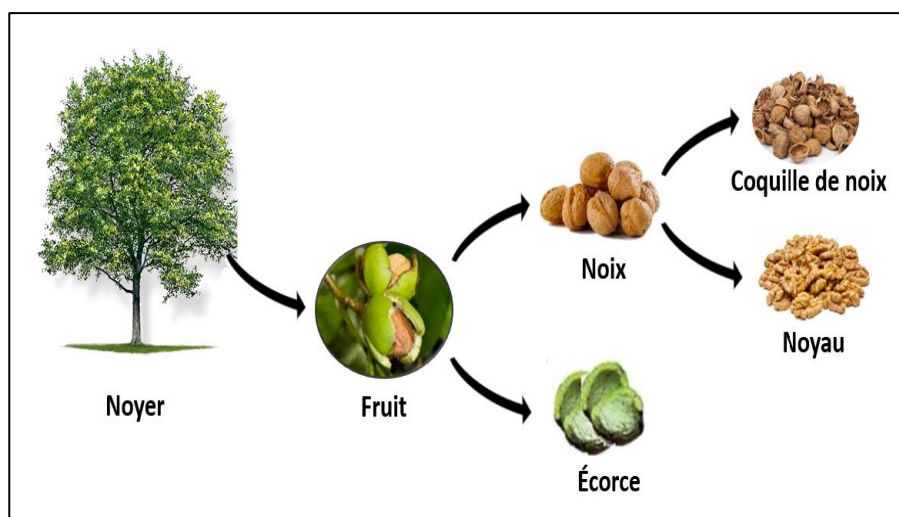


Figure I-3 : Produits de l'arbre de noix commun.

III. 2. Potentiels de la biomasse au niveau mondial et au Maroc

La biomasse lignocellulosique est largement disponible dans la nature. Selon l'Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), la production mondiale de biomasse lignocellulosique est estimée à environ 10 à 15 milliards de tonnes par an [105]. Au niveau national, le Maroc est considéré comme un important producteur de biomasse lignocellulosique, avec une production annuelle d'environ 5 à 6 millions de tonnes, en raison de la grande superficie de terres cultivables et de la diversité des cultures végétales produites dans le pays. Cette production varie considérablement d'une région à l'autre et d'une année à l'autre, en fonction de nombreux facteurs tels que la disponibilité de matières premières, les conditions météorologiques, les coûts de production et les politiques gouvernementales en matière d'énergie renouvelable [131].

Différentes variétés de *Juglans regia L* sont cultivées dans le monde, parmi lesquelles les plus courantes sont *Franquette*, *Parisienne*, *Ronde de Montignac* et *Fernor*. D'autres variétés moins populaires, telles que *Chandler*, *Howard*, *Serr*, *Tehama*, *Tulare* et *Hartley*, sont également cultivées à petite échelle. Bien que la distribution géographique naturelle de cette espèce soit limitée à certaines régions d'Asie, elle a été largement introduite et cultivée dans d'autres pays, avec une production mondiale dépassant les 3,7 millions de tonnes. Les principaux producteurs sont la Chine, l'Iran, les États-Unis, la Turquie et le Mexique [115]. Le Maroc est également un important producteur de coques de noix. Le pays est classé parmi les 20 principaux producteurs de ces fruits secs, avec une production annuelle variant entre 100 000 et 200 000 tonnes. Les noix sont cultivées dans différentes zones de montagne dans les provinces de Tanger-Tétouan,

Souss-Massa, Gharb-Chrarda-Béni Hssen et Fès-Meknès, qui sont considérées comme une source importante de biomasse lignocellulosique dans le pays [132].

III. 3. Composition de la biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique est principalement constituée de deux types de biopolymères : les hydrates de carbone tels que la cellulose et l'hémicellulose, ainsi que les polymères aromatiques comme la lignine, qui représentent la majorité des composants de la biomasse, comme illustré dans la figure I-4 [114][133]. En plus de ces principaux constituants, la biomasse lignocellulosique peut également contenir des composants extractibles et inorganiques, bien que ces derniers soient présents en faibles quantités. Chacun de ces composants sera décrit en détail ci-dessous.

La cellulose est le principal composant de la biomasse lignocellulosique et représente généralement entre 35 et 50 % de sa masse sèche. C'est un polymère linéaire de β -D-glucose, où chaque unité de glucose est liée à la suivante par une liaison glycosidique $\beta(1\rightarrow4)$. Cette structure en chaîne donne à la cellulose sa rigidité et sa résistance, car les liaisons hydrogène entre les chaînes de glucose créent une structure cristalline stable, bien qu'elle puisse également se présenter sous forme amorphe [128][134].

Les hémicelluloses sont des polymères hétérogènes de sucres complexes différents du glucose. Elles sont généralement composées des pentoses tels que le D-xylose, le L-arabinose, ainsi que d'hexoses tels que le D-glucose, le D-mannose et le D-galactose, avec de petites quantités de L-rhamnose. Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses ne forment pas de structure cristalline, car leurs unités de sucre sont liées les unes aux autres de manière moins régulière et avec des différents types de liaisons. Les hémicelluloses sont généralement plus solubles que la cellulose et la lignine, et elles représentent entre 20 % et 35 % de la composition totale de biomasse lignocellulosique [114][134].

La lignine est un polymère phénolique composé de différents types de monomères aromatiques, principalement l'alcool coniférylique, l'alcool p-coumarylique et l'alcool sinapylique, liés par des liaisons éther et carbone-carbone. Contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses, la lignine ne contient pas de sucres, mais elle est produite à partir d'unités phénoliques. La lignine n'a pas de structure régulière, mais forme une matrice amorphe qui entoure les fibres de cellulose et d'hémicellulose. Elle représente généralement entre 10 % et 25 % de la masse sèche de la biomasse lignocellulosique [114].

Les composés extractibles dans la biomasse lignocellulosique constituent une petite fraction de la biomasse totale, avec une teneur généralement inférieure à 5 %. Ces composés comprennent une variété de molécules organiques, telles que les acides gras, les phénols, les terpènes, les alcools, les esters, et les sucres simples, qui peuvent être extraits par des solvants organiques ou bien par l'eau [135].

Les composés inorganiques se trouvent généralement en faibles quantités, de l'ordre de 0,5 à 10 % en poids sec pour la plupart des déchets lignocellulosiques, sous forme de sels ou d'espèces minérales telles que le calcium, le potassium et le magnésium [136].

La structure de la biomasse lignocellulosique est présentée sous forme d'une matrice composite complexe et organisée (figure I-4). La cellulose constitue les fibres rigides qui forment la structure de base de la paroi cellulaire végétale, tandis que la lignine se dépose autour de ces fibres pour les renforcer et les protéger contre les agents extérieurs. Les hémicelluloses, quant à elles, forment une gaine autour de la cellulose, créant ainsi une structure tridimensionnelle qui confère aux matériaux lignocellulosiques leur résistance et leur rigidité. Il est important de noter que la composition chimique de la biomasse lignocellulosique peut varier en fonction de différents facteurs, tels que la source de biomasse, la génétique de la plante, l'environnement dans lequel la plante a été cultivée et les conditions de traitement des déchets lignocellulosiques [114][129][134].

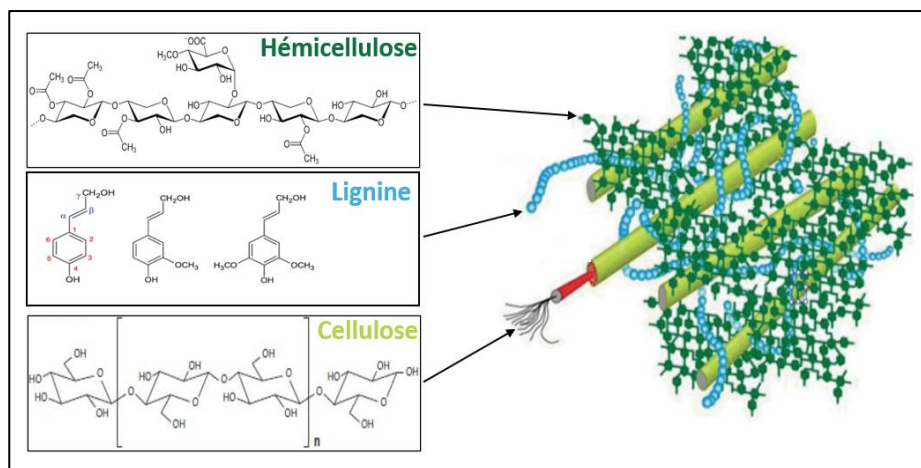


Figure I-4 : Composition et structure des déchets lignocellulosiques.

III. 4. Propriétés de la biomasse et valorisation

Les déchets de biomasse lignocellulosique possèdent plusieurs propriétés importantes, notamment la résistance mécanique et chimique, l'inflammabilité, la biodégradabilité et la réactivité. Ces propriétés sont dues à la structure complexe de la cellulose et de la lignine, qui

donnent à la biomasse lignocellulosique une grande résistance mécanique et chimique. Les déchets lignocellulosiques sont largement utilisés pour des applications nécessitant une forte résistance mécanique, telles que les matériaux de construction et la production d'énergie. Ils peuvent également être transformés en carburants et produits chimiques de valeur, tels que la bio-huile, le biochar et le biogaz [137].

De plus, la biodégradabilité de la biomasse lignocellulosique est un avantage important dans le contexte de la protection de l'environnement, car elle permet de réduire les déchets et de favoriser le recyclage des matières organiques. En utilisant les déchets de la biomasse lignocellulosique comme matière première, on peut contribuer à la réduction des émissions de gaz à effet de serre et à la protection de l'environnement, car elle est renouvelable et disponible indépendamment des produits pétroliers.

Par conséquent, plusieurs études menées ces dernières années ont visé à synthétiser et caractériser des matériaux en carbone écologiques à partir de la biomasse lignocellulosique, également connu sous le nom de biochar. Ces matériaux peu coûteux et fonctionnels sont destinés à résoudre de nombreux défis environnementaux. Le biochar présente des caractéristiques intéressantes et de nombreux avantages, tels qu'une teneur en carbone plus élevée, une structure naturellement poreuse, une grande surface avec une capacité d'échange cationique élevée, une grande absorbabilité, une bonne stabilité et une réactivité [137-140]. Il convient de noter que le biochar n'est pas constitué de carbone élémentaire pur, mais il contient divers atomes tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre en proportions variables, en fonction de la nature des matières premières utilisées. L'hydrogène et l'oxygène sont présents sous forme d'éléments résiduels répartis sur toute la surface du carbone, tandis que l'oxygène est également introduit en raison de l'oxydation du carbone pendant la préparation et l'activation. L'oxygène et l'hydrogène se combinent avec la surface du carbone pour former différents groupes fonctionnels de surface. Les principaux groupes fonctionnels de surface sur le biochar comprennent les groupes hydroxyle (-OH), les groupes carbonyle ($>C=O$), les groupes carboxyliques (-COOH), les groupes aromatiques, les groupes lactone et les structures éther hydrolytique. Le biochar contient également une petite quantité de cendres sous forme d'oxydes et de sels de Si, Fe, Mg, Ca, Zn, Pb, Al et Na, ainsi que des métaux purs. Certains de ces atomes entrent dans la structure de charbon vert au cours des processus de préparation et d'activation. La présence d'hétéroatomes à la surface détermine sa chimie de surface et sa capacité d'application, qui peuvent être modifiés pour améliorer leurs propriétés générales [141-142].

Parallèlement, les efforts de recherche se sont concentrés sur les matériaux de déchets appropriés pour créer une structure interconnectée mésoporeuse et microporeuse nécessaire pour améliorer les performances de biochar [143]. En comparaison avec d'autres biomasses, les coquilles de noix ont une teneur élevée en carbone fixe, ainsi qu'une teneur en humidité, en matières volatiles et en cendres plus faible et d'une composition plus simple [134][141]. Queiros et al. ont caractérisé les coquilles de noix en termes de composition chimique et d'extraits [144]. Ils ont noté que la composition chimique est d'environ 29,9 % de lignine, 49,7 % de polysaccharides (hémicellulose et cellulose), 0,7 % de cendres et 10,6 % d'extraits totaux [129]. La teneur élevée en lignine augmente la fragilité du matériau, tandis que la cellulose entraîne une diminution de ce paramètre. De plus, la cellulose et l'hémicellulose contiennent un grand nombre de groupes hydroxyles polaires et carboxyles, qui se retrouvent à la surface du biochar, ce qui en fait un candidat potentiel pour être utilisé comme un matériau d'électrode électrochimique [16][138].

III. 5. Transformation de la biomasse en charbon actif

La biomasse peut être convertie en matériaux de valeur par divers procédés tels que des méthodes biochimiques, physiques, thermochimiques et mécaniques. Parmi ces méthodes, la conversion thermochimique est largement utilisée et populaire en raison de son efficacité supérieure et de l'augmentation du rendement du produit avec une meilleure qualité [138]. Cette méthode permet de concevoir et de synthétiser des matériaux carbonés via des techniques de conversion, incluant la gazéification, la pyrolyse, la torréfaction, la liquéfaction hydrothermique et la carbonisation [137][141]. Ces techniques de préparation jouent un rôle essentiel dans la détermination des propriétés des produits résultants [117].

Le processus de conversion des précurseurs de la biomasse en charbons actifs se déroule principalement en deux étapes : la carbonisation et l'activation [142]. Dans la première étape, la carbonisation des déchets lignocellulosiques par pyrolyse et par des méthodes hydrothermales est considérée comme une stratégie rentable pour la fabrication de biochar pour des applications de détection électrochimique (figure I-5) [105][116]. Parmi ces techniques de carbonisation, la pyrolyse implique la décomposition des matériaux à une température élevée dans une atmosphère inerte, tandis que la carbonisation hydrothermique implique le traitement thermochimique du matériau à basse température dans des conditions aqueuses sous pression [145]. Après la carbonisation, la deuxième étape consiste à activer ces matériaux carbonés pour augmenter leur surface spécifique et leur porosité [140]. Cette technique d'activation comprend

à la fois une activation physique et/ou une activation chimique [18]. Ce processus de conversion des déchets lignocellulosiques en charbon actif suscite un grand intérêt en raison de sa nécessité dans les secteurs de l'environnement et de l'énergie, de ses avantages économiques, de sa disponibilité, de son efficacité et sa durabilité [138].

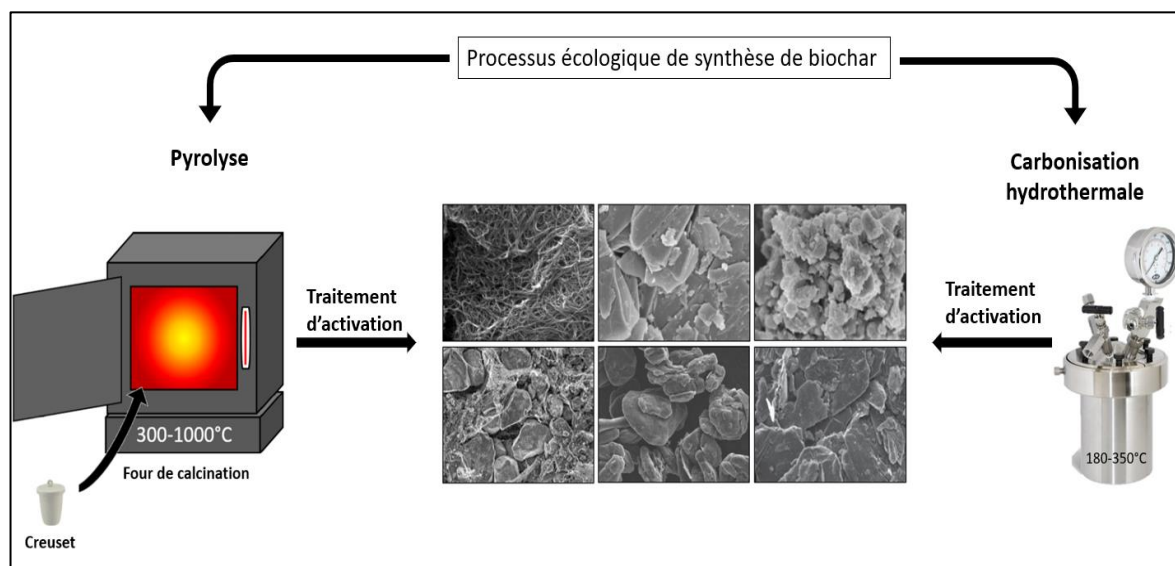


Figure I-5 : Processus de synthèse de matériaux de biochar à travers différents traitements écologiques.

Le processus de pyrolyse est une alternative intéressante pour la valorisation de la biomasse, car il permet de convertir la biomasse en produits solide (charbon ou biochar), en gaz (CO , H_2 et CH_4) et en vapeurs condensables (eau, bio-huiles ou goudrons) [146]. Ce processus implique le chauffage et la décomposition thermique de la biomasse à des températures élevées d'environ 350-900 °C sous une atmosphère inerte non oxydante [137]. Les caractéristiques et rendements de chacun de ces produits dépendent de nombreux paramètres expérimentaux tels que la température de réaction, la vitesse de chauffage, la durée de séjour et la taille des particules de biomasse [75][141]. Le mécanisme de pyrolyse peut être classé en deux types : la pyrolyse lente et la pyrolyse rapide [141]. Le procédé de pyrolyse lente fonctionne à une température basse (<500 °C), à un faible taux de chauffage et à un temps de séjour plus long. Dans ce type de pyrolyse, le carbone présente une structure amorphe, très irrégulière, et la surface est riche en groupes fonctionnels. En fait, les groupes fonctionnels formés à la surface du carbone lui confèrent une propriété hydrophile, et les performances de dispersion du matériau carboné dans l'eau augmentent, ce qui constitue un avantage significatif dans les applications de détection électrochimique et par fluorescence [147]. En comparaison, le procédé de pyrolyse rapide utilise une température relativement plus élevée (>600 °C), une vitesse de chauffage plus rapide

et un temps de séjour plus court. A ce stade, l'élimination de l'hydrogène et de l'oxygène se produit dans la structure, et la carbonisation s'accélère [138][147]. De plus, l'augmentation de la température de pyrolyse augmente le rendement en bio-huile et en gaz mais réduit le rendement en biochar [137].

Dans **la carbonisation hydrothermale**, l'étape de réaction ne contient aucun solvant toxique. Elle est appliquée dans l'environnement de l'eau, ce qui en fait l'une des méthodes de synthèse verte les plus prometteuses pour synthétiser des matériaux carbonés à partir de déchets lignocellulosiques. La carbonisation hydrothermale repose généralement sur une faible consommation d'énergie, des conditions expérimentales douces, un système d'appareils simples et des agents chimiques non toxiques. L'eau utilisée pendant le processus de carbonisation hydrothermique joue le rôle d'un solvant et d'un catalyseur qui facilite l'hydrolyse et la carbonisation de la biomasse lignocellulosiques. De plus, l'eau a une constante d'ionisation élevée qui catalyse les composés organiques par les acides/bases lorsque la température de réaction augmente. Le processus de carbonisation hydrothermique est réalisé dans des autoclaves étanches en acier inoxydable, à une température de 140-350 °C et à une pression de 1-20 bar. Au cours de ce processus, une série de réactions chimiques telles que l'hydrolyse, la déshydratation, la condensation et la décarboxylation sont catalysées, ce qui permet la formation d'un matériau carboné fonctionnel comme produit [75][117][128][147].

Les propriétés du biochar peuvent être améliorées et adaptées pour des applications environnementales plus larges. Pour cela, diverses approches d'activation ont été utilisées [137-138]. En général, l'activation est considérée la méthode la plus efficace et pratique pour accroître la surface spécifique de biochar, ajuster la taille et la distribution des pores, ainsi que pour incorporer des groupes fonctionnels de surface [148-149]. Les stratégies d'activation peuvent être réalisées de deux manières : l'activation chimique et l'activation physique [75].

L'activation chimique est une méthode couramment utilisée pour améliorer les propriétés du biochar [138]. Cette technique implique l'utilisation d'agents chimiques tels que des acides, des bases fortes ou des sels pour améliorer la porosité, augmenter la surface spécifique et créer des sites réactifs de surface [150]. Le processus d'activation chimique varie en fonction de l'agent chimique utilisé et des conditions expérimentales. Les agents chimiques les plus couramment utilisés sont l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'hydroxyde de potassium (KOH) et le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) [151]. L'activation chimique peut être réalisée en deux étapes. Tout d'abord, le matériau en carbone est traité avec l'agent chimique dans des conditions spécifiques telles que

la température, la concentration et le temps de traitement [150]. Ensuite, le matériau carboné est lavé à l'eau pour éliminer l'agent chimique et les produits de réaction. En bref, des études ont prouvé que l'activation chimique est un moyen efficace pour augmenter la surface et le volume total des pores du biochar [137]. Toutefois, cette méthode présente certains inconvénients tels que la pollution secondaire et la corrosion des équipements en raison de la propriété acide des agents chimiques [75].

D'autre part, l'activation physique, également appelée activation au gaz, obtenue par gazéification en présence d'agents oxydants tels que l'O₂, le CO₂ ou la vapeur chaude, à une température relativement élevée supérieure à 700 °C. Ce processus entraîne l'élimination des atomes de carbone et contribue au développement de la structure poreuse [139]. Il favorise également la formation de plusieurs groupes fonctionnels, notamment les groupes carboxyliques, phénoliques, hydroxyle, éther, etc., sur la surface du biochar. En résumé, l'activation physique montre une excellente performance sur l'amélioration du volume des pores et de la surface du biochar. Cependant, elle reste incapable d'ajuster les propriétés électroniques et chimiques de surface des matériaux carbonés par rapport à l'activation chimique, ce qui limite également son application dans une certaine mesure [148].

Par conséquent, les méthodes d'activation physique et chimique peuvent être combinées de manière rationnelle pour obtenir les propriétés souhaitées et sont proposées pour une adaptation délicate de la porosité [150].

III. 6. Applications du biochar pour la détection électrochimique

Les matériaux carbonés poreux dérivés de la biomasse lignocellulosiques sont fortement recommandés pour le développement de capteurs électrochimiques en raison de leurs caractéristiques uniques telles que leur rentabilité, leur structure distinctive, leur durabilité et leur nature régénérative [148]. Un autre avantage du biochar est son excellente activité électrocatalytique et sa capacité d'adsorption, ce qui permet de créer des conditions favorables pour les mesures électrochimiques [117][152]. De plus, l'activité électrochimique des électrodes chimiquement modifiées par le biochar diffère également en fonction de la morphologie de leur surface, notamment l'aire de surface, la présence de groupes fonctionnels, le volume et la taille des pores [75]. Certaines études actuelles se concentrent sur l'utilisation du biochar pour le développement de dispositifs électrochimiques capables de détecter divers analytes cibles tels que des médicaments pharmaceutiques, des ions métalliques, des biomolécules, des additifs alimentaires, des composés pesticides, et en particulier les métaux

lourds et les colorants. Sur le plan technique et pratique, le développement de ces capteurs électrochimiques à base de biochar est un domaine de recherche important [117], et diverses techniques telles que l'activation et la fonctionnalisation supplémentaire de la surface sont efficaces pour améliorer les performances de ces électrodes [116][152]. De plus, la variation de la biomasse ou des matières premières, les conditions de fonctionnement pendant le processus de pyrolyse du biochar et le ciblage d'un polluant spécifique modifient les performances du capteur électrochimique préparé [138][147]. Une connaissance et une compréhension détaillées de ces propriétés peuvent positionner le biochar comme le matériau le plus favorable pour cette application et ouvrir de nouvelles voies de développement pour l'avenir [128].

Dans les différents exemples rapportés, le biochar s'est avéré être un substrat polyvalent adapté à la fabrication de plateformes électrochimiques puissantes utilisées dans plusieurs domaines, tels que l'eau, le sol, la clinique et le contrôle de la sécurité alimentaire [153]. Dans chaque cas, le biochar a fourni des résultats très encourageants, avec des paramètres analytiques comparables ou supérieurs aux autres méthodes de référence, comme le montre le tableau I-4. Dans le cas du développement de capteurs modifiés par le biochar pour la détection de métaux lourds tels que le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb et le cadmium à l'échelle nanométrique, être largement étudiées [138][154]. La majorité des électrodes rapportées dans ce contexte sont basées sur la modification chimique d'électrodes en carbone par l'ajout de biochar, souvent combiné à d'autres matériaux notamment les nanoparticules métalliques, les nanoparticules d'oxydes, ou des polymères. Plus récemment, des chercheurs se sont également intéressés à l'utilisation du biochar comme plateforme de détection des colorants, mais jusqu'à présent, les recherches dans ce domaine restent très limitées. Par exemple, la détermination du bleu de méthylène à l'aide de capteurs électrochimiques peut également être effectuée avec une sélectivité et une sensibilité élevée en utilisant un capteur électrochimique modifié par du biochar [155]. Cependant, il n'existe pas encore des recherches complètes sur la détermination électrochimique de la rhodamine B à l'aide de biomasse ou de ses dérivés.

L'originalité de notre travail dans le cadre de cette thèse réside dans la synthèse, la fonctionnalisation et l'application de biochar à base des coquilles de noix pour la détection des métaux lourds et de colorants à l'état de trace dans différents milieux.

Tableau I-4 : Analyse des micropolluants organiques et inorganiques à l'aide de méthodes électrochimiques utilisant des électrodes à base de biochar.

Électrode	Type de biomasse		Technique	Analyte	LOD (nM)	Range de détection (µM)	Échantillon réel	Référence
Micropolluants inorganiques								
HVW-Na ₂ CO ₃)/CPE	Orge commune (HVW)		DPASV	Cd (II)	1,82	$(10 - 85) \times 10^{-3}$	Eau de rivière et eau du robinet	[156]
				Hg (II)	0,237	$(1 - 11,5) \times 10^{-3}$		
				Pb (II)	0,069	$(0,2 - 14) \times 10^{-3}$		
SCG/CPE	Marc de café (SCG)		DPASV	Cd (II)	79	0,26 – 2,4	Solution aqueuse artificielle	[157]
				Pb (II)	43	0,1 – 15		
N-NPC-Nafion/GCE	Coque (NPC)	d'amande	DPASV	Pb (II)	3,38	0,01 – 0,6	Eau du robinet	[158]
Pd@PAC/GCE	Écorces de pamplemousse (PAC)		SWASV	Cd (II)	13,33	$(25 - 500) \times 10^{-3}$	Eau réelle	[159]
				Cu (II)	11,92			
				Pb (II)	6,6			
Boichar-CPE	Marc de café		DPASV	Pb (II)	4,5	$(1,28 - 24,4) \times 10^{-4}$	Colorant capillaire	[160]
[AC/UiO-66-NH ₂] _n /GCE	Magnolia grandiflora (AC)		DPASV	Hg (II)	1.0 ng/L	0,015 – 5	Eau de rivière	[161]
SNAC-GCE	Feuilles de mangue (SNAC)		DPV	Cd (II)	24,4	0,09 – 5,7	Solution aqueuse artificielle	[162]
				Pb (II)	5,7			
				Cu (II)	23,2			
				Hg (II)	24,6			

KPC-GCE	Algue brune (KPC)	SWASV	Pb (II)	11,38	$(0,01 - 0,5) \times 10^{-3}$		[163]
Biochar-CPE	Tourteau de graines de ricin.	DPAdSV	Cd (II)	69	0,003 – 0,5	Eaux usées	[164]
			Pb (II)	9,8	0,0001 – 0,5		
Bi-nano-Biochar-CPE	Tourteau de graines de ricin	DPAdSV	Pb (II)	1,41	$(0,005 - 1) \times 10^3$	Vaisselle en céramique	[165]
Micropolluants organique							
ZnCl ₂ /Biochar-GCE	Peau de kiwi	DPV	Dopamine	160	2 – 2000	Urine humaine	[166]
Npc/GCE	Akènes de pissenlit	Ampermétrie	Tyrosine	30	1 – 103	Acide aminé commercial	[167]
Ac-biochar-GCE	Tourteau de graines de ricin	CV	Acide caféique	30,9	1 – 3000	Vin blanc, vin rosé et vin rouge	[168]
Biochar-GCE	Fruits d'amla gaspillés	Ampermétrie	Acide ascorbique	0,1	0,01 – 3,57	Boisson gazeuse	[169]
Pt–Re NP/PAC/GCE	Écorce de l'arbre de cajeput	DPV	Vanilline	0,68	5 – 1150	Chocolat et biscuit	[170]
ML-TYR/Mag-BCNPs-COOH/MGCE	Canne à sucre	Ampermétrie	Bisphenol A	3	0,013 – 150	Eau souterraine	[171]

Conclusion

En conclusion, la protection de l'environnement et la gestion de la pollution sont des enjeux critiques dans notre monde actuel. Afin de préserver la santé humaine et les écosystèmes, il est essentiel de surveiller la qualité de l'eau, en accordant une attention particulière aux micropolluants émergents dont les effets et la toxicité nécessitent une meilleure compréhension. Les capteurs électrochimiques se révèlent être une solution innovante et prometteuse pour la surveillance environnementale. De plus, l'utilisation de biomasse lignocellulosique pour produire du charbon actif présente une alternative durable pour la détection des polluants. Ainsi, notre travail propose une approche novatrice pour la surveillance environnementale et la gestion de la pollution, en combinant différentes méthodes et en explorant de nouvelles solutions durables, notamment l'utilisation des coquilles de noix pour la détection du mercure, du plomb, du cadmium, du cuivre et de la rhodamine B.

Chapitre II : Techniques expérimentales et rappels théoriques

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes analytiques utilisées pour la préparation, la caractérisation, la validation et l'application des matériaux élaborés dans le cadre de cette thèse. Nous détaillons les principes et les intérêts de ces techniques, ainsi que les instruments nécessaires à leur mise en œuvre.

La première section de ce chapitre se focalisera sur la procédure de préparation de biomasse lignocellulosique et aux procédés utilisés pour la production des biochars. Ensuite, nous présentons les diverses techniques analytiques appliquées pour évaluer les propriétés des échantillons préparés. Nous détaillons également les différentes méthodes spectroscopiques, thermiques, morphologiques, etc., qui permettent d'évaluer les propriétés physico-chimiques des matériaux et de comprendre leur structure et leur composition.

Par la suite, nous aborderons les techniques électrochimiques utilisées pour la détection à l'aide d'électrodes préparées. Enfin, la dernière partie sera axée sur l'application de ces électrodes dans des matrices réelles.

I. Préparation de biochar des coquilles de noix

I. 1. Préparation de la matière première

Les coquilles de noix utilisées dans cette étude ont été prélevées dans la région de Marrakech-Safi, au Maroc, pour plusieurs raisons. Tout d'abord, elles sont facilement disponibles dans cette région. De plus, elles possèdent des propriétés intéressantes qui les rendent utiles pour nos expériences. Enfin, elles conviennent parfaitement pour une utilisation dans la détection électrochimique.

La préparation de ces matières premières comprend plusieurs étapes. D'abord, les coquilles de noix ont été sélectionnées manuellement, puis lavées à l'eau distillée trois à quatre fois afin d'éliminer toutes les impuretés, les poussières adhérentes et les substances hydrosolubles. Après le lavage, la matière première a été séchée à une température de 80 °C pendant 24 h pour éliminer l'humidité.

Ensuite, la biomasse a été réduite en poudre en utilisant un broyeur à couteaux (modèle 07251842 de la marque Grosseron). Le produit broyé a ensuite été tamisé pour obtenir des fractions de particules de différentes tailles en utilisant des tamis de mailles différentes. Dans

le but d'assurer une taille uniforme des particules, seules les fractions de diamètre compris entre 100 μm et 300 μm ont été retenues pour la préparation du biochar [129].

Enfin, la matière première obtenue a été stockée dans un endroit sec et sécurisé pour éviter toute contamination par l'humidité et/ou les bactéries, garantissant ainsi sa qualité et sa sécurité avant la pyrolyse.

I. 2. Imprégnation de la biomasse pour l'activation chimique

Le principe de l'activation chimique consiste à l'utilisation des réactifs chimiques pour modifier les propriétés de la biomasse afin d'améliorer les propriétés du biochar, notamment sa surface spécifique, sa taille et la distribution des pores [172]. Parmi les réactifs chimiques utilisés, l'acide phosphorique est l'agent d'activation le plus couramment utilisé pour préparer du charbon poreux activé. Le mécanisme d'activation de l' H_3PO_4 est lié à sa capacité catalytique à favoriser la rupture des liaisons et à sa capacité de réticulation pour former un pont polyphosphate avec le précurseur de biomasse. L'ajout de groupes phosphates entraîne un processus d'expansion pendant l'activation, tandis que des structures poreuses accessibles se forment lorsque les groupes phosphates sont retirés à la fin du processus d'activation [134].

Pour le procédé d'activation chimique, basé sur des données bibliographiques [134] [173-174], la première étape consiste à imprégner les déchets de coquilles de noix dans une solution d'acide phosphorique à 85 % avec un rapport massique de 1/1. Ensuite, le mélange est agité au moyen d'un agitateur à hélice pendant 24 heures à température ambiante. Le liquide est ensuite séparé par simple filtration, puis lavé avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH neutre. Cette étape vise à extraire les minéraux qui ne sont pas chimiquement liés à la biomasse imprégnée. Ensuite, le matériau est séché dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures jusqu'à obtenir un matériau en poids constant et d'une couleur marron brun foncé homogène.

I. 3. Préparation de biochar par pyrolyse de biomasse activée

Le principe de la pyrolyse est un processus de décomposition thermique des matières organiques en l'absence ou en quantité limitée d'oxygène. Cette absence d'oxygène empêche la combustion des matières carbonées et permet au processus de se dérouler sans flammes. Pendant la pyrolyse, la matière organique est chauffée à une température suffisamment élevée pour se décomposer en ses composants de base, principalement du carbone, de l'hydrogène et du carbone. Les rendements en biochar et leur qualité dépendent des conditions opératoires telles que la température de carbonisation, le temps de séjour, la taille des particules et

l'activation chimique. Ces variables sont choisies en fonction des données de la littérature et des expériences préliminaires [175].

Cette étape du procédé a été réalisée à l'aide d'un four SPK90 de marque ISUNI. L'échantillon des coquilles de noix après l'activation chimique est introduit dans des creusets en porcelaine et fermé par leur couvercle. Ensuite, cet échantillon a été soumis à une carbonisation à une température de 600 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min, pendant une durée de séjour de 120 minutes. Ce programme correspond aux conditions opératoires de pyrolyse lente afin de minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils, ainsi que d'assurer l'absence des réactions de pyrolyse complémentaires pendant le processus de traitement de biomasse [176]. Enfin, le biochar obtenu (figure II-1) a été refroidi à température ambiante à l'intérieur du réacteur, puis pesé et stocké pour des études ultérieures.

Le rendement massique en biochar (R) est calculé selon l'équation suivante [177] :

$$R (\%) = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (\text{Éq. 1})$$

Où M_i et M_f correspondent respectivement à la masse initiale de biomasse sèche et à la masse de biochar produite.

Dans le cadre de cette thèse, les travaux visent à produire du biochar et à examiner ses propriétés physico-chimique et électrochimiques pour la détection des métaux lourds et de rhodamine B.

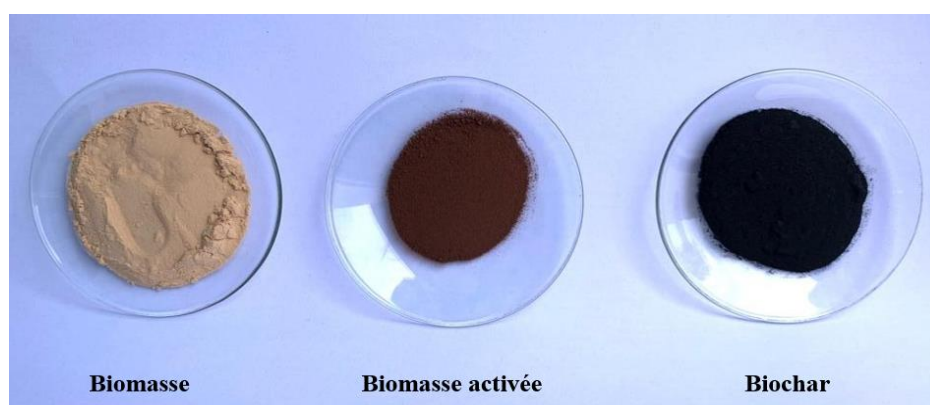


Figure II-1 : Transformation des coquilles de noix par carbonisation.

II. Caractérisation du biochar : Principes et paramètres expérimentaux

II. 1. Analyse de surface par MEB-EDX

L'analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la dispersion électronique des rayons X (EDX) est une méthode couramment utilisée pour caractériser la

surface des matériaux carbonés. Cette technique permet de déterminer la morphologie de surface, la distribution des éléments, la taille et la forme des particules, ainsi que la composition chimique de l'échantillon [178].

Le MEB utilise un faisceau d'électrons généré par un canon à électrons et focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une série d'objectifs électromagnétiques. Lorsque les électrons interagissent avec la surface de l'échantillon, ils émettent des signaux qui sont détectés et analysés pour produire une image de haute résolution de la surface. La résolution spatiale de l'image dépend de la longueur d'onde des électrons, qui est beaucoup plus courte que celle de la lumière visible, permettant ainsi d'obtenir des images précises à l'échelle nanométrique. De plus, l'utilisation de détecteurs spécifiques tels que l'EDX permet de caractériser la composition chimique présente à la surface de l'échantillon en détectant les rayonnements X émis lors de l'interaction entre les électrons et la matière [179].

Dans ce travail, nous avons utilisé un MEB couplé à un analyseur EDX de modèle FEI-Quanta 650 pour scanner la morphologie de surface et évaluer la composition chimique de nos échantillons.

II. 2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse puissante qui permet l'identification et la caractérisation des composés organiques et inorganiques. Cette méthode est particulièrement utile pour identifier les groupes fonctionnels présents dans les molécules, ce qui permet de caractériser leur nature chimique. De plus, elle permet d'étudier les interactions moléculaires dans des systèmes complexes [180].

Le principe de la spectroscopie FTIR repose sur la capacité des molécules à absorber les ondes électromagnétiques dans la région infrarouge. Lorsque le rayonnement infrarouge traverse un échantillon, les molécules qui le composent absorbent des longueurs d'onde spécifiques en fonction des types de liaisons chimiques présentes dans la molécule. Cette absorption génère un spectre infrarouge caractéristique pour chaque échantillon, qui peut être analysé pour déterminer sa composition et sa structure [181].

Au cours de cette étude, les mesures FTIR ont été réalisées en utilisant un spectromètre Jasco FT/IR-4600, équipé d'un accessoire Jasco-ATR-Pro-One à réflexion simple en diamant avec un angle d'incidence de 45°, ainsi qu'un détecteur DLATGS. Les mesures ont été effectuées sur une plage de fréquences allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

II. 3. Analyse par diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X est une méthode largement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés, ainsi que pour comprendre et caractériser leur microstructure et leur l'état mécanique [182]. Le principe de cette méthode repose sur la loi de Bragg, qui énonce que les rayons X diffractés par un cristal atteignent une intensité maximale lorsqu'ils sont incidents sur des plans atomiques du cristal à un angle spécifique. Ce phénomène de diffraction entraîne l'apparition de pics sur un diffractogramme, qui peuvent être utilisés pour identifier la structure cristalline la plus probable du matériau [183].

Pour la caractérisation des échantillons, un diffractomètre Philips XPert Pro MPD équipé d'une source d'irradiation à anode en cuivre ($\lambda K\alpha = 0,154$ nm) et d'un détecteur Pixel a été utilisé dans cette étude.

II. 4. Analyse thermique par ATG et DSC

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont des techniques de caractérisation thermique qui permettent d'analyser les propriétés thermiques des matériaux. L'ATG mesure la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température, tandis que la DSC mesure la quantité de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon en fonction de la température [184]. Lorsque ces deux techniques sont combinées dans un seul instrument, on parle d'analyse thermogravimétrique et calorimétrique différentielle à balayage simultanées (ATG-DSC).

L'ATG-DSC permet d'obtenir des informations complémentaires sur les propriétés thermiques des matériaux, telles que leur composition, leur stabilité thermique, leurs transitions de phase, leurs réactions chimiques et leurs propriétés de décomposition. Le principe de l'ATG-DSC consiste à mesurer simultanément la perte de masse de l'échantillon (ATG) et la chaleur absorbée ou libérée par l'échantillon (DSC) en fonction de la température dans une atmosphère gazeuse contrôlée [185-186].

Dans ce cadre, l'analyse thermique des échantillons a été réalisée à l'aide d'un analyseur Labsys Evo pour évaluer leur comportement thermique. Les mesures ont été réalisées sous une atmosphère inerte (azote de pureté à 99,999 %) et oxydante (air synthétique de pureté à 99,999 %) en utilisant des creusets en alumine. Le taux de chauffage était de 10 °C/min, avec une plage de température allant de 20 à 600 °C, et un débit de gaz de 90 mL/min.

II. 5. Analyse approximative

L'analyse approximative est une méthode de laboratoire simple qui permet d'estimer la composition brute d'un échantillon, telle que la teneur en eau, en matières volatiles, en cendres

et en carbone fixe. Cette méthode est considérée comme "approximative" car elle ne fournit pas une mesure précise de ces paramètres, mais plutôt une estimation [187].

Pour déterminer la teneur en eau, en matières volatiles et le taux de cendres, nous utilisons la norme ASTM D 2974-84 standard [188]. L'échantillon est pesé avant et après une période de chauffage à une température spécifique. Pour mesurer l'humidité, 1g d'échantillon de matière première est placé dans un creuset en porcelaine et soumis à une température de 105 °C jusqu'à ce que son poids atteigne une valeur constante. Les matières volatiles sont obtenues en chauffant l'échantillon à une température de 950 °C pendant 7 minutes jusqu'à ce que toute la matière volatile soit libérée. Les cendres sont obtenues en incinérant l'échantillon à une température de 550 °C jusqu'à obtention d'un résidu constant. Enfin, la teneur en carbone fixe est calculée par différence en soustrayant la somme de la teneur en humidité, des matières volatiles et des cendres de 100 % (équation 3) [189].

$$\tau (\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (\text{Éq. 2})$$

$$\text{Carbone fixe (\%)} = 100 - \text{Taux [Humidité + Matières volatiles + Cendre]} \quad (\text{Éq. 3})$$

Avec τ représentant le taux d'humidité, de matières volatiles et de cendres (%), m_2 la masse du creuset avec l'échantillon initial (g), m_3 la masse du creuset avec l'échantillon final (g) et m_1 la masse du creuset vide.

II. 6. Dosage des groupements oxygénés par la titration Boehm

La méthode de titration Boehm, également appelée neutralisation sélective ou titrage en retour, est une méthode d'analyse chimique qui vise à déterminer les groupements fonctionnels oxygénés à la surface des matériaux, notamment pour les matériaux utilisés comme adsorbants ou catalyseurs [190]. Cette méthode consiste à traiter l'échantillon avec une série de solutions acides ou basiques de force croissante. Chaque traitement élimine sélectivement un type de groupe fonctionnel de surface et produit un nombre connu de molécules d'eau ou d'ions hydrogène. La quantité de groupes acides et carboxyliques aux surfaces des échantillons a été calculée en utilisant respectivement le NaOH et le NaHCO₃ pour la neutralisation. Le nombre de groupes phénoliques a été obtenu en faisant la différence entre le nombre de moles neutralisées par le NaOH et le Na₂CO₃. De même, le nombre de groupes lactoniques a été calculé en faisant la différence entre les moles neutralisées par le Na₂CO₃ et le NaHCO₃. Enfin, le nombre total de sites basiques des échantillons a été déterminé en utilisant HCl pour la neutralisation [176].

Pour cette étude, une masse de 0,15 g de chaque échantillon a été mélangée avec 50 mL d'une solution de 0,1 M de réactif (NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ et HCl) respectivement dans des fioles de 100 mL. Les flacons ont été agités pendant 24 heures à température ambiante avec une vitesse de 300 tr/min. Les mélanges ont ensuite été filtrés à travers des filtres en microfibres de 0,45µm (Durapore®-Millipore). Les dosages en retour visant à neutraliser un volume de 5 mL des filtrats préparés ont été effectués à l'aide d'une solution de HCl (0,1 mol. L⁻¹) et de NaOH (0,1 mol. L⁻¹). Le suivi de ces dosages est assuré par la mesure du pH à l'aide d'un pH-mètre (PHS-3BW Biobase), et le point de neutralisation a été déterminé au moyen de bleu de bromothymol et de rouge de méthyle comme indicateurs colorés. Le calcul de la teneur en groupes oxygénés a été établi selon les relations suivantes [190] :

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{2V_0 [V_a C_0 - \frac{V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}} - V_{t(\text{NaOH})} C_{t(\text{NaOH})}}{2}]}{m V_a} \quad (\text{Éq. 4})$$

$$n(\text{NaOH}/\text{NaHCO}_3) = \frac{2V_0 [V_a C_0 (V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}} - V_{t(\text{NaOH})} C_{t(\text{NaOH})})]}{m V_a} \quad (\text{Éq. 5})$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{2V_0 [V_a C_0 - V_{t(\text{NaOH})} C_{t(\text{NaOH})}]}{m V_a} \quad (\text{Éq. 6})$$

Où V₀ (mL) représente le volume initial de la solution contenant NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ et HCl, tandis que C₀ (M) représente la concentration de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ et HCl après avoir prélevé le volume V₀. V_{HCl} (mL) et C_{HCl} (M) indiquent respectivement le volume et la concentration de la solution de HCl ajoutée aux aliquotes prélevées sur V₀. V_a (mL) désigne le volume des aliquotes prélevées sur V₀ et m (g) représente la masse des adsorbants. Enfin, V_{t(NaOH)} (mL) et C_{t(NaOH)} (M) représentent respectivement la concentration et le volume du titrant utilisé dans le titrage en retour.

II. 7. Détermination du pH au point de charge zéro

Le pH du point de charge zéro ou nulle (pH_{pzc}) correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface d'échantillon est nulle. Ce paramètre revêt une grande importance pour comprendre le comportement électrocinétique des surfaces des matériaux et les interactions entre ces matériaux et les ions en solutions [191].

Une méthode simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} consiste à utiliser la méthode de dérive du pH. Pour ce faire, il convient de préparer six flacons fermés contenant chacun 50 mL de solution de NaCl (0,01 M). Le pH_{initial} de chacun flacon doit être ajusté en ajoutant des quantités appropriées de solution de NaOH (0,1 M) ou HCl (0,1 M) de manière à couvrir une plage de

pH allant de 2 à 12. Ensuite, 0,15 g de l'échantillon à caractériser doivent être ajoutés à chaque flacon. Les suspensions doivent être maintenues en agitation à température ambiante pendant une durée de 24 heures. Après la période d'agitation, les dispersions sont laissées à se déposer, et le pH final est mesuré et enregistré [176]. La valeur de pH_{pzc} est déterminée en identifiant le point de la courbe représentant pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ où cette dernière croise la ligne de référence $pH_{final} = pH_{initial}$.

II. 8. Détermination des indices d'iode et de bleu de méthylène

L'indice d'iode et le bleu de méthylène sont deux indices largement utilisés pour mesurer la texture et la porosité de la surface d'un échantillon. Cette méthode fournit des informations sur le degré d'activation du biochar et les surfaces d'adsorption disponibles [192]. Le nombre d'iode et de bleu de méthylène est défini comme la quantité de ces deux molécules adsorbées en mg pour 1,0 g d'une substance donnée. L'indice d'iode est un indicateur de la capacité d'un matériau à adsorber les plus petites molécules, en particulier les micropores de diamètre 10 à 28 Å², tandis que l'indice de bleu de méthylène représente la capacité d'adsorption des molécules de taille moyenne pour mesurer les mésopores et les macropores qui ont une surface de 130 Å². En règle générale, l'adsorbant présentant les indices d'iode et de bleu de méthylène le plus élevés aura la surface spécifique la plus importante [193].

Nous avons suivi la norme ASTM D4607-14 pour déterminer l'indice d'iode de nos différents échantillons [194]. Dans un erlenmeyer de 100 mL, nous avons introduit une masse de 1,0 g de chaque échantillon et 10 mL d'acide chlorhydrique à 5 %, puis nous avons agité jusqu'à ce que l'échantillon soit mouillé. Ensuite, nous avons ajouté 50 mL de la solution de l'iode 0,1 N et agité l'erlenmeyer pendant 1 heure avant de le filtrer immédiatement. Nous avons ensuite titré 20 mL de filtrat avec du thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N en utilisant l'amidon comme indicateur. Nous avons enregistré le volume final de thiosulfate ajouté et calculé l'indice d'iode de la formule suivante :

$$I_{I_2} = 126,93 \times \frac{N \times (V_2 - V_1)}{m} \quad (\text{Éq. 9})$$

Avec m (g) est la masse de l'adsorbant, V_2 (mL) est le volume de thiosulfate pour le titrage à blanc, V_1 (mL) est le volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption et N est la normalité de la solution de thiosulfate utilisée.

La détermination de l'indice de bleu de méthylène a été réalisée selon la méthode standard JIS K 1470-1991 [195]. Environ 0,05 g d'échantillon ont été mélangés avec 50 mL d'une solution

de BM à une concentration de 10 ppm, puis agités pendant 3 heures à 150 tr/min à 24°C. les suspensions sont ensuite centrifugées et la concentration en BM a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (UV-1900 Shimadzu) à la longueur d'onde de 664 nm. La concentration de BM adsorbé par les échantillons a été calculée à l'aide d'équation suivante :

$$I_{BM} = \frac{V \times (C_i - C_f)}{m} \quad (\text{Éq. 8})$$

Où C_i et C_f représentent respectivement les concentrations initiale et finale calculées de BM (mg/L), m (g) est la masse de l'adsorbant et V (L) est le volume de la solution à l'équilibre.

III. Techniques d'étude électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en différentes catégories en fonction des paramètres contrôlés et mesurés [71]. Dans ce manuscrit, seules les techniques utilisées seront détaillées, à savoir la voltampérométrie cyclique (VC), la voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

III. 1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (VC) est une technique couramment utilisée en électrochimie pour comprendre les mécanismes de réaction chimique et électrochimique à l'interface électrode-solution, ainsi que pour des applications analytiques. Cette technique consiste à mesurer le courant généré par une variation linéaire du potentiel appliqué à une électrode de travail, avec une vitesse de balayage constante entre un potentiel initial (E_i) et un potentiel final (E_f), en réalisant un balayage cyclique aller-retour. Au lieu d'un balayage linéaire, le potentiostat applique une série d'incrément de potentiel ΔE qui forment une rampe de potentiel en forme d'escalier (figure II-2) [196]. Le courant est échantillonné à chaque étape de la rampe de potentiel, ce qui permet de tracer la courbe courant-potentiel. Il est important de noter que le courant capacitif augmente proportionnellement à la vitesse de balayage [197].

Les courbes intensité-potentiel obtenues par VC fournissent de nombreuses informations sur les propriétés de l'analyte, telles que les valeurs du potentiel redox caractéristiques, la nature du système électronique, la cinétique de la réaction et l'évolution électrocatalytique. L'inversion du sens de balayage en potentiel permet d'observer le signal de retour à l'état initial de l'espèce électrolysée lors du balayage aller, fournissant ainsi des informations sur la réversibilité de la réaction électrochimique et le mécanisme impliqué. Les caractéristiques du pic, telles que sa

position $E_{\max}$ et son intensité $I_{\max}$, permettent de distinguer les cas de transfert de charge réversible, irréversible ou quasi-réversible. Ces caractéristiques peuvent être modifiées par des phénomènes de diffusion ou d'adsorption [198].

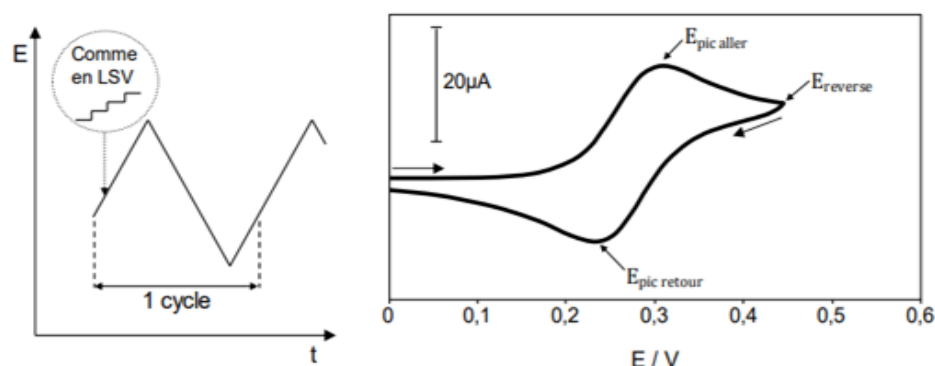


Figure II-2 : Séquence de balayage de potentiel utilisée en CV et exemple de courbe intensité-potentiel obtenue.

III. 2. Voltampérométrie différentielle à onde carrée

La voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV) est une technique de voltampérométrie à pulsation qui permet de détecter et de quantifier les espèces électroactives présentes dans une solution. Elle combine une modulation d'onde carrée de période $1/f$ (typiquement avec une fréquence de 50 à 200 Hz) et une rampe en escalier, comme illustré dans la Figure II-3. La rampe en escalier est utilisée pour balayer le potentiel sur l'électrode de travail, tandis que la modulation d'onde carrée amplifie le signal de courant résultant de la réponse électrochimique [199-200].

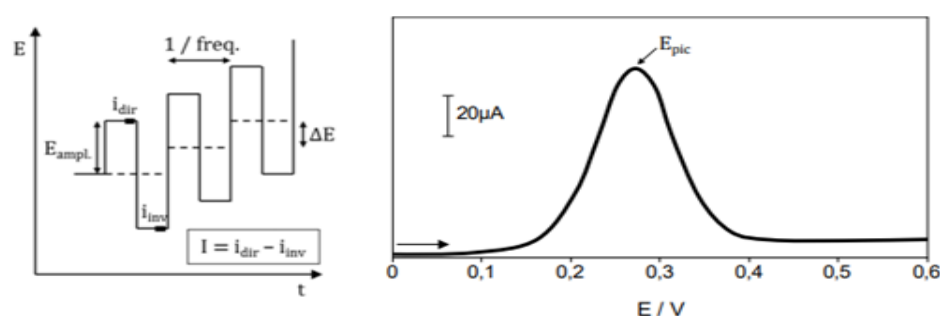


Figure II-3 : Séquence de balayage de potentiel utilisée en SWV et exemple de courbe intensité-potentiel obtenue.

Cette méthode génère une courbe intensité-potentiel qui présente généralement un ou plusieurs pics. L'intensité de courant maximale observée au niveau du pic (I_p) est directement

proportionnelle à la concentration des analytes correspondants, tandis que le potentiel de l'apparition du pic (E_p) correspond au potentiel de demi-vague observé en voltampérométrie traditionnelle. La capacité de résolution et la sensibilité de la méthode sont influencées par divers paramètres ajustables, notamment la fréquence de modulation, le pas de potentiel, la période et l'amplitude de l'impulsion [201].

III. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode d'analyse permettant d'étudier les propriétés électriques d'un système électrochimique à l'aide d'une excitation sinusoïdale de faible amplitude. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la réactivité et la composition du système en étudiant la réponse en courant ou en tension du système en fonction de la fréquence de l'excitation. Le principe de la SIE repose sur l'application d'un signal sinusoïdal de faible amplitude à une électrode de travail en présence d'une électrode de référence. Cette excitation génère une variation sinusoïdale du potentiel de l'électrode de travail, induisant ainsi une réponse en courant ou en tension du système. En utilisant un circuit électrique équivalent (CEE) pour modéliser les différents processus se produisant à l'interface électrode/électrolyte, la SIE permet d'obtenir des informations plus précises sur les propriétés électriques du système examiné (figure II-4) [198].

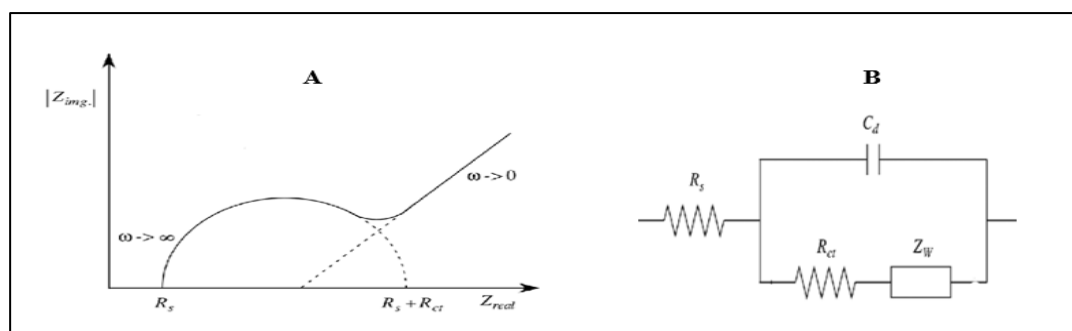


Figure II-4 : Représentation du circuit de Nyquist de Randles (A) et son modèle électrique équivalent (B).

Le diagramme de SEI, également appelé diagramme de Nyquist, permet de distinguer deux boucles caractéristiques. La première, appelée boucle capacitive, correspond à des processus de transfert de charge rapides et est caractérisée par une fréquence élevée [64]. Elle permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de transfert de charge (R_{ct}), la capacité de la double couche (C_{dl}) et la résistance de cellule (R_s). La seconde boucle, appelée boucle de diffusion, correspond à des phénomènes de surface plus lents, tels que l'adsorption ou les

processus de diffusion de surface, et est caractérisée par une fréquence basse. Elle permet de mesurer l'amplitude de la couche de diffusion en fonction de la résistance de transfert de charge et des caractéristiques du processus diffusion, notamment en ce qui concerne l'épaisseur de la couche de diffusion [202].

IV. Procédures expérimentales de la détection

IV. 1. Dispositif expérimental et cellules électrochimiques

Dans le cadre de cette étude, deux types de montages électrochimiques ont été utilisés pour effectuer les mesures électrochimiques. Les montages étaient alimentés par un potentiostat (SP-150-BioLogic science instruments) et contrôlés par le logiciel EC-Lab, installé sur un ordinateur pour l'enregistrement des résultats et le traitement des données avec le logiciel Origin. La figure II-5 illustre le dispositif expérimental électrochimique utilisé dans cette étude, ainsi que les deux types de cellules électrochimiques.

Les deux types de montages électrochimiques utilisés étaient les suivants :

- Un montage classique dans une cellule électrochimique comprenant trois électrodes. Ce montage comprenait une électrode à pâte de carbone modifiée (EPC) comme électrode de travail (ET), une électrode au calomel saturé en KCl (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) comme électrode de référence (ER) et une électrode de platine filiforme comme électrode auxiliaire (CE). La cellule était constituée de verre pyrex, remplie d'un volume d'environ 40 mL d'électrolyte.
- Une plateforme sérigraphiée en carbone modifiée (SPE) qui inclut les trois électrodes (l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre-électrode) sur une seule surface. La plateforme sérigraphiée en carbone modifiée facilite le positionnement et l'orientation des électrodes pour l'analyse électrochimique.

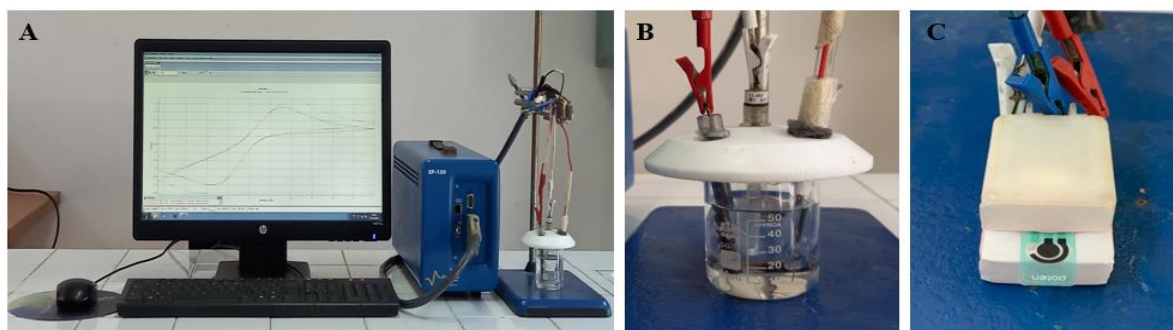


Figure II-5 : Dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (A), système électrochimique classique à trois électrodes (B), plateforme sérigraphiée à base de carbone (C).

IV. 2. Préparation des électrodes de travail

Les électrodes de travail utilisées dans les chapitres IV et V de cette étude, qui portaient sur la détection des métaux lourds, étaient des électrodes en pâte de carbone modifiées. La préparation de ces électrodes consistait à mélanger différents pourcentages massiques de biochar, de poudre de graphite pure et d'huile de paraffine, dans des proportions de 70 % et 30 % en poids, respectivement [89]. Les composants ont été mélangés manuellement dans un mortier jusqu'à obtenir une pâte homogène, puis façonnés à l'aide d'un corps d'électrode fabriqué à partir d'une seringue en polyéthylène, ce qui a donné une surface géométrique d'environ 0,1256 cm². Une pression uniforme a été appliquée à l'aide d'une broche de même diamètre que l'électrode afin d'obtenir une surface homogène. Pour établir le contact électrique, un fil de cuivre a été fixé sur le piston de la seringue et pressé vers le bas et vers l'extrémité de la pâte, comme illustré dans la figure II-6. Par comparaison, une électrode en pâte de carbone non modifiée a été fabriquée de la même manière, sans l'ajout de biochar.

Une approche pour améliorer les performances de ces électrodes consiste à les fonctionnaliser par électrodéposition d'un film mince de bismuth ou de L-tyrosine. Le bismuth présente plusieurs avantages, notamment sa non-toxicité, sa préparation simple et sa sensibilité élevée [203]. Il est intéressant de noter que le monomère de L-tyrosine utilisé dans cette étude possède trois groupes fonctionnels ($-NH_2$, $-COOH$, $-OH$), ce qui lui permet de coordonner avec les métaux lourds grâce à la présence de paires d'électrons libres [204]. Le choix de ces matériaux et des conditions expérimentales repose sur des études antérieures rapportées dans la littérature [23]. Pour déposer le film de bismuth, une injection de 50 μ L de $Bi(NO_3)_3$ à différentes concentrations a été effectuée directement dans la cellule électrochimique pour la détection des traces de plomb. Cette étape implique la réduction simultanée des cations de bismuth (Bi^{3+}) et de plomb (Pb^{2+}) pendant les analyses par la voltammétrie à onde carrée (SWV) [21]. L'électrode obtenue par ce processus est désignée dans la suite du travail sous le nom de Bi-BC-EPC. En revanche, la polymérisation électrochimique du monomère L-tyrosine a été réalisée par la méthode de voltammètre cyclique (VC), en effectuant 20 cycles sur une plage de potentiel allant de -0,6 V vs ECS à 2,0 V vs ECS, à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Cette opération a été effectuée dans un volume de 20 mL d'une solution tampon phosphate à 0,2 M, avec un pH de 7,0 et une concentration de 2,0 mM de monomère de L-tyrosine [205]. Cette procédure a permis de former des électrodes en pâte de carbone modifiée par le biochar-poly-L-tyrosine.

Dans le but de garantir des résultats fiables et reproductibles, les électrodes en pâte de carbone (EPC) ont été soumises à un prétraitement systématique avant chaque manipulation. Ce

prétraitement comprend plusieurs étapes : tout d'abord, la surface des électrodes est polie à l'aide de papier abrasif fin afin d'assurer une surface lisse. Ensuite, les électrodes sont soigneusement rincées à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés et les traces des analytes. Enfin, les électrodes sont laissées à sécher à l'air.

Les électrodes utilisées dans le dernier chapitre de l'étude étaient des électrodes sérigraphiées à base de carbone commercialisées, provenant de la société Nanjing YunYou Biotechnology. Elles étaient constituées d'une électrode de travail en carbone, d'une contre-électrode en graphite et d'une électrode de référence en argent (Ag/AgCl). Des contacts électriques et un film protecteur isolant de la solution électrolytique étaient également déposés, comme illustré dans la figure II-6 (B).

Pour améliorer ces électrodes sérigraphiées à base de carbone, leur surface a été fonctionnalisée en utilisant du biochar combiné à des β -cyclodextrines [206]. Les β -cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques possédant une cavité hydrophobe interne et une surface hydrophile externe, ce qui leur permet de former des complexes d'inclusion [207]. La modification de la surface des électrodes SPEs avec un biochar fonctionnalisé par la β -cyclodextrine a été réalisée en deux étapes. La première étape consistait à préparer un biochar modifié par la β -cyclodextrine (β -CD). Pour ce faire, la β -CD et l'épichlorhydrine ont été mélangés dans un rapport molaire de 6:1, puis ajoutés à une solution de NaOH à une concentration de 7 % en poids par volume pour former la solution de modification. Ensuite, 4,0 g de biochar ont été ajoutés à cette solution de modification et agités pendant 24 heures à une température ambiante de 120 tr/min. À la fin de la réaction, le biochar modifié par la β -CD a été obtenu [21]. Pour la deuxième étape, un volume de 2 μ L à 14 μ L de la suspension obtenue a été déposé sur la surface de SPE nue. Ensuite, l'électrode modifiée a été exposée à la lumière d'une lampe pendant une période de 10 à 15 minutes afin de permettre le séchage [208]. Ce procédé a permis de modifier les propriétés du biochar en introduisant des groupes fonctionnels de β -CD sur sa surface, ce qui peut améliorer ses propriétés d'adsorption, de catalyse et de complexation avec des molécules hydrophobes, telles que la rhodamine dans cette étude.

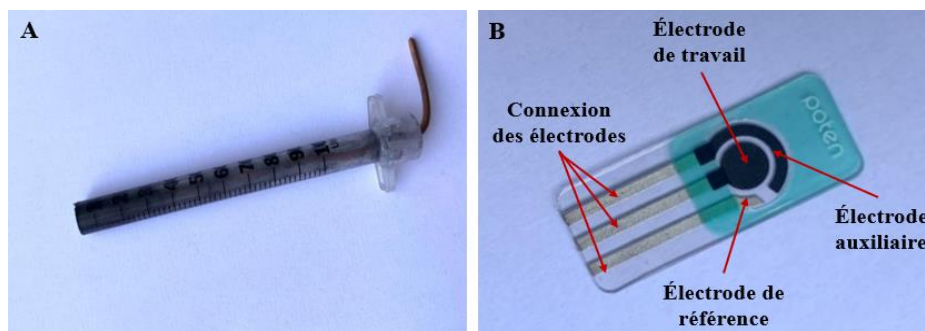


Figure II-6 : Photographie d'une électrode en pate de carbone (A) et d'une électrode sérigraphiée en carbone commercial (B) utilisées dans cette étude.

IV. 3. Procédure de mesure

Les solutions électrolytiques utilisées étaient des solutions aqueuses tamponnées ayant une concentration prédéterminée de nos analytes cibles (plomb, cadmium, cuivre, mercure et la rhodamine B). Plusieurs tampons ont été utilisés afin de déterminer le pH le plus adapté pour la détection, notamment le tampon de Britton-Robinson ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaCl}$, à pH 9,0), le tampon borique (Tris/ H_3BO_3 /EDTA, pH 8,3), le tampon de phosphate ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, à pH 7), le tampon d'acétate ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$, à pH 4,5) et l'acide chlorhydrique (HCl, à pH 1,2). Toutes ces solutions ont été préparées avec de l'eau distillée de haute pureté (résistivité égale à $18,2 \text{ M}\Omega$ à 25°C), et le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Le pH a été ajusté à la valeur souhaitée en ajoutant de l'acide chlorhydrique (HCl) ou de la potasse concentrée (KOH), en veillant à ce qu'il soit proche de la valeur du pK_a du couple acido-basique utilisé pour bénéficier de l'effet tampon [209]. En revanche, pour évaluer la réactivité électrochimique des électrodes préparées, une caractérisation électrochimique a été réalisée en utilisant un système redox anionique monoélectronique en présence d'une solution à $1,0 \text{ mM}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ dans une solution de KCl à $0,5 \text{ mM}$ [210]. Tous les produits et matériaux utilisés dans ce travail, étaient de qualité analytique et ont été utilisés sans aucun traitement de purification supplémentaire.

Les méthodes VC et EIS ont été utilisées pour l'étude préliminaire des électrodes non modifiées et modifiées, tandis que la technique SWV a été utilisée pour déterminer les teneurs en micropolluants des solutions analysées. Les mesures ont été répétées trois fois à une température ambiante sous pression atmosphérique normale pour assurer une bonne répétabilité.

Les conditions expérimentales, telles que le pH et le milieu électrolytique, le pourcentage massique de modificateur, le temps de complexation, le potentiel de déposition et les paramètres

de la technique SWV ont été optimisées pour chaque système étudié. Après avoir déterminé les paramètres optimaux, des courbes d'étalonnage ont été établies pour évaluer la performance des électrodes modifiées, notamment leur domaine de linéarité, leur sensibilité, leur sélectivité et leur reproductibilité.

Enfin, pour la validation des électrodes modifiées, nous les avons appliquées dans des matrices réelles telles que l'eau de robinet, l'eau et le sol d'une rivière pour la détection des métaux lourds, ainsi que des échantillons alimentaires pour la détection de rhodamine B.

IV. 4. Validation des mesures

La qualité d'un capteur électrochimique dépend de ses performances analytiques, telles que présentées dans le chapitre bibliographique. Afin de valider la détection électrochimique des micropolluants, une étude de l'ensemble des paramètres métrologiques de nos électrodes modifiées a été effectuée à l'aide des courbes d'étalonnage obtenus. Ces paramètres prennent en compte la notion d'écart type (dispersion des résultats autour de la valeur moyenne) qui peut survenir sur un capteur électrochimique [109]. Nous déterminons donc l'écart type en utilisant la formule suivante :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=0}^n (X_i - X_m)^2} \quad (\text{Éq. 10})$$

Pour estimer les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ), nous avons utilisé la formule suivante :

$$\text{LOD ou LOQ} = \frac{k \times \sigma}{m} \quad (\text{Éq. 11})$$

Pour la LOD, nous utilisons $k = 3$, et pour la LOQ nous utilisons $k = 10$, pour un niveau de confiance de 95%.

En outre, la mesure de la déviation standard relative (RSD) peut être estimée en utilisant la formule suivante :

$$\text{RSD} = \frac{\sigma}{X_i} \times 100 \quad (\text{Éq. 12})$$

Avec : n représentant le nombre de répétitions de mesure, X_i désignant la valeur expérimentale de la grandeur mesurée pour chaque concentration, X_m étant la moyenne arithmétique des valeurs mesurées à la même concentration, et m représentant la pente de la droite de la courbe de calibration.

V. 5. Applications réelles

L'efficacité de l'électrode Bi-BC-EPC pour la détection des ions Pb^{2+} dans l'eau potable prélevée au robinet de notre laboratoire situé à l'école ENSAM à Rabat a été évaluée. Les échantillons d'eau de robinet ont été dilués 2 fois avec une solution d'HCl à une concentration de 0,2 M et ajustés à un pH de 2,0.

De même, l'applicabilité de l'électrode p-L-Tyr-BC-EPC a été évaluée pour la détermination simultanée des traces de cadmium, plomb, cuivre et mercure dans des échantillons de sol et d'eau de la rivière Bouregrag (région de Rabat-Salé). Les échantillons de sol ont été préalablement séchés à 105°C pendant 24 heures, puis pulvérisés avec un broyeur afin d'obtenir une poudre de sol de 50 μm . Pour extraire les ions des métaux lourds, un gramme de sol a été mélangé à 40 ml de solution tampon acétate (ABS) à une concentration 0,10 M et à un pH 5,5. Après une sonication de 10 minutes dans un bain à ultrasons, le mélange a été centrifugé pendant 15 minutes à 3500 tr/min et filtré pour obtenir la solution d'extrait de sol [211]. Les échantillons d'eau de la rivière ont été filtrés à travers une membrane de 0,45 μm sans aucun traitement préalable. Avant les tests, la solution d'eau de la rivière a été diluée 2 fois avec une solution tampon acétate 0,1 M et ajustée à un pH de 5,5. Enfin, les échantillons de sol et d'eau ont été stockés dans un réfrigérateur à 4 °C pour une utilisation ultérieure.

Pour évaluer l'applicabilité de l'électrode p- β -CD-BC-SPE pour la détection de la rhodamine B dans des échantillons réels, tels que le jus de tomate et le jus de fruits provenant d'un marché local, ils ont été filtrés à travers un filtre à membrane de 0,45 μm de porosité. Le pH des échantillons a été ajusté à 7,0 à l'aide d'une solution tampon phosphate.

En ce qui concerne l'évaluation de l'efficacité de ces électrodes, les échantillons réels ont été contaminés avec une solution standard contenant les analytes à différentes concentrations, selon la méthode d'addition standard [212]. Les concentrations des échantillons ont ensuite été évaluées en utilisant la technique SWV dans les conditions optimisées, afin de déterminer le taux de récupération de nos électrodes.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les différentes techniques expérimentales utilisées pour exploiter les coquilles de noix en tant que nouveaux modificateurs de capteurs électrochimiques destinés à la détection de micropolluants. Des protocoles opératoires et des conditions

expérimentales ont été soigneusement élaborés afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats, permettant ainsi une interprétation fiable et cohérente des données expérimentales.

Les chapitres suivants présenteront les résultats obtenus pour la caractérisation physico-chimique des déchets et du biochar à base de coquilles de noix, ainsi que pour l'étude de la réactivité électrochimique des électrodes modifiées élaborées. Ces résultats contribueront à une meilleure compréhension des propriétés des matériaux utilisés et permettront de valider l'efficacité des capteurs électrochimiques développés. Une étude de la sélectivité, de la sensibilité et de la stabilité des capteurs électrochimiques sera également présentée afin d'évaluer leur potentiel pour une utilisation dans des applications environnementales.

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique de biochar de coquilles de noix

Introduction

Ce chapitre présente la caractérisation physico-chimique des résidus de biomasse de coquilles de noix (BM) et de leur biochar (BC). Les résultats concernant le rendement, l'analyse immédiate, l'analyse élémentaire, le titrage de Boehm, la mesure du pH au point zéro de charge, l'indice d'iode et l'indice du bleu de méthylène ont été détaillés pour fournir des données relatives à la composition chimique, l'acidité ou la basicité, la surface et la porosité des échantillons.

Cependant, afin de mieux comprendre les propriétés de ces matériaux, une caractérisation approfondie a été réalisée à l'aide des outils tels que l'analyse thermique (ATG-DSC), la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (MEB/EDX). Grâce à cette caractérisation approfondie, une compréhension améliorée des propriétés thermiques, cristallines, fonctionnelles de surface et morphologiques de ces matériaux a été obtenue. De plus, leur potentiel d'application dans les capteurs électrochimiques a été évalué.

I. Rendement et analyse immédiate

L'analyse immédiate est une méthode simple permettant de déterminer la composition brute de nos échantillons en termes d'humidité, de matières volatiles, de cendres et de carbone fixe. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau III-1. Les coquilles de noix présentent une faible teneur en humidité, ne dépassant pas 5,43 %, ainsi qu'une teneur en cendres de 0,62 % principalement due à la présence des minéraux. La teneur en carbone fixe est de 22,03 %, tandis que la teneur en matières volatiles est de 71,92 %, ce qui indique une forte teneur en lignine dans ce déchet. En conséquence, les coquilles de noix sont considérées comme un bon candidat pour la production de biochar de bonne qualité.

Le processus de pyrolyse permet de réduire la teneur en humidité et en matière volatile de la biomasse, ce qui confère des propriétés différentes au biochar par rapport à la biomasse brute. Ainsi, la teneur en humidité du biochar est inférieure à 2,45 %, tandis que la teneur en matière volatile diminue à 12,75 %. De plus, la teneur en cendres du biochar est inférieure à 4,25 %, et la teneur en carbone fixe augmente à 80,59 %, en raison de la libération de matières volatiles pendant la pyrolyse. Ces valeurs sont comparables à celles rapportées dans d'autres études pour des matériaux similaires [213].

Le rendement optimal de biochar, obtenu après l'activation chimique à l'acide phosphorique et la carbonisation à une température de pyrolyse de 600 °C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min pendant 2 heures, était d'environ 40,59 % en poids (tableau III-1). La majeure partie de la perte de poids est due à la pyrolyse, qui entraîne la décomposition de l'hémicellulose, la cellulose et la lignine. Ce rendement est conforme aux données de la littérature portant sur la pyrolyse des coquilles de noix [189].

Tableau III-1 : Résultats de rendement et d'analyse immédiate de la coque de noix et de son biochar.

Échantillon	Analyse immédiate (%)				Rendement (%)
	Humidité	Matière volatiles	Cendre	Carbone fixe	η biochar
Biomasse	5,433	71,917	0,618	22,032	-
Biochar	2,421	12,741	4,243	80,595	40,587

II. Analyse élémentaire

La composition de la biomasse de coquilles de noix et de son biochar correspondant a été examinée à l'aide de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), comme indiqué dans la figure III-1. De plus, le tableau III-2 résume les résultats qualitatifs de l'analyse élémentaire obtenus grâce à cette méthode. Selon la figure III-1, le carbone semblait être l'élément dominant, suivi de l'oxygène, pour la biomasse et le biochar, respectivement. Des traces de calcium (0,94 %) et de potassium (0,83 %) ont également été trouvées dans le biochar, mais en très petites quantités. La présence de ces minéraux inorganiques, peut avoir un effet catalytique important sur les réactions de pyrolyse. Par exemple, la présence de potassium dans la matière minérale de la biomasse peut favoriser la formation de biochar tout en réduisant le rendement en bio-huile [136]. Les résultats obtenus montrent que dans la composition élémentaire du biochar, la teneur en carbone est relativement élevée et la teneur en oxygène beaucoup plus faible, tandis que pour la biomasse de coquilles de noix, les valeurs pour C et O sont de 42,59 % et 56,97 % respectivement, tandis que pour le biochar, elles sont de 87,13 % et 11,09 % respectivement. Ainsi, le rapport O/C diminue de 1,34 à 0,13 avec la pyrolyse de la coquille de noix, ce qui indique que la pyrolyse est un processus approprié pour enrichir le carbone dans le biochar en raison des réactions de déshydratation-carbonisation à haute température [214].

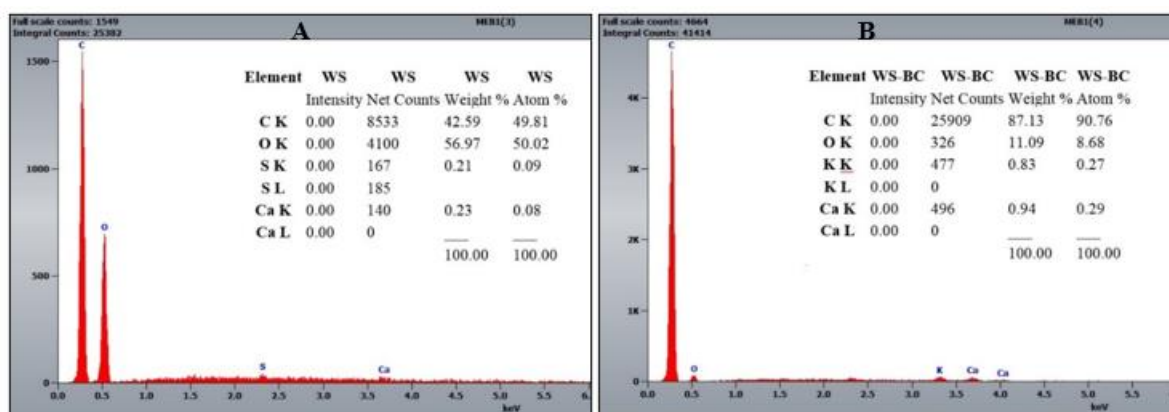


Figure III-1 : Spectres EDX de la biomasse (a) et du biochar (b).

Tableau III-2 : Composition élémentaire obtenue de la coque de noix et de son biochar.

Échantillon	Composition élémentaire (%)					
	C	N	O	K	Ca	O/C ratio
Biomasse	42,59	0,21	56,97	-	0,23	1,337
Biochar	87,13	-	11,09	0,83	0,94	0,127

III. Analyse thermique

L'analyse de perte de masse et de flux de chaleur (ATG-DSC) permet de suivre les événements thermiques se produisant lors du chauffage des échantillons. Les courbes ATG-DSC de la poudre de coquille de noix et de son biochar, mesurées sous atmosphère d'azote et d'air synthétique, sur une plage de température de 20 à 600 °C, sont illustrés dans la Figure III-2.

Une observation a été faite concernant les échantillons de coquille de noix dans des conditions oxydantes (Figure III-2-A) et inertes (Figure III-2-B), une faible perte de masse de 7 % (air) et 4 % (N₂) a été observée jusqu'à 130 °C, accompagnée d'un petit endotherme dû à la perte d'eau physiquement absorbées (humidité) [215]. Cette perte de masse observée est cohérente avec la valeur d'humidité obtenue par l'analyse proximale (tableau III-1).

À des températures comprises entre 200 °C et 500 °C en présence d'air, et 400 °C en azote, les coquilles de noix subissent une décomposition oxydative ou une pyrolyse. Ce processus entraîne l'élimination de l'eau chimiquement liée, la condensation de la teneur en carbone restante, la volatilisation de composés plus légers et, dans le cas du traitement à l'air, la combustion oxydative [214][216]. Dans les deux cas, la perte de masse est subdivisée en deux étapes jusqu'à environ 350 °C, ce qui est plus marqué en présence d'air. Cette caractéristique

est probablement due à l'inhomogénéité structurale des coquilles de noix qui contiennent à la fois de l'hémicellulose moins organisée et de la cellulose plus dense ou plus structurée [213][217]. À la fin de la deuxième étape de perte de masse, une volatilisation presque totale a été observée en présence d'air, tandis qu'en conditions inertes, une perte de masse beaucoup plus faible a été enregistrée. Au-dessous de 400 °C, le taux de perte de masse a diminué de manière significative et une lente dégradation pyrolytique de l'échantillon s'est produite [218].

Jusqu'à 500 °C, 97,45 % de la masse initiale a été perdue dans l'atmosphère, alors que sous des conditions pyrolytiques (atmosphère de N₂) la perte de masse correspondante était de 71,97 %. Dans l'expérience réalisée dans l'air, le résidu restant était composé de matière minérale inorganique issue de la poudre de coquille de noix brute. En revanche, dans l'expérience réalisée sous atmosphère de N₂, du carbone était également présent en plus de la matière inorganique mentionnée précédemment.

En termes d'énergétique, des pics exothermiques ont été observés sous atmosphère oxydative, avec des maxima de pic de 339 °C et 450 °C. Ce qui confirme que les étapes de décomposition et de volatilisation des coquilles de noix s'accompagnent d'une combustion exothermique. Sous des conditions inertes, la forme du profil de flux de chaleur est similaire, mais la magnitude est presque de deux ordres de grandeur inférieure [219]. Ceci suggère que les coquilles de noix pyrolysées contiennent encore de l'oxygène, qui oxyde le carbone intramoléculairement, entraînant l'apparition de petits pics exothermiques chevauchants.

La figure III-2-C met en évidence une perte de masse du biochar dans l'atmosphère oxydative, se déroulant en deux phases bien définies. La première phase, caractérisée par une perte de masse lente de 15,4 %, est clairement perceptible jusqu'à 200 °C, attribuable à la libération d'eau. Au-delà de cette température, une seconde phase significative se manifeste, marquée par la combustion pratiquement totale du contenu en carbone, générant du CO₂. En revanche, dans le cas de l'atmosphère de N₂ (figure III-2-D), le biochar est généralement stable dans toute la plage de température, avec une perte de poids d'environ 10,40 %. Cette faible perte de poids peut résulter de l'effet oxydatif de la teneur en oxygène résiduel (~ 10 ppm) dans le gaz azote et/ou de l'oxydation intramoléculaire par des fractions contenant de l'oxygène dans l'échantillon. Sur la base de ces résultats, il est possible de conclure que les coquilles de noix brutes peuvent être entièrement pyrolysées à 600 °C.

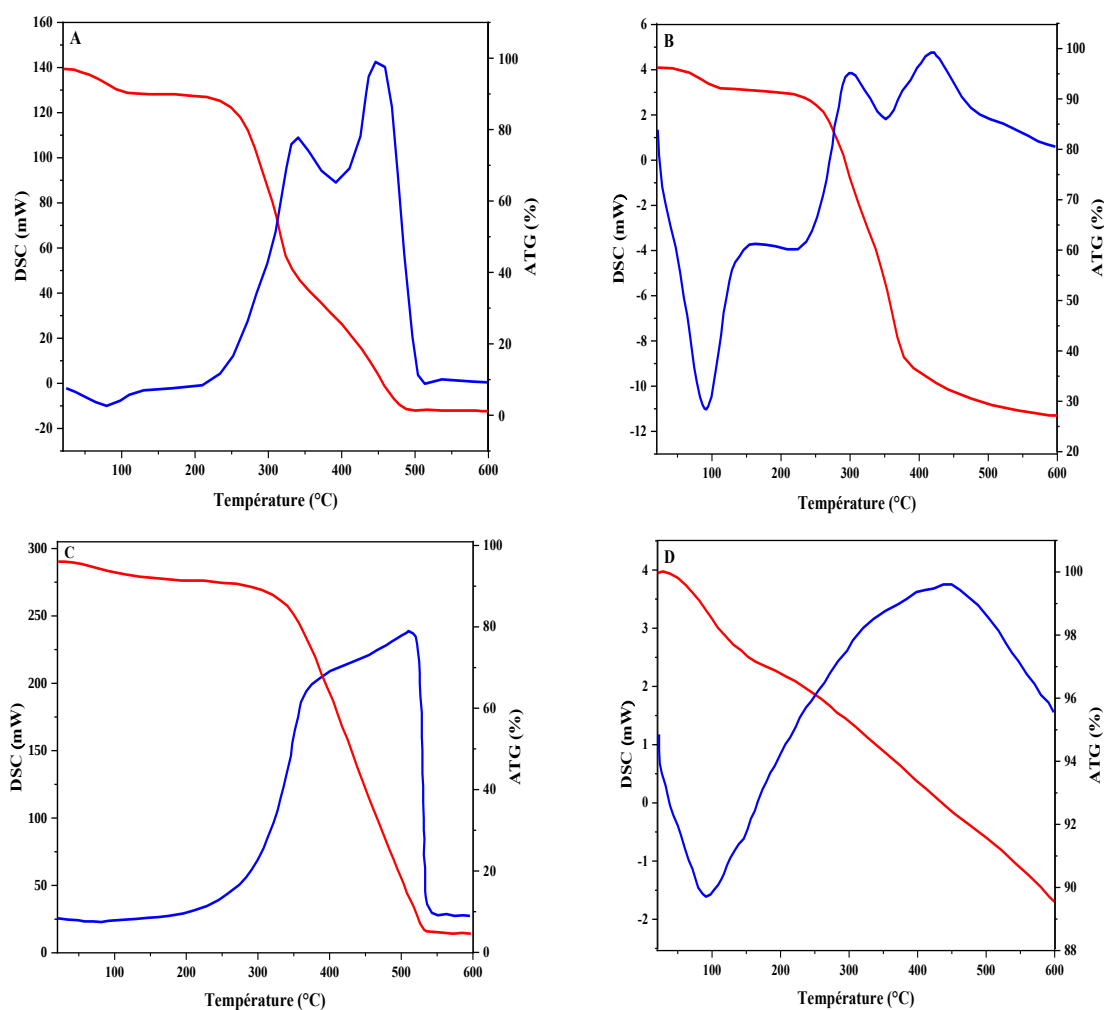


Figure III-2 : Courbes TG-DSC de la poudre de coquilles de noix (A - oxydative, B - inerte) et de son biochar (C - oxydative, D - inerte).

IV. Détermination du pH au point de charge Zéro

La détermination du pH au point de charge zéro (pH_{pzc}) est essentielle pour la compréhension des mécanismes d'adsorption à la surface de nos matériaux. Cette mesure permet de déterminer la charge résiduelle de la surface de l'échantillon, ce qui permet à son tour d'identifier les interactions électrostatiques qui se produisent à l'interface solide-liquide [220]. La figure III-3 présente les valeurs du pH_{pzc} obtenues pour la surface de la biomasse de coquilles de noix et de leur biochar. En général, ces valeurs sont neutres et se situent respectivement autour de 7,0 et 7,5. La pyrolyse a pour effet de réduire l'acidité du produit par élimination des hétéroatomes (O, H), ce qui peut expliquer l'augmentation du pH-zéro observée pour le biochar [221]. Les valeurs du pH_{pzc} indiquent que la charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à ces valeurs, et négative pour les solutions de pH supérieur [222].

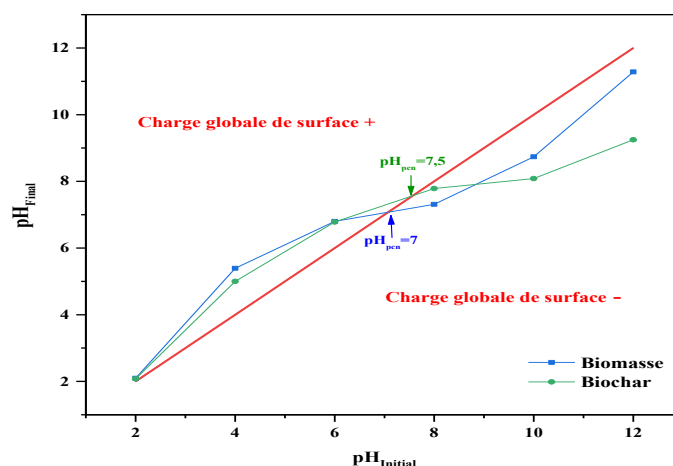


Figure III-3 : Courbes de point de charge zéro de la biomasse de coquilles de noix et de son biochar.

V. Titrage de Boehm

Les groupes oxygénés présents à la surface de biomasse de coquilles de noix et de leur biochar sont des groupements fonctionnels de surface acides, tels que des groupements carboxyliques, lactoniques, phénoliques et basiques, qui ont été étudiés à l'aide de la titration de Boehm. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau III-3, qui fournit des informations sur l'acidité et l'alcalinité totale de nos échantillons. Comme indiqué dans le tableau, la basicité des deux échantillons était inférieure à 0,28 meq/g. Cependant, la quantité de groupes acides était légèrement supérieure à celle des groupes basiques pour les deux échantillons, ce qui peut être attribué à leur origine. En effet, le biochar produit à partir des coquilles de noix présentait une quantité des groupements acides plus élevée que celle de la biomasse. Cette augmentation est probablement due aux traitements chimiques subis par les coquilles de noix, tels que l'acide phosphorique et la pyrolyse. La présence significative de ces groupes carboxyliques, lactoniques et phénoliques entraîne une concentration élevée de groupements oxygénés, ce qui pourrait potentiellement augmenter la capacité d'adsorption et le taux de conversion des micropolluants présents dans l'environnement [220][223].

Tableau III-3 : Résultats de l'analyse Boehm des coquilles de noix et de leur biochar.

Échantillon	Groupement (meq/g)				
	Carboxyliques	Lactoniques	Phénoliques	Acides totaux	Basiques totaux
Biomasse	0,52	0,42	0,31	1,25	0,27
Biochar	0,47	0,57	0,35	1,39	0,22

VI. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier

Pour déterminer la présence de différents groupes fonctionnels dans la biomasse de coquille de noix et son biochar, une spectroscopie FT-IR a été réalisée sur les échantillons. Le spectre FTIR a été mesuré dans la plage de 4000-400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} , comme indiqué dans la Figure III-4. Les principaux composants de la biomasse de coquille de noix sont l'hémicellulose, la cellulose et la lignine. Contrairement à la cellulose, la lignine possède une double liaison carbone-carbone oléfinique ($-\text{C}=\text{C}-$) dans les chaînes latérales et dans les cycles aromatiques [224].

Pour la coquille de noix, le spectre FTIR enregistre des indications de divers groupes fonctionnels en surface. On observe des pics intenses à 3334 cm^{-1} correspondant à la vibration d'étirement $\nu\text{O-H}$ (par exemple, des alcools, des phénols et des acides carboxyliques) ; les vibrations d'étirement $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ et $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ (2925 cm^{-1}) ainsi que les vibrations d'étirement $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ et $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ (2850 cm^{-1}) des groupes méthylène et méthyle dans la structure de la lignine ; la vibration d'étirement $\nu\text{C}=\text{O}$ à 1730 cm^{-1} ; la vibration d'étirement $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ à 1600 cm^{-1} ; la vibration d'étirement $\nu\text{C-O}$ (carboxylique et phénolique) et la vibration d'étirement $\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$ (ester) à 1230 cm^{-1} ; et la vibration d'étirement $\nu\text{C-O}$ des groupes primaires $-\text{OH}$ à 1029 cm^{-1} . Enfin, la bande attribuée aux vibrations de flexion hors-plan des groupes $-\text{OH}$ est située à 666 cm^{-1} [225].

Le spectre FTIR du biochar préparé à partir de coquille de noix est également présenté dans la Figure III-4. Après le processus de pyrolyse appliqué à une température de 600 °C pendant 2 heures sur la biomasse de coquille de noix, toutes les bandes d'absorbance correspondantes aux groupements oxygénés ont été supprimées ou fortement réduites. Cette diminution est attribuée à la déshydratation/déshydroxylation des matières premières, entraînant la formation d'eau et la libération de matières volatiles légères. L'analyse du spectre de biochar indique que les vibrations d'étirement liées aux alcanes (2925 cm^{-1} et 2850 cm^{-1}) ainsi que les vibrations de déformation $\gamma\text{C-H}$ hors-plan des liaisons C-H attachées aux atomes de pilier des structures $\text{C}=\text{C}$ à 850 cm^{-1} deviennent prédominantes pendant le processus de chauffage. De plus, les vibrations de déformation $\gamma\text{C-H}$ et $\gamma\text{C-C}$ des structures aromatiques di- et trisubstituées ressortent du fond dans la région 1500-500 cm^{-1} . Ces observations sont en accord avec les résultats signalés dans plusieurs études antérieures, qui ont également constaté une augmentation de la teneur en composés aromatiques lors de la pyrolyse de la biomasse [226][213].

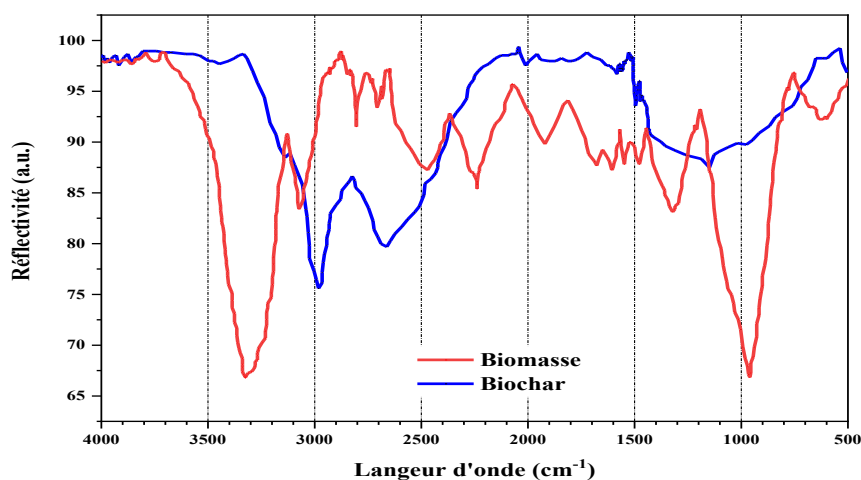


Figure III-4 : Identification des groupes fonctionnels de surface par spectres FTIR de coquille de noix brut et de leur biochar.

VII. Analyse de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour déterminer la structure cristalline éventuelle de la coque de noix brute et de son biochar, comme indiqué dans la figure III-5. Dans le cas de la coque de noix brute, deux pics ont été détectés à un angle 2θ d'environ 18° et 22° attribués à une région cristalline de cellulose [227]. Pour le biochar, deux pics sont observés également à un angle 2θ d'environ 23° et 43° , correspondant aux plans cristallins (002) et (100) du carbone graphitique [129][213]. Dans ce même cas, le pic de diffraction (002) situé autour de $22\text{-}26^\circ$ (2θ) représentait l'espacement entre les couches et l'épaisseur de la structure microcristalline aromatique. Le pic de diffraction (100) à $42\text{-}45^\circ$ (2θ) a démontré que la structure microcristalline est passée du désordre à l'ordre lors de la pyrolyse à haute température.

Le pic de dispersion n'a pas été détecté dans les motifs de DRX, ce qui démontre que la chaîne aliphatique dans le BC a été complètement fractionnée. Les paramètres de la structure du réseau tels que d_{002} (espacement inter-couches), L_c (hauteur du cristallite) et L_a (diamètre du cristallite) ont été présentés dans le tableau III-4. La valeur de d_{002} était de 4,02, révélant que l'espacement inter-couches de la cristallite a diminué et que l'arrangement du réseau était plus ordonné dans les biochars soumis à une pyrolyse à haute température. Les valeurs de L_c et L_a étaient respectivement de 0,07 et 0,144 nm. Cela pourrait s'expliquer par l'augmentation de la taille de la cristallite, ce qui a entraîné la promotion de structures de carbone de type graphite dans le biochar. Au cours du processus de pyrolyse, la cristallinité de la coque de noix diminue tandis que ses caractéristiques amorphes augmentent.

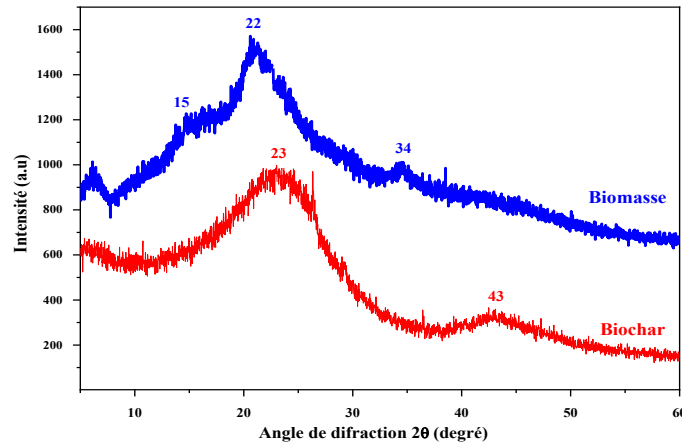


Figure III-5 : Caractérisation par diffraction des rayons X de la biomasse et de son biochar.

Tableau III-4 : Paramètres microcristallins de la diffraction des rayons X de la biomasse et de son biochar.

Échantillon	$2\theta_{002}(^{\circ})$	$D_{002}(\text{nm})$	$L_c(\text{nm})$	$L_a(\text{nm})$	$2\theta_{001}(^{\circ})$	$B_{100}(^{\circ})$
Biomasse	21,4	4,02	0,07	0,144	35,2	-
Biochar	23,3	3,7	0,09	0,19	43,4	8,5

VIII. Analyse morphologique par MEB

L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée pour examiner la topographie et la morphologie des échantillons de biomasse de coquilles de noix et de leur biochar correspondant, obtenu à une température de 600 °C. Les résultats peuvent être observés dans la Figure III-6. La surface de la biomasse de coquilles de noix, représentée dans la Figure III-6-A, présente une structure fusionnée sans pores visibles aux résolutions de 10 et 100 μm . En revanche, la Figure III-6-B, constituée de micrographes de la morphologie du biochar, révèle une plus grande porosité en surface et la présence de vides par rapport à la matière première. Une comparaison des surfaces observées au MEB de la biomasse de coquilles de noix et de son biochar révèle une morphologie plus complexe, attribuable à l'agrégation et à l'altération des composés minéraux. Les effets de la décomposition et de la volatilisation des matières premières sont également visibles, avec l'apparition de pores de différentes tailles (de 1 147 à 1 825 μm) dans le BC, comme indiqué dans la Figure III-6-B, à une résolution de 10 μm . Ces observations confirment que le biochar présente une surface plus étendue que la biomasse de coquilles de noix brute, résultant de l'amélioration de sa structure poreuse due à la perte de matière volatile lors du processus thermique [228].

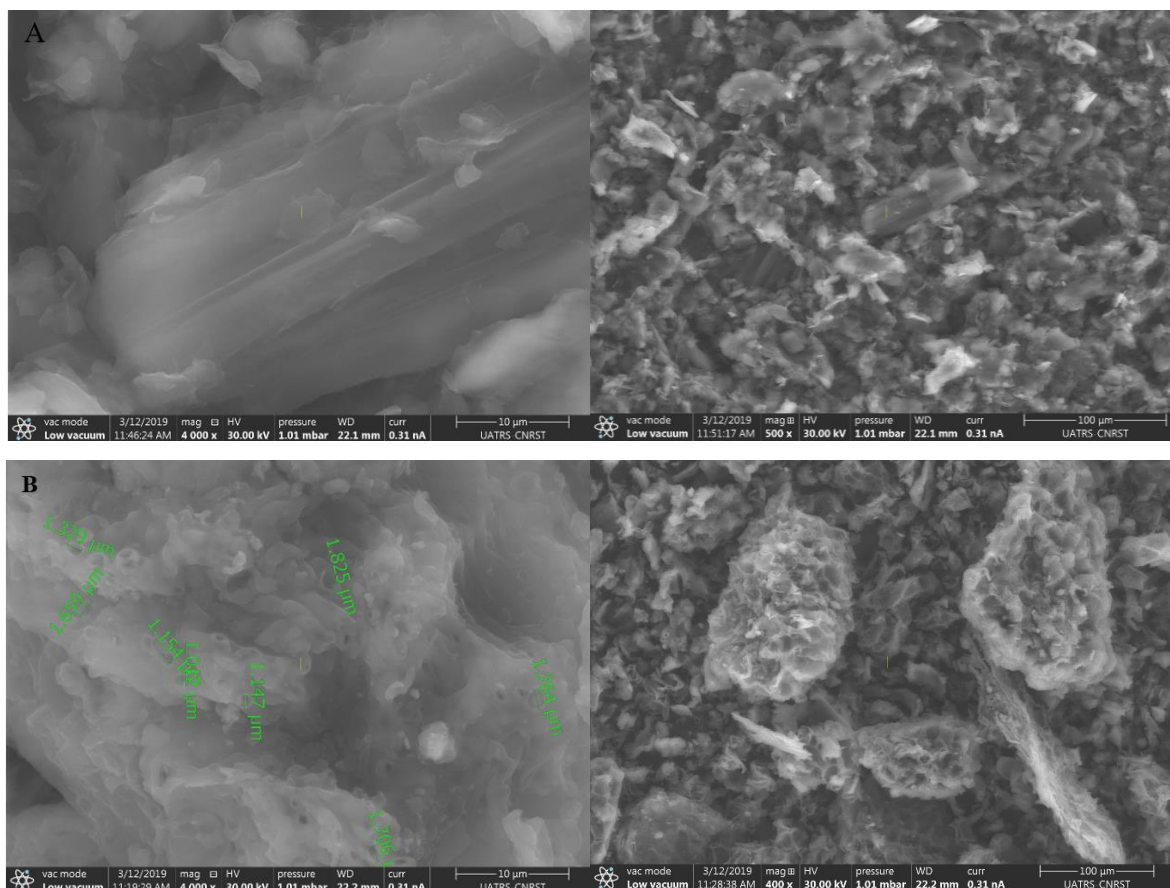


Figure III-6 : Images MEB de la coquille de noix : Biomasse (A) et Biochar (B) à une résolution de 10 et 100 µm.

IX. Détermination des indices de l'iode et du bleu de méthylène

Les indices d'iode et de bleu de méthylène sont souvent utilisés pour évaluer la qualité et la porosité de la surface du biochar préparé. Dans le cas de la biomasse de coquilles de noix et de son biochar, les résultats sont regroupés dans le tableau III-5 qui montre une augmentation significative de ces deux indices pour le biochar par rapport à la biomasse de départ.

L'indice d'iode de la biomasse de coquilles de noix est de 253,81 mg/g, tandis que celui de son biochar est de 571,072 mg/g. De même, l'indice de bleu de méthylène de la biomasse de coquilles de noix est de 99,2 mg/g, tandis que celui de son biochar est de 321,1 mg/g. Cette augmentation des deux indices peut être attribuée à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption sur la surface du biochar par rapport à la biomasse de départ, qui est associée à une augmentation de la surface spécifique et à une augmentation des groupes fonctionnels oxygénés et carbonyles [229]. Ces résultats indiquent que le biochar est plus efficace pour adsorber les cations métalliques et les molécules organiques que la biomasse de départ. Ils suggèrent également que l'activation chimique et la carbonisation de la biomasse de départ ont entraîné

un élargissement et un développement significatifs de méso/micropores dans le biochar résultant [230].

En utilisant ces indices, la surface spécifique et le volume poreux total de la biomasse et de son biochar peuvent être calculés. La surface spécifique de biomasse est d'environ 18,544 m²/g et le volume poreux total est de 61,82 cm³/g, tandis que celle du biochar est d'environ 82,914 m²/g et le volume poreux total est de 168,78 cm³/g. Cette porosité obtenue est acceptable pour la catalyse de la réactivité des cations de métaux lourds et de la rhodamine B. Il convient de noter que les résultats peuvent varier en fonction des conditions de préparation de nos électrodes et des techniques d'analyse utilisées.

Tableau III-5 : Résultats des indices d'iode et de BM pour les coquilles de noix et leur biochar.

Échantillon	Indice de l'iode (mg/g)	Indice de BM (mg/g)	Volume poreux total (cm³/g)	S_{BM} (m²/g)
Biomasse	253,81	61,82	75,56	18,546
Biochar	571,072	276,38	168,78	82,914

Conclusion

En résumé, les résultats obtenus indiquent que les coquilles de noix sont un excellent choix pour la production de biochar de bonne qualité en raison de leur faible teneur en humidité et en cendres, ainsi que de leur forte teneur en matières volatiles, notamment en lignine. La pyrolyse a permis de réduire la teneur en humidité et en matière volatile réduite, ce qui a augmenté la teneur en carbone fixe du biochar. L'analyse élémentaire a également révélé une teneur en carbone supérieure dans le biochar par rapport à la biomasse de coquilles de noix, témoignant ainsi l'enrichissement en carbone lors de la pyrolyse. De plus, la présence de minéraux inorganiques tels que le calcium et le potassium dans le biochar peut catalyser les réactions de pyrolyse.

L'analyse thermique (ATG-DSC) a permis de suivre les événements thermiques qui se produisant lors du chauffage de l'échantillon, révélant la décomposition oxydative ou la pyrolyse des coquilles de noix, cela conduit à une diminution de la masse et à la libération de composés organiques volatils. Le biochar présente une stabilité supérieure, en particulier sous atmosphère inerte.

Le pH au point de charge zéro a été déterminé pour évaluer la charge de surface du matériau dans différentes solutions de pH. Le titrage de Boehm a confirmé la présence de groupes fonctionnels acides et basiques à la surface de la biomasse et du biochar. L'analyse FTIR a détecté la présence de groupes fonctionnels hydroxyle et d'autres groupes fonctionnels pouvant être utilisés comme positions libres et constituer les sites cibles.

La caractérisation par diffraction des rayons X a démontré que la structure microcristalline du biochar était plus ordonnée après la pyrolyse à haute température. L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé une plus grande porosité et une complexité morphologique accrue de la surface du biochar par rapport à la biomasse de coquilles de noix. De plus, les indices d'iode et de bleu de méthylène ont augmenté significativement pour le biochar, ce qui indique une plus grande surface spécifique.

Dans l'ensemble, ces caractérisations fournissent une meilleure compréhension des propriétés des résidus de biomasse de coquilles de noix et de leur biochar, et soulignent leur potentiel d'application dans les capteurs électrochimiques. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour explorer davantage ces propriétés de biochar à partir de biomasse de coquilles de noix.

Chapitre IV : Détection des ions de plomb à l'aide d'électrodes à pâte de carbone modifiée par un film de bismuth et du biochar de coquilles de noix

Introduction

Dans le présent chapitre, une approche simple a été adoptée en utilisant l'électrode à pâte de carbone modifiée avec un film de bismuth et du charbon actif de coque de noix (Bi-BC-EPC) afin de détecter de faibles quantités d'ions de plomb. Diverses techniques électrochimiques, telles que la voltammétrie cyclique (CV), la voltammétrie à onde carrée (SWV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ont été employées. Une analyse des variables expérimentales et instrumentales a été effectuée afin d'optimiser les paramètres électrochimiques. Malgré la présence d'interférences, l'électrode modifiée a démontré sa capacité à détecter la présence de plomb. Par conséquent, la possibilité d'utiliser cette électrode modifiée pour la détection du Pb^{2+} dans des échantillons réels d'eau potable sera examinée dans la continuité de cette étude.

I. Caractérisation électrochimique préliminaire

Une étude préliminaire a été réalisée pour comparer l'électrode à pâte de carbone modifiée avec du biochar de coquilles de noix (BC-EPC) à l'électrode de pâte de carbone non modifiée (EPC) afin de détecter des ions de plomb à une concentration de 1 mM dans une solution d'HCl 0,2 M, à un pH de 1,2. Différentes techniques électrochimiques, notamment la voltammétrie cyclique (VC), la voltammétrie à onde carrée (SWV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), ont été utilisées dans cette étude.

Lors des essais de voltammétrie cyclique, le potentiel a été balayé dans une plage de -1,0 V à 0,0 V par rapport à une électrode de référence (SCE), à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} . La figure IV-1 présente deux pics caractéristiques de la réactivité électrochimique du plomb. Un pic anodique attribué à l'oxydation du plomb à proximité du potentiel de -440,93 mV pour l'électrode à pâte de carbone et du potentiel de -426,65 mV pour BC-EPC. Le balayage cathodique montre la présence d'un pic correspondant à la réduction du plomb près de -623,34 mV pour EPC et du potentiel de -595,64 mV pour BC-EPC. La différence de potentiel ΔE du plomb est de 182,5 mV pour CPE et a diminué à 168,99 mV après l'incorporation de biochar dans la pâte de carbone. La présence de biochar a entraîné une amélioration significative de l'intensité de courant observée avec BC-EPC, en raison de l'augmentation de la surface électroactive de l'électrode. De plus, la valeur absolue du rapport entre les courants d'oxydation (I_{pa}) et de réduction (I_{pc}) diffère de 1, ce qui indique que le processus électrochimique est quasi-réversible [231]. Ce comportement peut s'expliquer par la présence de pores dans le réseau de biochar, qui agissent comme des supports pour faciliter la diffusion de l'analyte [232].

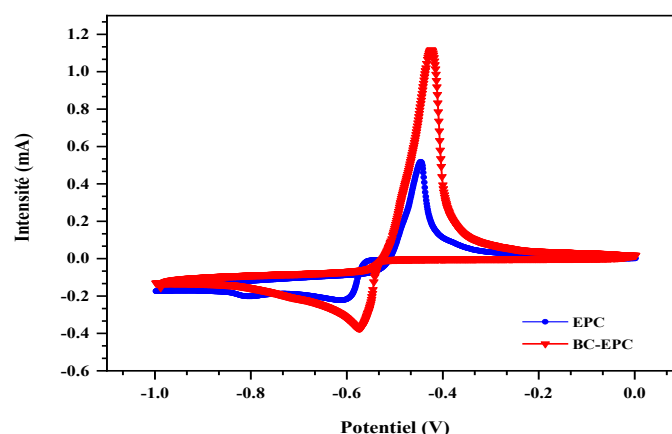


Figure IV-1 : Voltammogrammes VC obtenus de 1 mM de Pb^{2+} dans une solution de HCl sur l'EPC et l'BC-EPC.

Lors des essais de voltammétrie à onde carrée (SWV), un temps de contact de 5 secondes, un potentiel de dépôt de -0,8 V et une amplitude de 5 mV ont été utilisés. Les résultats présentés dans la figure IV-2 démontrent une sensibilité nettement supérieure pour le BC-EPC par rapport à l'EPC nue, avec des courants respectifs atteignant 2502,91 μA et 1091,26 μA . Cette amélioration de sensibilité est directement attribuée à la structure poreuse de l'électrode BC-EPC, qui favorise une interaction plus efficace avec les ions de plomb présents dans la solution d'essai. Ces résultats peuvent s'expliquer par les phénomènes d'adsorption et/ou de complexation qui se produisent à la surface de l'électrode. La structure poreuse de l'électrode BC-EPC offre une surface spécifique plus importante, facilitant ainsi une adsorption et une réaction accrues des ions de plomb [233]. En conséquence, une plus grande quantité d'ions de plomb est capturée et réagit à la surface de l'électrode, ce qui se conduit à une amélioration significative des performances de détection.

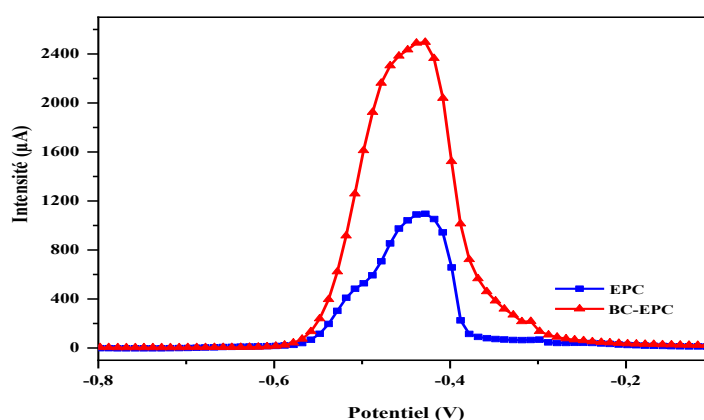


Figure IV-2 : Voltammogrammes SWV obtenus de 1 mM de Pb^{2+} dans une solution de HCl sur l'EPC et l'BC-EPC.

En outre, des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisés sur une plage de fréquences de 100 KHz à 100 mHz avec une perturbation sinusoïdale de 10 mV afin d'obtenir des informations précieuses sur la surface d'électrode modifiée en fonction des variations d'impédance (Figure IV-3). La partie en demi-cercle observée à des fréquences plus élevées correspond à la résistance de transfert des électrons, tandis que le segment linéaire observé à des fréquences plus basses est associé au processus limité par la diffusion [234]. Les valeurs de résistance de la solution (R_s), de résistance de transfert de charge (R_{ct}) et de capacité à double couche (C_{dl}) ont été obtenues en ajustant les données expérimentales d'impédances à l'aide du modèle équivalent de Randles. La validité de ce modèle a été confirmée par un coefficient χ^2 d'environ 10^{-3} [235]. Les résultats de cette estimation sont récapitulés dans le Tableau IV-1.

Lors de la modification de l'électrode EPC avec du biochar, une diminution significative de la résistance de transfert de charge R_{ct} a été observée, passant de 1229,28 à 311,45 $\Omega \text{ cm}^2$. En revanche, la capacité à double couche C_{dl} a connu une augmentation notable, passant de 2,40 à 7,28 $\mu\text{F cm}^{-2}$, suite à cette modification d'électrode avec le biochar. Ces résultats confirment que la présence de biochar améliore de manière significative la conductivité de l'électrode et facilite grandement le transfert d'électrons, ce qui est en cohérence avec les performances observées en VC et en SWV [236].

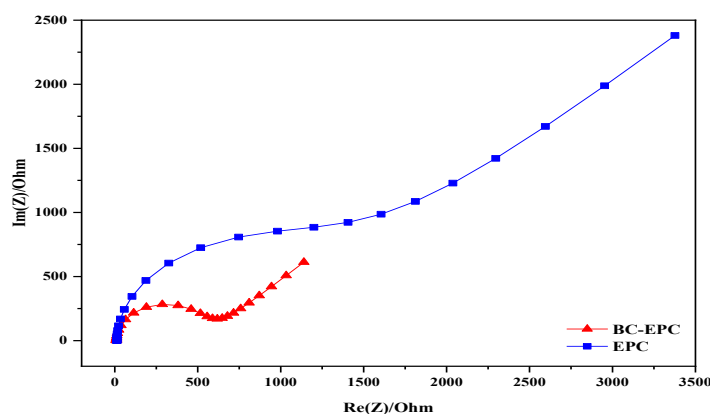


Figure IV-3 : Diagrammes de Nyquist obtenus de 1 mM de Pb^{2+} dans une solution de HCl sur l'EPC et l'BC-EPC.

Tableau IV-1 : Résultats estimés à partir de données expérimentales des impédances.

Électrode	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
EPC	12,62	1229,28	2,403
BC-EPC	12,67	311,45	7,279

Afin d'étudier le processus de détection à la surface de l'électrode modifiée, des voltammogrammes cycliques ont été réalisés sur l'électrode BC-EPC à différentes vitesses de balayage, allant de 5 à 200 mV s⁻¹, comme illustré dans la figure IV-4. On observe une augmentation du courant des pics d'oxydation et de réduction de plomb avec l'augmentation de la vitesse de balayage. De plus, avec l'augmentation de la vitesse de balayage, le potentiel de pic d'oxydation se déplace vers la direction positive, tandis que le potentiel de pic de réduction se déplace vers la direction négative. Par conséquent, la séparation pic à pic (ΔE) augmente légèrement. Ce résultat révèle que le processus électrochimique est quasi-réversible [237]. La figure IV-4-B met en évidence une relation linéaire entre le courant des pics d'oxydation et de réduction et la racine carrée de la vitesse de balayage. Les équations de régression linéaire ont été calculées comme suit : $I_{pa} = 0,1372 \sqrt{V} + 0,04199$ avec $R^2 = 0,997$ et $I_{pc} = -0,0607 \sqrt{V} + 0,00167$ avec $R^2 = 0,991$. Ces équations indiquent que la cinétique du processus global du plomb est principalement contrôlée par la diffusion, conformément à la relation de Sevcik-Randles [238].

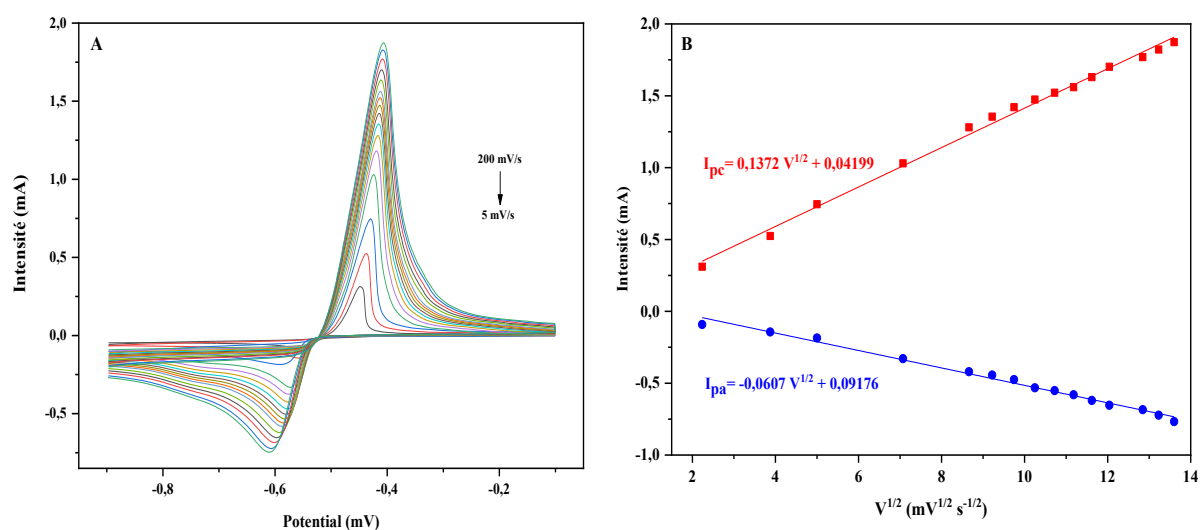


Figure IV-4 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'BC-EPC dans HCl en présence de 1 mM Pb²⁺ à différentes vitesses de balayage de 5 à 200 mV/s (A) ; et étude de l'effet de la variation de $\sqrt{v}$ sur I_p (B).

II. Optimisation des conditions expérimentales

Dans le cadre de l'optimisation de la réponse électrochimique pour la détection des ions de Pb²⁺ à la surface de l'électrode BC-EPC, une analyse des paramètres expérimentaux et instrumentaux pertinents a été effectuée. Parmi ces paramètres, nous avons minutieusement examiné les électrolytes de support, le pH de la solution, la concentration de la solution, le

pourcentage de masse de BC ajouté, l'amplitude, la durée de la marche, la durée de l'impulsion, le potentiel de dépôt, le temps d'accumulation, ainsi que l'effet de concentration du dépôt de bismuth, pour évaluer leur influence potentielle sur la réponse électrochimique recherchée. Les expériences ont été réalisées en utilisant une solution de Pb(II) de 1 mM par la technique SWV.

Premièrement, l'effet des électrolytes de support sur la réponse au Pb(II) sur l'électrode BC-EPC a été étudié en utilisant différents tampons à des concentrations de 0,1 M. Ces tampons comprenaient l'acide chlorhydrique (HCl ; pH 1,2), le tampon d'acétate (ABS ; pH 4,5), le tampon phosphate (PBS ; pH 7,0) et le tampon de Britton-Robinson (BRB ; pH 9,0) (figure IV-5). Les résultats ont montré que l'acide chlorhydrique présentait la sensibilité optimale aux ions de Pb^{2+} , avec la plus grande intensité de pic observée. Cet électrolyte présente une conductivité électrique élevée, favorisant ainsi le transport des ions métalliques et stabilisant leur forme oxydée à la surface de l'électrode modifiée en fournissant des électrons [239]. Cela se traduit par un signal analytique élevé. Par conséquent, l'acide chlorhydrique (HCl) a été choisi comme milieu électrolytique pour les expériences ultérieures.

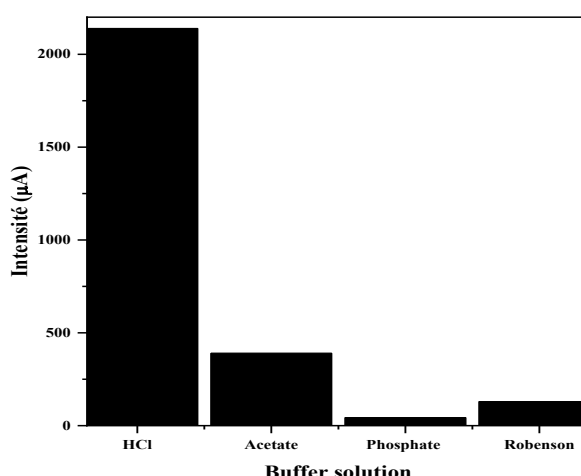


Figure IV-5 : Effet de solution tampon sur la détection de 1 mM du Pb^{2+} .

Ainsi, l'effet du pH a été étudié dans un milieu électrolytique d'HCl avec une plage de pH allant de 1,0 à 7,0, comme présenté dans la figure IV-6-A. Les résultats démontrent que le signal électrique en milieu acide était supérieur à celui en milieu neutre. Le signal de réponse maximal de la substance cible a été obtenu à pH 2,0. À des valeurs de pH plus basses, les réponses inférieures du courant de pic anodique peuvent être attribuées à la compétition avec les ions H^+ [240]. Cependant, lorsque le pH de la solution électrolytique était supérieur à 2,0, la diminution abrupte du courant de pic de stripping pouvait être attribuée à l'hydrolyse des ions Pb^{2+} pour former des complexes d'hydroxyde métallique, ce qui entraînait une réduction significative de

la quantité d'ions métalliques en phase solution [241]. Par conséquent, toutes les expériences ultérieures ont été réalisées dans une solution électrolytique HCl avec une valeur de pH de 2,0. Ensuite, la concentration d'HCl a été évaluée dans la plage de 0,015 à 0,2 mol L⁻¹, où une dépendance du courant a été observée (Figure IV-6-B). Cependant, au-dessus de la concentration de 0,2 mol L⁻¹, le courant connaît une diminution abrupte, probablement en raison de la formation des composés de plomb insolubles sur la surface de l'électrode [242]. Par conséquent, afin de maintenir un équilibre entre la solubilité des ions Pb²⁺ et la conductivité de l'électrolyte, une concentration optimale de 0,2 mol L⁻¹ d'HCl a été choisie.

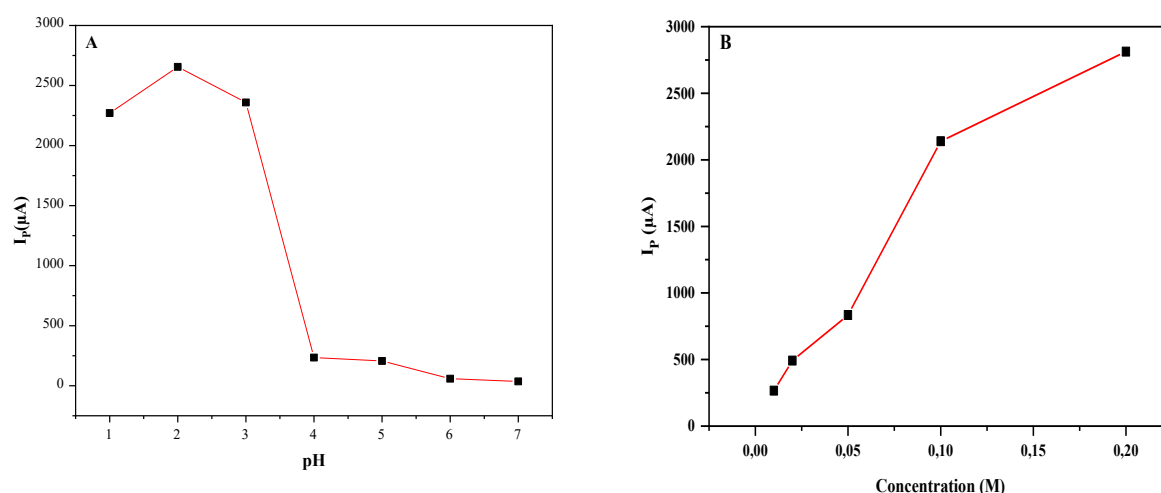


Figure IV-6 : Effet du pH (A) et de la concentration d'électrolyte (B) sur la détection de 1 mM du Pb²⁺.

Les autres paramètres instrumentaux, tels que l'amplitude, la durée de la marche et la fréquence d'impulsion, ont également été optimisés (Figure IV-7) afin d'obtenir les meilleures performances de détection. Une observation révèle une variation linéaire de l'intensité du courant de plomb anodique en fonction de l'amplitude de l'impulsion (figure IV-7-A). Cela souligne l'importance de l'amplitude dans l'amplification du signal électrochimique. Il convient toutefois de noter que pour des amplitudes inférieures à 100 mV, la variation du signal devient négligeable.

En ce qui concerne la durée de la marche (Figure IV-7-B), il a été constaté qu'une durée plus longue entraînait une plus grande variation du signal électrique. Cependant, au-delà d'une certaine durée (environ 35 ms dans cette étude), l'augmentation de la variation du signal devient moins significative. Ainsi, il est important de trouver un équilibre entre une durée de marche suffisamment longue pour permettre une meilleure résolution des pics et une durée qui ne génère pas de bruit de fond excessif.

Par ailleurs, la fréquence d'impulsion a également été prise en compte (Figure IV-7-C). On a constaté qu'une fréquence d'impulsion plus élevée entraîne une diminution du signal électrochimique. Pour cette raison, il est crucial de choisir une fréquence d'impulsion appropriée afin d'obtenir des mesures précises sans compromettre la sensibilité de détection. Ainsi, une amplitude de 100 mV, une durée de la marche de 25 ms et une fréquence de 15 Hz ont été choisies comme valeurs optimisées. Ces valeurs ont été sélectionnées en fonction de l'intensité du pic, du bruit de fond et de la résolution du signal.

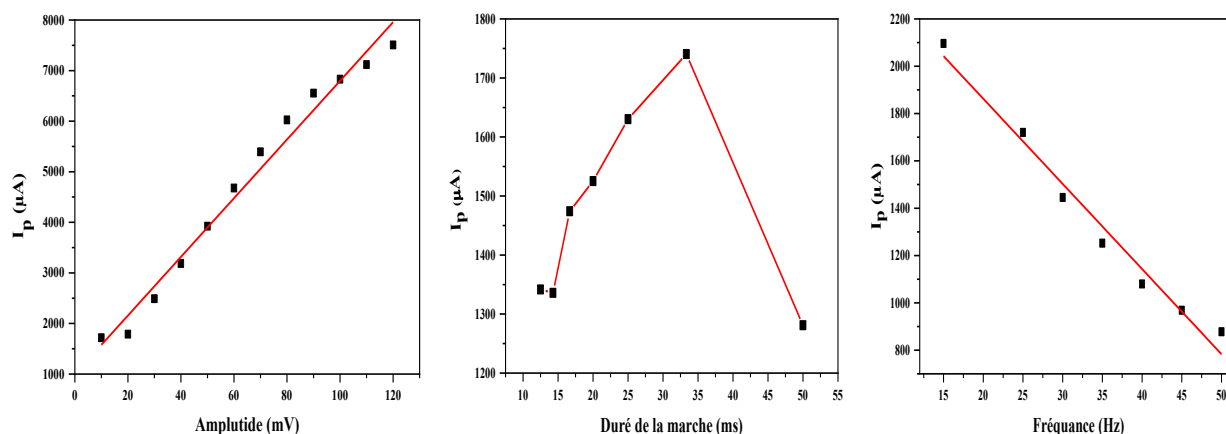


Figure IV-7 : Effet de l'amplitude (A), durée de la marche (B) et fréquence (C) sur la détection de 1 mM du Pb^{2+} .

L'étude visant aussi à optimiser la teneur en biochar dans la pâte de carbone s'est déroulée sur une plage de 5 à 50% de biochar. Les résultats présentés dans la figure IV-8 indiquent une corrélation directe entre la quantité de biochar ajoutée et l'intensité du courant, jusqu'à atteindre un rapport BC/PC de 10% en poids. Au-delà de ce seuil, une diminution significative de l'intensité du courant est observée, ce qui suggère une baisse de la conductivité de la surface de l'électrode de travail [243].

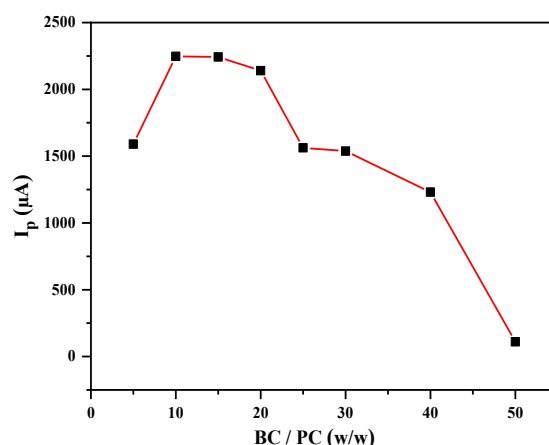


Figure IV-8 : Effet de pourcentage massique en biochar sur la détection de 1 mM du Pb^{2+} .

Un autre paramètre crucial est le potentiel de déposition, qui a été étudié dans une plage potentiel allant de -0,6 V à -1,2 V (Figure IV-9-A). Lorsque le potentiel de dépôt est réduit, les courants de pic de stripping pour Pb(II) augmentent jusqu'à atteindre leur maximum au potentiel de -1,0 V, puis diminuent progressivement. Cette observation est probablement attribuable à la génération compétitive de H₂ [244]. Par conséquent, nous avons choisi -1,0 V comme potentiel de dépôt optimal pour les expériences ultérieures.

Dernièrement, l'effet du temps d'accumulation a été étudié dans une plage de 10 s à 120 s. En se référant à la figure IV-9-B, la densité de courant augmente de manière continue avec le temps jusqu'à atteindre un maximum à 60 secondes. Cela indique une accumulation rapide de Pb(II) à la surface de l'BC-EPC puisque les sites d'adsorption sont facilement accessibles. Au-delà de ce point, les valeurs de densité de courant se stabilisent. Cette stabilité peut être attribuée à la saturation de la surface de l'électrode de travail par l'analyte [245]. Ainsi, un temps optimal d'accumulation de 60 s a été déterminé.

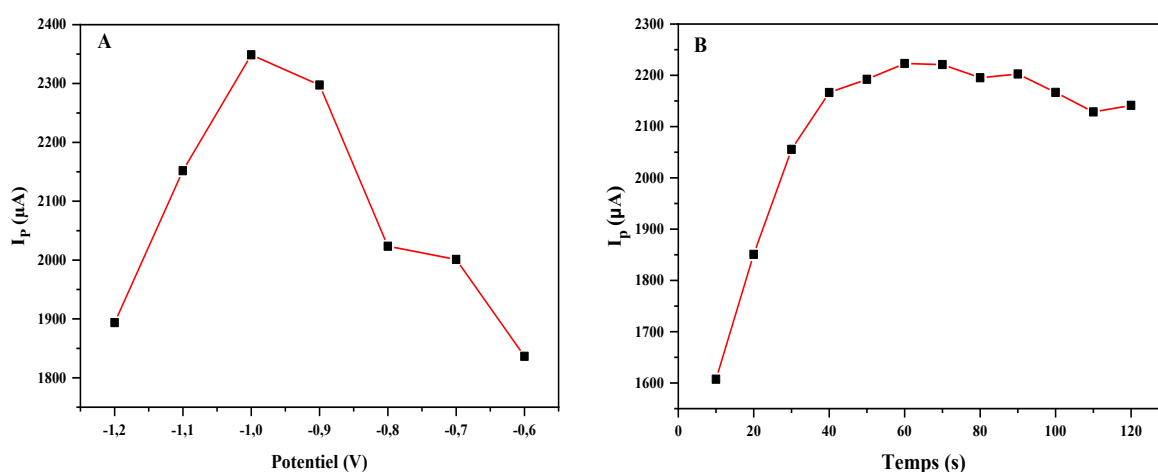


Figure IV-9 : Effet du potentiel de déposition (A) et du temps d'accumulation (B) sur la détection de 1 mM du Pb²⁺.

La formation d'un film homogène de bismuth est réalisée par électrodéposition de Bi (III) sur la surface de l'électrode BC-EPC. Afin de déterminer la concentration optimale du bismuth pour la détermination de 10⁻⁶ M de Pb²⁺, nous avons fait varier la concentration du bismuth entre 0,25 et 1,0 mg L⁻¹. Cette étude a été réalisée en maintenant le temps de déposition du film à 120 s et le potentiel de déposition à -1.0 V [246]. Comme illustré dans la figure IV-10, les résultats obtenus montrent une variation proportionnelle de courant d'oxydation du plomb avec la concentration du bismuth. En effet, cette augmentation du courant est attribuée à la formation du bismuth métallique sur la surface de l'électrode BC-EPC, favorisant ainsi la réduction facile des ions du Pb²⁺ pour former des alliages de BiPb, comme cela a été rapporté dans la littérature

[247]. Cependant, au-delà d'une concentration de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bi^{3+} , l'intensité du courant du Pb^{2+} diminue. Cette diminution peut être expliquée par la formation d'un film épais de bismuth sur la surface de l'électrode, ce qui entrave la réduction des cations du Pb^{2+} . Par conséquent, une solution de bismuth à une concentration de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ a été utilisée pour la déposition de Bi^{3+} dans l'expérience suivante.

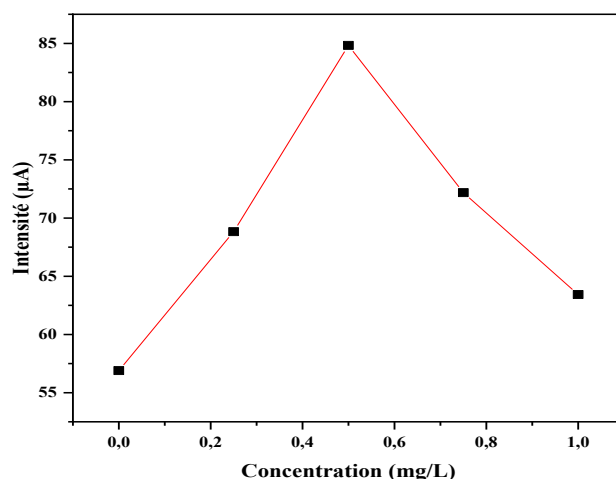


Figure IV-10 : Effet du bismuth sur la détection de 10^{-6} M du Pb^{2+} .

III. Courbe d'étalonnage et limite de détection

Afin de déterminer les caractéristiques analytiques de notre électrode, des courbes de calibration ont été réalisées en utilisant différentes concentrations des ions de Pb^{2+} variant de 2,5 à 1000 nmol/L, dans les conditions optimales précédemment décrites, l'électrolyte support utilisé était une solution d'HCl de concentration 0,2 M à pH 2,0. Les paramètres expérimentaux comprenaient une amplitude d'impulsion de 100 mV, une fréquence de 15 Hz, un pas de potentiel de 20 mV, un pourcentage massique de biochar de coquilles de noix de 10 %, une concentration de déposition de bismuth de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, un potentiel d'accumulation de -1,0 V/ECS et un temps d'accumulation de 60 s.

La figure IV-11 montre l'intensité du pic du Pb(II) en fonction de sa concentration à l'aide de l'électrode en pâte de carbone modifiée avec un film de bismuth et du biochar des coquilles de noix (Bi-BC-EPC). La relation entre le courant des ions de plomb et leur concentration est proportionnelle, dans deux plages de linéarité dans les intervalles de 1×10^{-7} M à $2,5 \times 10^{-9}$ M et de 1×10^{-5} M à $2,5 \times 10^{-7}$ M, selon les équations de régression suivantes :

$$I_{p1} = 0,0162 [\text{Pb}^{2+}] + 58,1791, \text{ avec un coefficient de régression linéaire de } R^2 = 0,986.$$

$I_{p2} = 0,1712 [Pb^{2+}] + 7,671$, avec un coefficient de régression linéaire de $R^2 = 0,965$.

La méthode de détection proposée est validée en utilisant la relation de l'écart type (σ), décrite en détail dans le chapitre II (équation 10), qui est calculée à partir des courbes d'étalonnage pour le blanc analytique à une concentration de 10^{-7} M. En appliquant cette relation, nous obtenons une limite de détection (LD) de $8,58 \times 10^{-10}$ M et une limite de quantification (LQ) de $2,86 \times 10^{-9}$ M. La méthode présente également une bonne reproductibilité, avec un coefficient de variation de 4,21 % ($n=3$). La limite de détection de cette électrode en pâte de carbone modifiée avec un film de bismuth et du biochar de coquille de noix est inférieure à celle de la plupart des électrodes répertoriées dans le tableau IV-2 de la littérature. En conséquence, la méthode proposée présente une sensibilité élevée tout en réduisant le temps d'analyse requis.

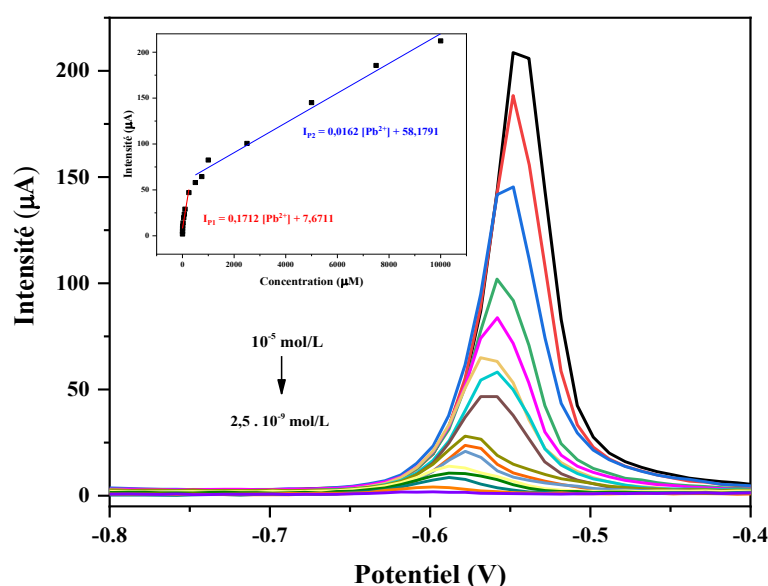


Figure IV-11 : Courbe d'étalonnage pour différentes concentrations de Pb^{2+} enregistrée sur l'Bi-BC-EPC dans les conditions optimisées.

Tableau IV-2 : Comparaison de différentes électrodes modifiées pour la détection de Pb^{2+} .

Matériaux	Méthode	Plages de linéarité (nM)	LD (nM)	Référence
Bi-CNT-électrode	SWASV	9,6 – 482,6	6,3	[248]
nBi-Biochar-EPC	DPAdSV	5,0 – 1000	1.41	[165]
HPT-Biochar/SPE	SWASV	2,41 – 579,16	0.096	[249]
pg- $C_3N_4^i$ /CoMn ₂ O ₄ /GCE	SWAS	200 – 4400	14	[R21]
SWCNTs/Biomasse/GCE	DPASV	100 – 1200	11	[250]
Bi/BC-EPC	SWV	2,5 – 100	0,85	Ce travail

IV. Études des interférences

Pour obtenir des déterminations plus précises du Pb^{2+} , il est nécessaire d'étudier les éventuelles interférences pouvant se produire dans des matrices complexes. Dans le cadre de l'analyse des interférences, une étude a été réalisée dans un milieu contenant à la fois les ions métalliques Pb(II) et des cations interférents, et la réponse électrochimique est présentée dans le tableau IV-3. Les espèces évaluées ont été considérées comme des agents d'interférence lorsque le signal électrochimique pour Pb^{2+} présentait une déviation supérieure à $\pm 5,0 \%$ [251]. Il a été observé que la présence des espèces Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} n'avait aucune interférence sur la réponse voltampérométrique du Pb^{2+} . Cependant, dans le cas du Hg^{2+} , la présence de ce cation peut modifier le courant d'oxydation du Pb^{2+} en raison de la formation d'un film de mercure à la surface de l'électrode. Ce film de mercure facilite la réduction du Pb^{2+} et entraîne donc une augmentation du courant d'oxydation du Pb(II) en raison de la formation d'un amalgame de Pb-Hg à la surface de l'électrode. Par ailleurs, une diminution significative des courants de pic du Pb^{2+} a été observée en présence de Cd^{2+} , ce qui indique que ces ions métalliques entrent en compétition avec Pb(II) pour les sites de liaison du biochar. Par conséquent, il est recommandé d'effectuer un prétraitement de la solution avant de procéder à l'analyse de Pb^{2+} ou de passer à la détection simultanée des ions de Pb(II) et Cd(II) .

Tableau IV-3 : Effet des ions interférents sur l'intensité de courant de 10^{-7} M du Pb^{2+} sur l'Bi-BC-EPC.

Interférence	Intensité (μA)	Recouvrement (%)
Sans	57,34	100
Zn^{2+}	55,13	96,15
Fe^{2+}	56,41	98,38
Mg^{2+}	54,89	95,73
Hg^{2+}	57,55	100,37
Cu^{2+}	54,95	95,83
Cd^{2+}	52,65	91,82

V. Application analytique

Une étude a été réalisée afin d'évaluer l'application de notre électrode Bi-BC-EPC pour la quantification des traces de Pb^{2+} dans des échantillons d'eau potable prélevés au robinet de notre laboratoire situé à l'école ENSAM à Rabat. Dans cette étude, la méthode des ajouts

standards a été adoptée pour contaminer artificiellement les échantillons avec des quantités connues de l'analyte [252]. Sous les conditions expérimentales optimales, les signaux de courant des échantillons dilués ont été comparés à ceux des échantillons témoins (solution analytique). La régression linéaire obtenue à partir de la Figure IV-12 a donné une limite de détection de $1,42 \times 10^{-9}$ M, selon l'équation suivante :

$$I_p = 0,476 [Pb^{2+}] + 1,891, \text{ avec une valeur de corrélation de } 0,997.$$

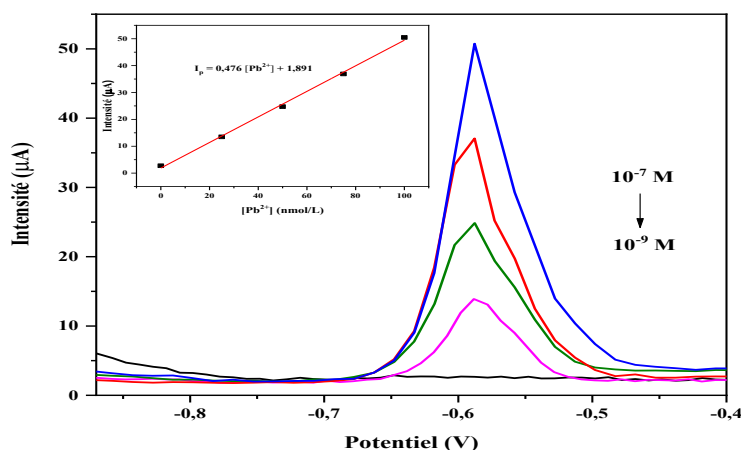


Figure IV-12 : Courbe de calibration du Pb(II) par l'Bi-BC-EPC dans l'eau de robinet enregistrées aux conditions optimales.

De plus, les résultats du taux de récupération et du coefficient de variation (RDS) sont résumés dans le Tableau IV-4, démontrant une bonne concordance avec un niveau de confiance de 95 %. Le taux de récupération varie entre 97,51 % et 102,10 %, tandis que le coefficient de variation se situe entre 0,84 % et 2,49 %. Ces valeurs indiquent que la détermination des ions de plomb à l'aide de l'électrode proposée dans les échantillons réels est possible sans effets significatifs de matrice environnante.

Tableau IV-4 : Résultats de recouvrement obtenus pour la détection du Pb^{2+} dans les échantillons d'eau du robinet par l'Bi-BC-EPC.

Échantillon	$[Pb^{2+}]$ ajoutée (nM)	$[Pb^{2+}]$ trouvée (nM)	Recouvrement (%)	RDS (%)
1	0	0	---	---
2	25	24,377	97,51	2,49
3	50	50,420	100,84	0,84
4	75	73,546	98,06	1,93
5	100	102,103	102,10	2,10

Conclusion

Dans cette étude, les ions de plomb sont quantifiés à l'aide d'une nouvelle électrode en pâte de carbone modifiée avec un film de bismuth et du biochar de coquilles de noix, en utilisant la voltampérométrie à onde carrée. Le choix de ce biochar s'est basé sur ses propriétés avantageuses, notamment ses propriétés électriques et sa surface active importante, qui ont été identifiées dans des études préliminaires. Ces caractéristiques ont permis d'économiser les coûts et de simplifier le processus.

La performance analytique de l'électrode modifiée s'est révélée prometteuse dans les conditions expérimentales optimisés pour la détermination de traces de plomb. Les résultats ont démontré une précision élevée et une grande sensibilité, avec une limite de détection de $8,58 \times 10^{-10}$ M.

Enfin, la méthodologie décrite dans cette étude a été mise en œuvre pour analyser des matrices plus complexes, telles que l'eau du robinet. Ces conclusions ouvrent de nouvelles possibilités d'application dans le domaine de l'analyse des métaux lourds.

**Chapitre V : Élaboration de l'électrode modifiée à
base de pâte de carbone à base du biochar de
coquille de noix et de la poly-tyrosine pour la
détection simultanée de cadmium, plomb, cuivre et
mercure**

Introduction

Dans cette étude, une approche novatrice est proposée pour le développement d'une électrode modifiée à base de pâte de carbone. Cette modification consiste à incorporer du biochar préparé à partir de coquilles de noix par pyrolyse, et à électrodéposer de la poly-tyrosine (p-Tyr) à la surface de l'électrode dopée au biochar (BC), visant la détermination simultanée des ions de cadmium (Cd), plomb (Pb), cuivre (Cu) et mercure (Hg) dans une solution aqueuse. Les effets synergiques de la coexistence du biochar et du film mince de p-Tyr ont été étudiés par des tests électrochimiques. La caractérisation électrochimique des électrodes non modifiée et modifiée a été réalisée à l'aide des méthodes de voltampérométrie cyclique (CV) et de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), tandis que les expériences de détection de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} ont été étudiées en utilisant la technique voltampérométrie d'impulsion linéaire (SWV). Les conditions expérimentales optimisées pour la plateforme p-Tyr-BC-CPE ont été évaluées. Ainsi, le produit de l'électrode modifiée a été évaluée pour sa sensibilité, sa sélectivité, sa stabilité et sa reproductibilité. La plateforme p-Tyr-BC-EPC obtenue a été testée pour la détermination des ions de cadmium, plomb, cuivre et mercure dans des échantillons d'eau et de sol.

I. Fabrication de l'électrode modifiée p-Tyr-BC-EPC

Le film de poly-tyrosine a été déposé électrochimiquement à la surface de BC-EPC en utilisant une voltammétrie cyclique à partir de 2,0 mM de monomère de L-tyrosine dissous dans 0,2 M PBS à pH 7,0 dans une cellule électrochimique sur la plage de potentiel explorée s'étendait de -0,6 V à 2,0 V avec une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} pour 20 cycles successifs [205]. À partir de la Figure V-1, le premier potentiel de pic d'oxydation du monomère de L-tyrosine a été observé à 1,01 V et le pic de réduction est apparu à -0,26 V. Lors du balayage continu, le pic anodique a diminué progressivement avec l'augmentation du nombre de cycles, indiquant que l'électropolymérisation de la tyrosine a réussi. Avec l'augmentation du temps de cyclage, le pic cathodique a montré une augmentation, ce qui suggère une croissance du film de poly-tyrosine à la surface de l'électrode modifiée. Après 20 cycles, un film bleu-blanc était visiblement formé à la surface de BC-EPC, confirmant ainsi l'électrodéposition de la poly-tyrosine.

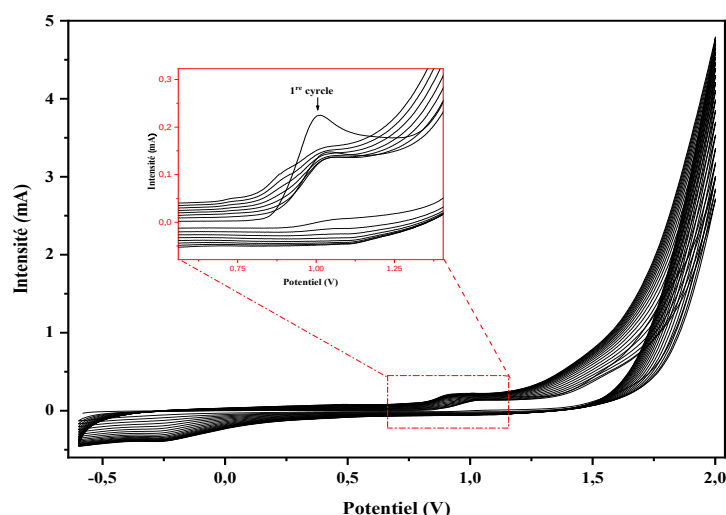


Figure V-1 : Courbes voltammétriques cycliques de la préparation p-Tyr-BC-EPC en PBS (0,2 M, pH 7) contenant 2,0 mM de tyrosine à $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ de 1 à 20 cycles.

II. Caractérisation électrochimique de p-Tyr-BC-EPC

Les propriétés électrochimiques des électrodes modifiées ont été étudiées par voltammétrie cyclique (VC) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en utilisant $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ comme sonde redox. La figure V-2 montre les réponses VC de l'électrode EPC non modifiée ainsi que des électrodes modifiées BM-EPC, BC-EPC, p-Tyr-EPC et p-Tyr-BC-EPC dans une solution électrolytique de 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ contenant 5,0 mM de KCl, avec une vitesse de balayage de potentiel de 100 mV.s^{-1} . L'électrode EPC non modifiée présente une réaction redox réversible avec un ΔE de 295 mV, suggérant un transfert d'électron lent à la surface du EPC.

Pour le BM-EPC, la différence de potentiel et le courant de pic ne montrent pas de différence significative entre cette réponse et celle de EPC. Ce résultat est dû à la faible conductivité des coquilles de noix. Suite à la modification avec du biochar pyrolysé, le transfert de charge a été amélioré, ce qui s'est traduit par un ΔE de 228 mV et une augmentation du courant à $0,064 \mu\text{A}$, probablement en raison de la présence des groupes fonctionnels hydroxyle et carboxylique à la surface du biochar, fournissant une grande surface active et une capacité d'adsorption élevée [253].

Le p-Tyr-EPC a présente une amélioration notable du comportement redox ainsi que des intensités de courant. La différence de potentiel ΔE observée est de 95 mV. Les pics redox d'intensité sont bien définis et leur intensité a augmenté à $0,233 \mu\text{A}$. Ces résultats indiquent que le film de poly-tyrosine sur la surface de l'électrode a été réalisé avec succès, ce qui favorise efficacement le transfert d'électrons à la sur la surface de l'électrode [204].

Le p-Tyr-BC-EPC a montré une séparation de pic rédox plus faible de 57 mV et une augmentation de courant à 0,556 μ A. Cela est dû à l'effet synergique entre le film de poly-tyrosine et le biochar en augmentant la surface électroactive et en améliorant les propriétés électriques de l'électrode. Il est important de noter que le p-Tyr-BC-EPC a des caractéristiques conductrices bien meilleures que le p-Tyr-EPC et le BC-EPC seuls. Cela indiquerait un effet synergique sérieux entre le film de poly-Tyrosine et l'additif biochar. Cependant, il est important de noter que la polarisation VC entre -0,5 V et +2,0 V peut causer un stress oxydatif pour les matériaux carbonés. Ainsi on ne peut pas exclure que le biochar pyrolysé a subi une oxydation également, et cela pourrait avoir contribué à l'électroactivité améliorée du p-Tyr-BC-EPC.

La surface électrochimiquement active (A) des électrodes a été estimée en utilisant les équations de Randles-Sevcik [254] :

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C \quad (\text{Éq. 13})$$

Les variables I_p , n , A , D , ν et C représentent respectivement le courant de pic, le nombre d'électrons échangés ($n = 1$), la surface électrochimique de l'électrode, le coefficient de diffusion ($7,60 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), la vitesse de balayage et la concentration de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Les surfaces électroactives pour EPC, BM-EPC, BC-EPC, p-Tyr-EPC et p-Tyr-BC-EPC étaient respectivement de 0,033, 0,060, 0,091, 0,33 et 0,75 mm^2 . Cela montre que le p-Tyr-BC-EPC ($A = 0,75 \text{ mm}^2$) avait une meilleure réactivité électrochimique et, en tant que tel, était fourni pour la détection simultanée de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} .

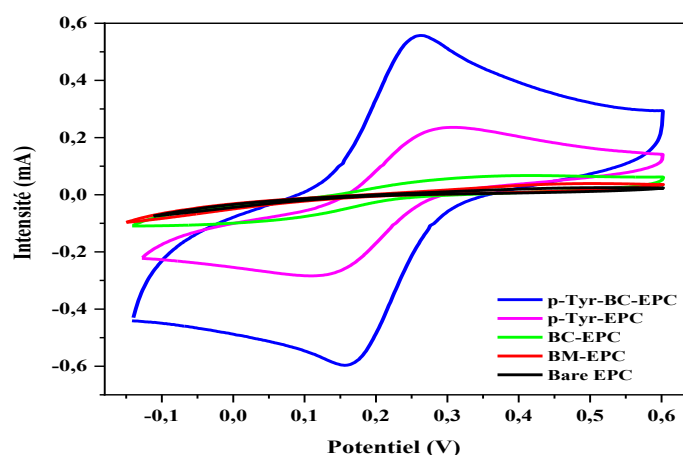


Figure V-2 : Voltammogrammes VC pour des électrodes nues, BM-EPC, BC-EPC, p-Tyr-EPC, p-Tyr-BC-EPC revêtues dans 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ contenant 0,5 mM KCl à $V = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est utilisée pour étudier les processus de transfert de charge à la surface de différentes électrodes enduites. Les réponses d'impédance des électrodes non modifiée et modifiées, mesurées à un potentiel de polarisation de 0,35 V (potentiel de circuit ouvert) et à une plage de fréquences de 0,1 à 105 Hz, ont été enregistrées. Les diagrammes de Nyquist pour les électrodes EPC, BM-EPC, BC-EPC, p-Tyr-EPC et p-Tyr-BC-EPC dans 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ contenant 0,5 mM de KCl sont représentés dans la figure V-3. Les diagrammes d'impédance obtenus sont composés d'une partie de cercle à haute fréquence, caractérisée par la connexion en parallèle de la résistance de transfert de charge et de la capacité double couche, tandis que la partie linéaire à basse fréquence est liée au processus de diffusion de Warburg [255]. Les données des diagrammes de Nyquist ont été ajustées par le circuit équivalent standard de Randle, ayant un coefficient de chi-carré de 10^{-3} .

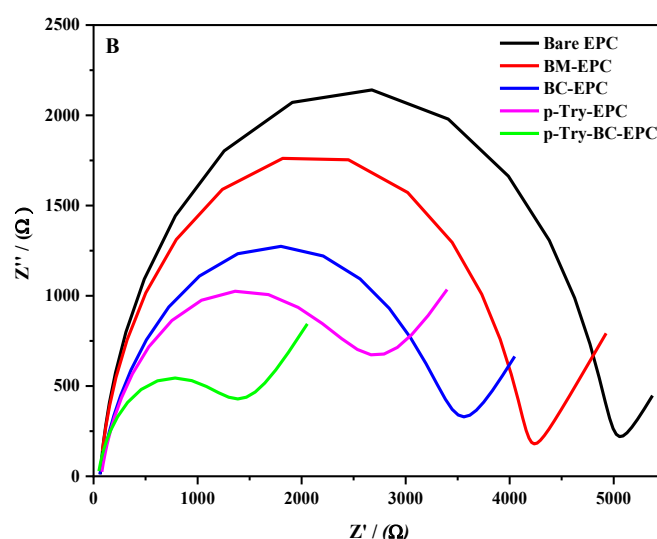


Figure V-3 : Voltammogrammes SIE pour des électrodes nues, BM-EPC, BC-EPC, p-Tyr-EPC, p-Tyr-BC-EPC revêtues dans 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ contenant 0,5 mM KCl.

Les principaux paramètres du circuit équivalent standard de Randle affectés par différents revêtements sont la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacitance de double couche (C_{dl}). Les valeurs de R_{ct} des électrodes revêtues de EPC nu et de BM-EPC, BC-EPC, p-Tyr-EPC et p-Tyr-BC-EPC sont indiquées dans le tableau V-1. La valeur de R_{ct} de l'électrode de EPC nu a été obtenue à $613,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$, alors que les valeurs de R_{ct} des électrodes de BM-EPC et de BC-EPC étaient plus basses, à $511,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $417,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivement. La baisse de la résistance de transfert de charge des électrodes modifiées est très probablement le résultat de l'augmentation de la surface effective et de la présence de groupes fonctionnels de surface actifs dans la couche de biomasse. Une diminution beaucoup plus significative de R_{ct} a été obtenue pour les électrodes modifiées par poly-tyrosine : $309 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour p-Tyr-EPC et $158,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$

pour p-Tyr-BC-EPC. Cela indique une diminution de 50 % dans le cas de p-Tyr-EPC par rapport à EPC nu et une diminution de 62 % dans le cas de p-Tyr-BC-EPC par rapport aux électrodes de BC-EPC. La diminution de R_{ct} est liée à la présence de p-Tyr-biochar qui pourrait accélérer efficacement le transfert d'électrons, ce qui est cohérent avec les observations de la polarisation VC. Les valeurs de la capacitance de double couche caractérisent les propriétés interfaciales des électrodes. Il n'y a eu qu'une légère différence obtenue entre C_{dl} de EPC nu et d'électrodes de BM-EPC, à $4,9 \mu F.cm^{-2}$ et $5,3 \mu F.cm^{-2}$ respectivement, en raison de la condition de surface similaire (tableau V-1). L'électrode de EPC modifiée par BC a une C_{dl} accrue ($19,1 \mu F.cm^{-2}$), ce qui indique la présence de groupes fonctionnels de surface actifs dans la couche poreuse de BC. Une augmentation significativement plus élevée de C_{dl} est obtenue avec les électrodes modifiées par poly-L-Tyrosine, $993 \mu F.cm^{-2}$ pour p-Tyr-EPC et $1817 \mu F.cm^{-2}$ pour les électrodes de p-Tyr-BC-CPE. Cette augmentation significative de la capacitance de double couche peut être attribuée à diverses raisons, telles que l'augmentation de la surface effective et la présence de groupes fonctionnels de surface actifs dans les couches poreuses épaisses. La résistance de solution est déterminée par la conductivité de l'électrolyte (qui est déterminée par sa composition) et la distance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Tableau V-1 : Variation des résistances de transfert de charge et les capacitances de double couche pour différentes plateformes de capteurs.

Électrode	$R_s (\Omega.cm^2)$	$R_{ct} (\Omega.cm^2)$	$Q_{dl} (\mu F.cm^{-2})$
Bare EPC	10,2	613,0	4,88
BM-EPC	10,2	511,7	5,31
BC-EPC	10,3	417,7	19,15
p-Tyr-EPC	11,4	309,0	992,8
p-Tyr-BC-EPC	6,5	158,8	1817,0

III. Effet de la vitesse de balayage

Pour déterminer le mécanisme électrochimique du processus de rédox Fe^{2+}/Fe^{3+} sur le p-Tyr-BC-EPC préparé, l'influence de la variation de la vitesse de balayage a été étudiée. La figure V-4 montre les mesures de VC dans 1,0 mM de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ avec des vitesses de balayage allant de 10 à 200 $mV.s^{-1}$. Les résultats montrent une relation linéaire entre les courants de pic de rédox et la racine carrée de la vitesse de balayage ($\sqrt{v}$), indiquant possiblement que le processus de réaction était contrôlé par diffusion [256-257]. La relation entre les courants de

pic de rédox et ($\sqrt{v}$), la dépendance entre les courants de pic de rédox et la vitesse de balayage (v), et la relation entre le logarithme des courants de pic de rédox et le logarithme des vitesses de balayage ($\log(v)$) sont toutes linéaires comme le montrent les figures 4-B, 4-C et 4-D, respectivement. D'après la revue de littérature, lorsque la pente du logarithme du courant de pic par rapport au logarithme de la vitesse de balayage a une valeur comprise entre 0,5 et 1,0, cela signifie que le mécanisme de détection est contrôlé par diffusion/adsorption. Comme le montre la figure 4-D, la pente était de 0,55, ce qui est catégorisé comme un mécanisme mixte de contrôle de diffusion-adsorption [258].

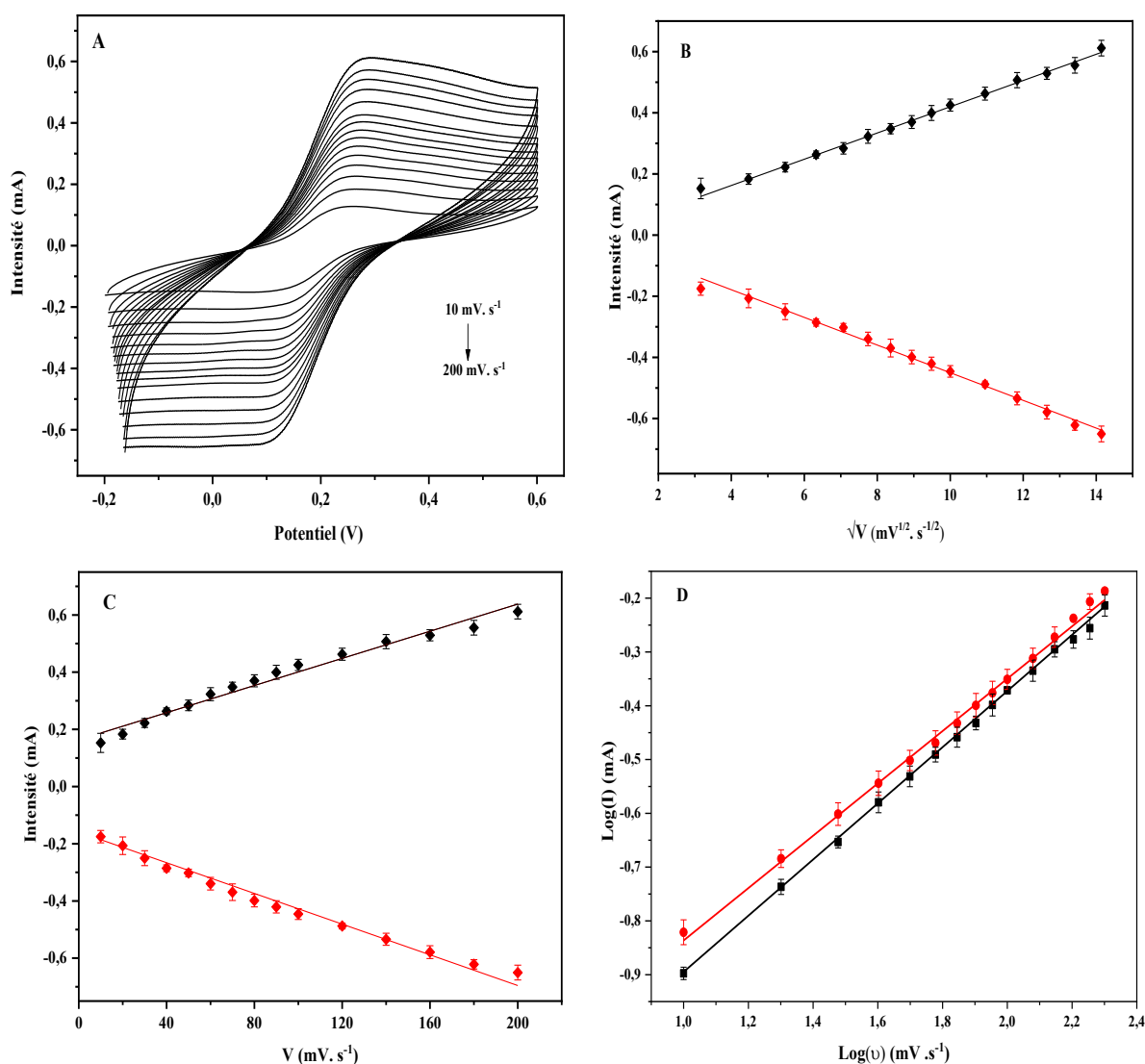


Figure V-4 : Effet de la vitesse de balayage de l'électrode modifiée de 10 à 200 mV.s^{-1} (A), effet de la variation de ($\sqrt{v}$) sur l'intensité du courant redox (B), effet de la variation de v sur l'intensité du courant redox (C), et effet de la variation de $\log(v)$ sur $\log(I)$ (D).

IV. Étude préliminaire

La voltammétrie à onde carrée a été utilisée pour détecter les ions de métaux lourds en comparant la réponse de différentes électrodes modifiées. La figure V-5 illustre les caractéristiques analytiques de la voltammétrie à onde carrée des électrodes EPC nues, BM-EPC, BC-EPC, p-Tyr-EPC et p-Tyr-BC-EPC pour détecter la présence de 0,1 mM de Pb(II), Cd(II), Cu(II) et Hg(II) dans une solution ABS 0,1 M avec une plage de potentiel de -1,0 V à 0,5 V. Quatre pics de stripping ont été obtenus avec une intensité de courant apparente correspondant à l'oxydation de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} réduits à la surface des différentes électrodes étudiées. Cela suggère que la détermination simultanée de ces métaux lourds est réalisable. En comparant les réponses, on constate que les pics les moins intenses ont été obtenus avec l'électrode EPC nue. En effet, la pâte de carbone présente une surface moins active en raison de la faible conductivité du graphite.

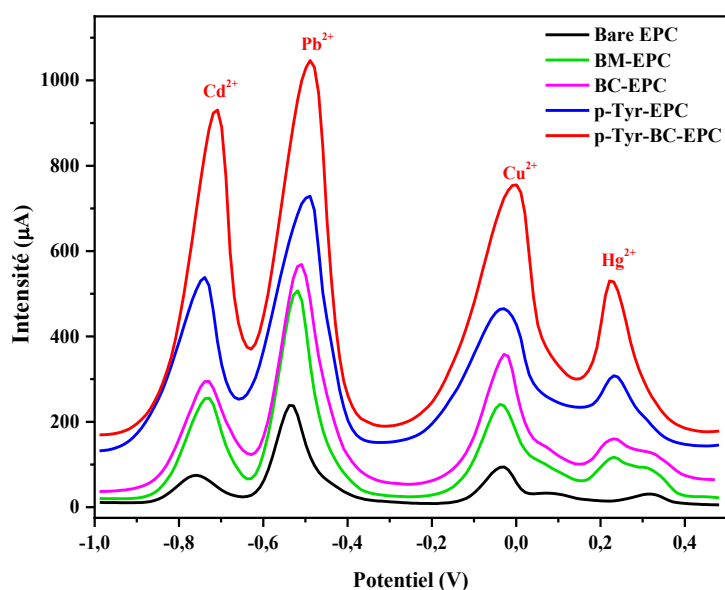


Figure V-5 : Voltammogrammes à onde carrée de 0,1 mM Cd(II), Pb(II), Cu(II), et Hg(II) dans 0,1 M ABS (pH 4,5) sur EPC, BM-EPC, BC-EPC, p-Tyr-EPC, et p-Tyr-BC-EPC.

Cependant, l'ajout de poudre des coquilles de noix augmente la sensibilité de l'électrode BM-EPC. Avec la présence de biochar, des pics de stripping encore plus nets peuvent être obtenus pour Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} , probablement du fait de la surface électroactive agrandie et de la meilleure capacité d'adsorption de BC-EPC [205]. L'électrode de pâte de carbone modifiée avec un film de tyrosine a montré un courant de pic plus élevé, ce qui indique que le film de poly-tyrosine a la capacité d'accumuler les ions métalliques. Cela indique la bonne activité électrocatalytique de l'électrode. Pour l'électrode p-Tyr-BC, les pics de courant clairs et élevés

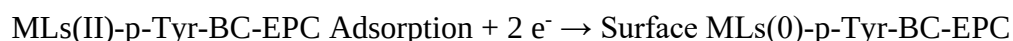
démontrent qu'elle combine les avantages du film de tyrosine et du biochar de coque de noix, potentiellement à cause de la combinaison d'une surface électrochimique active agrandie, d'une capacité d'adsorption forte et d'une capacité de complexation spécifique de la plateforme p-Tyr-BC. Ce résultat confirme que l'électrode tyrosine-biochar a des propriétés prometteuses pour la détermination simultanée des ions de métaux lourds.

Les mécanismes électrochimiques possibles pour la détection des ions de métaux lourds peuvent être définis en trois phases. Tout d'abord, les ions métalliques s'accumulent sur la surface de l'électrode modifiée par adsorption et/ou complexation, éventuellement en raison de la liaison par attraction électrostatique dans la plate-forme p-Tyr-BC. Ensuite, les ions de métaux lourds sont préconcentrés sur l'électrode modifiée par réduction électrochimique depuis un état de valence de (II) à (0) pour améliorer le taux de transfert de masse. Enfin, ces ions de métaux lourds sont dissociés et retournent dans la solution analytique, et seront enregistrés par la technique SWV [259]. Ces trois phases de mécanisme électrochimique peuvent être exprimées comme suit :

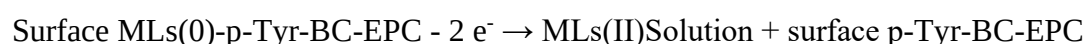
Phase d'accumulation :



Phase de préconcentration :



Phase de stripping :



V. Optimisation des conditions expérimentales

Afin d'optimiser la sensibilité du p-Tyr-BC-EPC pour la détection simultanée de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} , plusieurs conditions expérimentales telles que les électrolytes de support, les valeurs de pH, les potentiels de dépôt et les temps d'accumulation ont été étudiées et les performances analytiques ont été comparées.

V. 1. Optimisation de l'électrolyte de support

L'électrolyte de support joue un rôle crucial dans la détection simultanée de métaux lourds. Le milieu d'essai de HCl, phosphate (PBS), acétate (ABS) et solution tampon Britton-Robinson a été mesuré dans une solution contenant 0,1 mM de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} (figure V-6). Les

meilleures réponses de hauteur et les pics bien définis ont été obtenus pour les quatre ions métalliques cibles dans une solution d'acétate, en raison de sa capacité à fournir des électrons et de sa stabilité accrue [260]. Ainsi, une solution d'acétate (0,1 M) a été sélectionnée comme le meilleur électrolyte pour les expériences ultérieures.

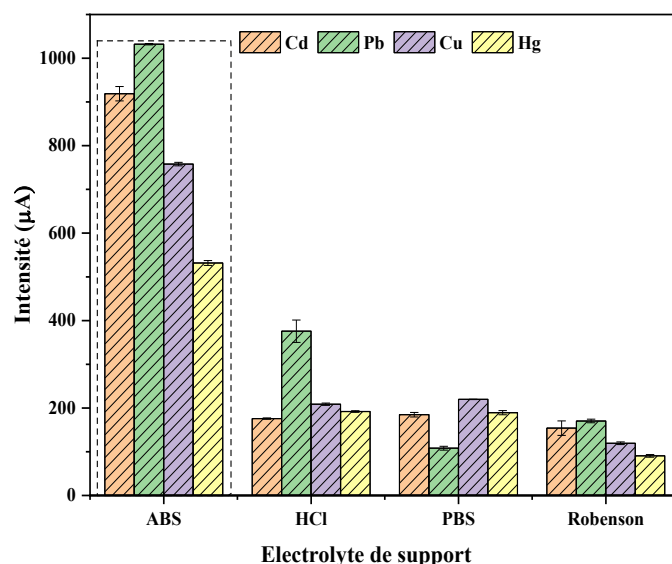


Figure V-6 : Effet de l'électrolyte de support enregistré sur p-Tyr-BC-EPC en présence de 0,1 mM de Cd(II), Pb(II), Cu(II), et Hg(II).

V. 2. Optimisation du pH de l'électrolyte

De plus, l'influence des valeurs de pH sur la réponse voltammétrique a également été évaluée en utilisant une solution d'acétate de sodium dans une plage de pH de 3 à 6 (à savoir pH 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5 ou 6,0), comme le montre la figure V-7. Les résultats ont indiqué que les courants de pics pour Cd(II), Pb(II), Cu(II) et Hg(II) ont augmenté lorsque le pH a été augmenté de 3 à 5, ce qui peut être dû à la compétition entre les ions métalliques et les protons pour les sites de liaison disponibles sur la surface de l'électrode [258]. Le pic de courant le plus élevé a été obtenu à pH 5, potentiellement en raison d'une meilleure interaction entre l'électrode modifiée et les ions cibles. À un pH plus élevé (de 5 à 6), l'intensité du courant a diminué en raison de la possibilité de la formation de complexes entre les ions hydroxyle de l'électrolyte et les ions métalliques lourds. Ainsi, un pH de 5 a été choisi pour les études ultérieures.

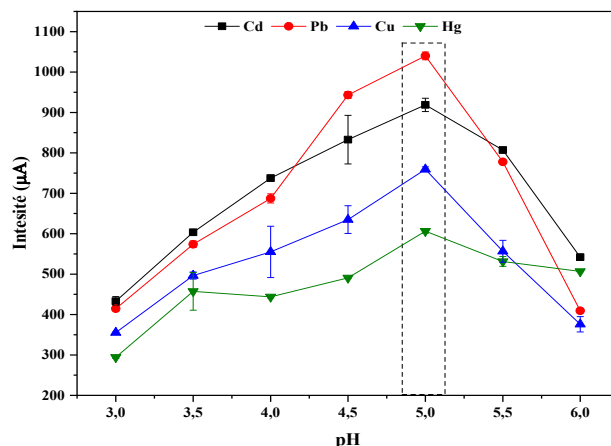


Figure V-7 : Effet de la valeur de pH de ABS enregistré sur p-Tyr-BC-EPC en présence de 0,1 mM de Cd(II), Pb(II), Cu(II), et Hg(II).

V. 3. Optimisation du potentiel de dépôt

L'influence du potentiel de dépôt sur les courants de décapage des métaux a été étudiée sur la plage de potentiel de -1,4 à -0,9 V. Comme le montre la figure V-8, les courants de pic de décapage ont augmenté lorsque le potentiel de dépôt a été diminué de -0,9 à -1,1 V, où Pb(II) a atteint sa valeur maximale de décapage, tandis que Cd(II) et Cu(II) ont atteint leur maximum à -1,2 V, et Hg à -1,3 V. À des potentiels de dépôt plus négatifs, tous les signaux de décapage respectifs ont diminué. En d'autres termes, le potentiel de -1,1 V est optimal pour Cd(II) et Pb(II), tandis que le potentiel de -1,2 V est optimal pour Cu(II) et Hg(II) mais avec un certain bruit de signal. Ce résultat pourrait être attribué à la génération compétitive d'hydrogène présent dans la solution d'électrolyte [261]. Par conséquent, pour minimiser l'effet de la génération d'hydrogène, -1,1 V a été choisi comme potentiel d'accumulation.

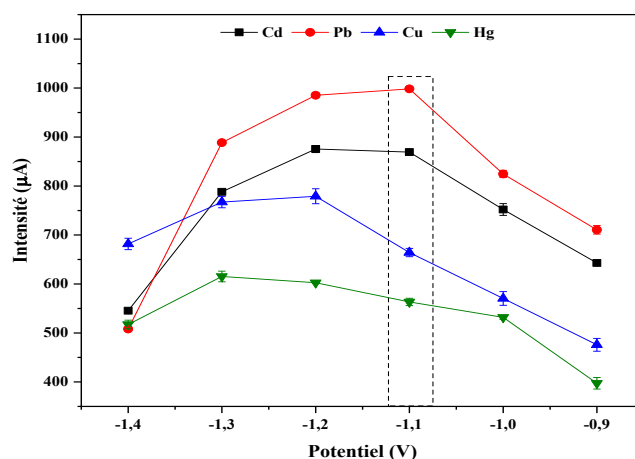


Figure V-8 : Effet du potentiel de dépôt enregistré sur p-Tyr-BC-EPC en présence de 0,1 mM Cd(II), Pb(II), Cu(II), et Hg(II).

V. 4. Optimisation du temps de dépôt

L'effet du temps de dépôt a également été étudié dans une plage de 30 à 210 s (Figure V-9). Dans la littérature, la notion de saturation de l'électrode de travail reste pertinente même pour les métaux lourds (surtout lorsque le mécanisme de détection est contrôlé par des processus d'adsorption et de diffusion). Les courants de pic ont augmenté avec le temps d'accumulation. L'obtention d'un signal de pic maximal en 150 s a indiqué que la surface de l'électrode avait atteint sa capacité de charge maximale. Un temps de dépôt prolongé entraîne une perte d'intensités de courant de décapage, ce qui suggère qu'il existe un équilibre entre deux réactions pendant l'accumulation : l'augmentation et la diminution de la zone d'électrode décorée par le métal. Ce phénomène peut être expliqué par la structure poreuse de l'électrode. Tout d'abord, la surface des pores est recouverte de métal déposé (augmentant le signal de décapage), puis les pores se remplissent, donnant une surface d'électrode plus plate (diminuant le signal de décapage) [262]. Par conséquent, le temps de dépôt a été choisi comme étant de 150 s pour obtenir une sensibilité optimale pour la détection simultanée de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} .

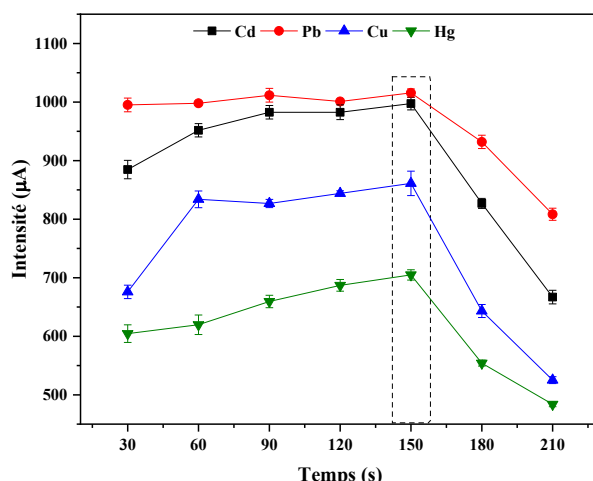


Figure V-9 : Effet du temps d'accumulation enregistré sur p-Tyr-BC-EPC en présence de 0,1 mM Cd(II), Pb(II), Cu(II), et Hg(II).

VI. Détection simultanée de Cd(II), Pb(II), Cu(II) et Hg(II)

L'électrode p-Tyr-BC-EPC a été utilisée pour la détection simultanée de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} à différentes concentrations en utilisant la technique SWV. Dans des conditions expérimentales optimisées, les courants de pics de stripping diminuent simultanément avec la concentration des métaux lourds cibles variant de 1 à 1000 nmol L⁻¹ (figure V-10). Des courbes d'étalonnage linéaires ont été obtenues dans deux plages dynamiques linéaires comme indiqué

dans la figure V-10-B, ainsi que les équations de régression comme indiquées dans le tableau V-2.

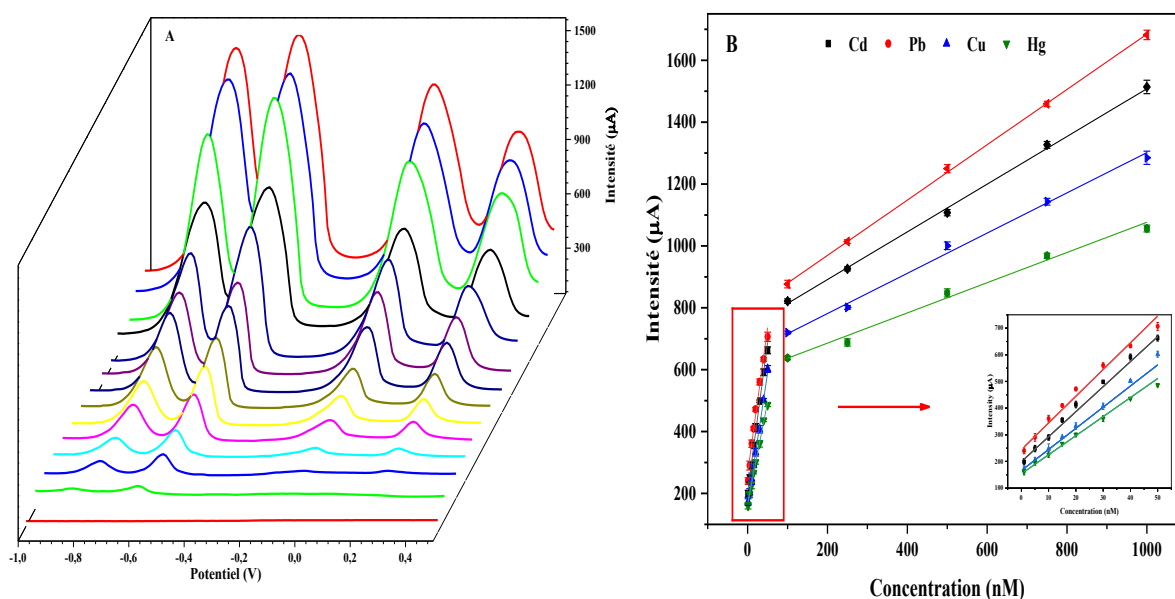


Figure V-10 : Voltammogrammes SWV (A) et courbes d'étalonnage (B) de la p-Tyr-BC-EPC pour diverses concentrations de Cd(II), Pb(II), Cu(II), et Hg(II).

Tableau V-2 : Équations de régression et paramètres de courbe d'étalonnage.

Métaux	Plage de concentration (nM)	Équation de régression	R ²
Cd(II)	1-75	$I_p = 10,1329 [Cd^{2+}] + 189,5054$	0,99
	100-1000	$I_p = 0,7199 [Cd^{2+}] + 757,54$	0,99
Pb(II)	1-75	$I_p = 11,38634 [Pb^{2+}] + 204,545$	0,98
	100-1000	$I_p = 0,8398 [Pb^{2+}] + 793,4105$	0,99
Cu(II)	5-75	$I_p = 8,7154 [Cu^{2+}] + 159,824$	0,99
	100-1000	$I_p = 0,6519 [Cu^{2+}] + 687,8306$	0,96
Hg(II)	5-75	$I_p = 6,6023 [Hg^{2+}] + 168,3001$	0,98
	100-1000	$I_p = 0,4788 [Hg^{2+}] + 571,6376$	0,97

Les valeurs calculées de la limite de détection (LOD), de la limite de quantification (LOQ) et de l'écart type relatif (RSD), en utilisant le σ de la réponse (équation 10), sont répertoriées dans le Tableau V-3. La méthode montre une bonne répétabilité de moins de 2 % ($n = 3$). De plus, les limites de détection calculées étaient de 0,086 nM, 0,175 nM, 0,246 nM et 0,383 nM et la limite de quantification était de 0,287 nM, 0,585 nM, 0,821 nM et 1,278 nM correspondant respectivement aux ions Cd(II), Pb(II), Cu(II) et Hg(II).

Tableau V-3 : Propriétés statistiques de p-Tyr-BC-EPC.

Métaux	LOD (nM)	LOQ (nM)	RSD (%)
Cd(II)	0,0861	0,2868	0,9896
Pb(II)	0,1754	0,5845	1,5949
Cu(II)	0,2463	0,8209	3,0943
Hg(II)	0,3834	1,2781	3,6931

De plus, la comparaison de l'électrode modifiée développée dans ce travail avec d'autres électrodes modifiées différentes issues de la littérature est reportée dans le Tableau V-4. Ce résultat obtenu confirme l'applicabilité de l'électrode p-Tyr-BC-EPC pour la détection simultanée d'ions de métaux lourds.

Tableau V-4 : Comparaison de diverses électrodes modifiées avec p-Tyr-BC-EPC.

Électrode	Technique	Limite de détection (nM)				Référence
		Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Hg(II)	
p-tyrosine/Bi /GCE	SWVSV	0,12	--	--	--	[205]
SWCNHs/BiF/SPE	SWVSV	200	400	--	--	[263]
ND-BC-CTS/GCE	SWVSV	470	530	--	--	[264]
COF_{BTLP-1}/3D-KSC	DPSV	12,3	11,8	18,6	21,4	[265]
GA_s/UiO-66-NH₂-GCE	DPSV	9	1	8	0,9	[266]
p-Tyr-BC-CPE	SWV	0,0861	0,1754	0,2463	0,3834	Ce travail

VII. Spécificité, stabilité et reproductibilité du capteur p-Tyr-BC-EPC

La sélectivité est l'un des paramètres essentiels pour évaluer les performances d'un capteur. Pour évaluer l'interférence de certains ions métalliques qui pourraient être présents dans l'échantillon environnemental, la technique SWV a été réalisée dans des conditions optimisées. Différents ions tels que Co^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et Ca^{3+} avec un rapport de concentration de 100/1 ont été ajoutés au mélange de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} . La solution obtenue a été analysée dans un électrolyte de support ABS (0,1 M, pH 5,5). Les résultats obtenus dans la figure V-11 montrent qu'aucun changement significatif n'a été observé dans l'intensité des courants de pic de dépôt en l'absence et en présence d'ions interférents. Les variations de courant de pic, par rapport au blanc, sont inférieures à 5 %, comme indiqué dans le tableau V-5, et cette influence est donc négligeable. Ainsi, l'électrode modifiée présente une haute sélectivité pour la détection simultanée des quatre métaux lourds cibles.

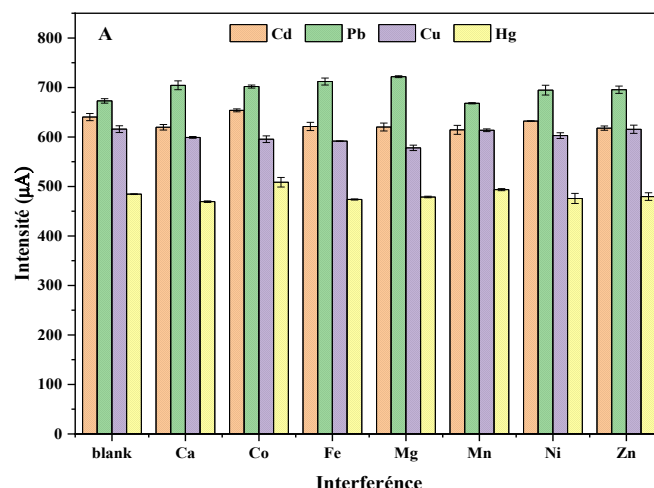


Figure V-11 : Interférence de certains ions métalliques dans la détermination de Cd(II), Pb(II), Cu(II) et Hg(II) sur p-Tyr-BC-CPE.

Tableau V-5 : Déviation de l'intensité du courant en présence des interférents.

Modifications des courants (%)				
Métaux	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Hg(II)
Ca(II)	3,2206	4,6878	2,7096	3,1236
Co(II)	2,1207	4,3209	3,3121	4,9638
Fe(II)	2,9663	4,3310	3,9321	2,2147
Mg(II)	3,1470	4,2966	2,9036	1,1925
Mn(II)	4,0358	2,3609	0,3645	1,8759
Ni(II)	1,2552	3,2327	2,1252	1,7878
Zn(II)	3,4955	3,3559	0,4749	1,0172

La stabilité de l'électrode préparée a également été examinée pour une solution comprenant un mélange d'ions Pb(II), Cd(II), Cu(II) et Hg(II), en surveillant sa réponse de courant tous les 10 jours pendant 2 mois. Les valeurs maximales de réduction des courants de pic obtenu étaient de 1,61 %, 3,53 %, 5,52 % et 2,39 %, respectivement, pour ces ions métalliques par rapport à leur valeur initiale, comme présenté dans la figure V-12-A. Toutes les mesures de l'électrode modifiée avec p-Tyr-BC ont montré une excellente stabilité sur cette période.

De plus, la reproductibilité du p-Tyr-BC-EPC a été testée en préparant 5 électrodes modifiées différentes et vérifiées sous la même procédure en fonction de RSD [262]. La réponse en courant des 5 électrodes se chevauchait avec des écarts types relatifs (RSD) de 1,97 %, 1,72 %, 4,56 % et 4,45 % pour Cd(II), Pb(II), Cu(II) et Hg(II), respectivement, comme le montre la

figure V-12-B. Ces résultats de RSD inférieurs à 5 % indiquent que l'électrode modifiée avait une excellente reproductibilité.

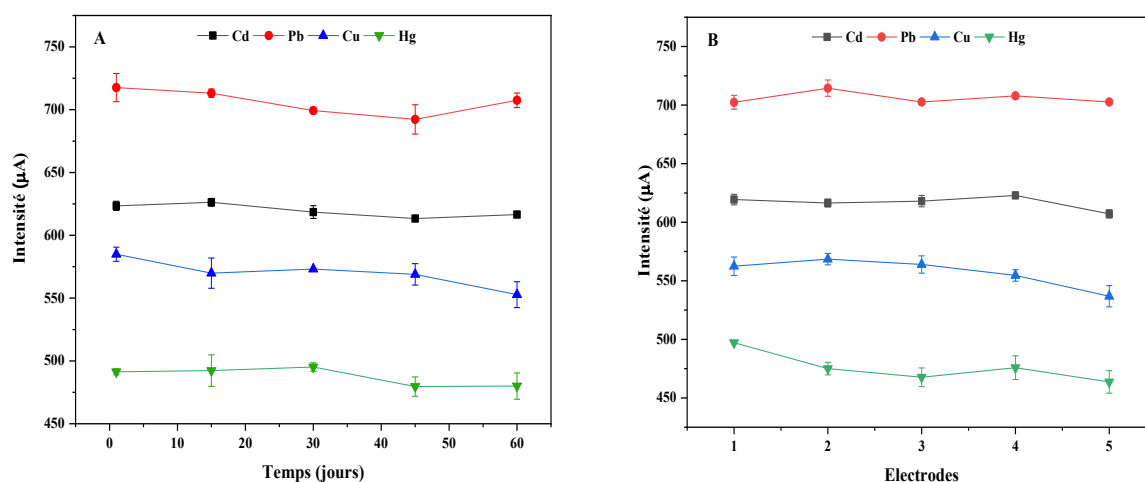


Figure V-12 : Étude de stabilité (A) et de reproductibilité (B) de la p-Tyr-BC-EPC.

Les ions de métaux lourds peuvent se lier à des acides aminés en raison de leurs groupes fonctionnels riches en électrons tels que COO^- , NH_2 , ou par des interactions de chélation d'anneau aromatique-cation. La tyrosine est un acide aminé exemplaire qui interagit avec les ions de métaux lourds sous forme de monomère, ou en tant que partie d'un peptide ou d'une protéine. La membrane de poly-tyrosine peut favoriser l'enrichissement de ML^{2+} à la surface de l'électrode de pâte de carbone. L'effet du biochar a deux aspects : i) morphologique : la modification thermique des coquilles de noix donne une structure désorganisée et poreuse. ii) chimique : l'oxydation appliquée parallèlement au chauffage donne des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et/ou de l'azote. Ces résultats valident la bonne sélectivité, stabilité et reproductibilité de l'électrode p-Tyr-BC-EPC, d'où la possibilité d'une analyse d'essai réel de la détermination simultanée de Cd(II), Pb(II), Cu(II) et Hg(II).

VIII. Performance de l'électrode p-Tyr-BC-CPE dans des échantillons réels

Pour évaluer l'applicabilité de l'électrode proposée, la p-Tyr-BC-EPC a été utilisée pour la détermination des concentrations de Cd(II), Pb(II), Cu(II) et Hg(II) dans des échantillons d'eau et de sol réels par SWV dans des conditions expérimentales optimales. Une méthode d'addition standard a été utilisée à 4 concentrations pour obtenir les résultats analytiques dans la plage de 0-100 nM [259]. Les résultats sont résumés dans le Tableau V-6, indiquant des valeurs de récupération acceptables allant de 96,4 à 107,9 %. Ces résultats suggèrent l'applicabilité de

l'électrode dans la détermination des ions des métaux lourds dans des échantillons d'eau et de sol réels.

Tableau V-6 : Récupération de p-Tyr-BC-EPC dans des échantillons d'eau et de sol de la rivière Bouregrag.

Metals	Eau			Sol	
	Ajoutée (μM)	Trouvée (μM)	Recouvrement (%)	Trouvée (μM)	Recouvrement (%)
Cd(II)	0	0,00075	--	--	--
	0,01	0,01079	107,9	0,00986	98,6
	0,1	0,10068	100,7	0,09916	99,16
Pb(II)	0	0,00048	--	0,00126	--
	0,01	0,01022	102,2	0,01048	104,8
	0,1	0,10638	106,4	0,10149	101,5
Cu(II)	0	0,00096	--	0,00244	--
	0,01	0,00998	99,8	0,00964	96,4
	0,1	0,09686	96,9	0,10168	101,7
Hg(II)	0	0,00028	--	--	--
	0,01	0,01012	101,2	0,01064	106,4
	0,1	0,10181	101,8	0,10484	104,8

Conclusion

Le biochar obtenu à partir des coquilles de noix et utilisé dans la fabrication d'une électrode modifiée a montré une synergie réussie en combinaison avec un film de poly-tyrosine, ce qui a amélioré les propriétés électrocatalytiques de l'électrode. L'électrode proposée a présenté d'excellente sensibilité vis-à-vis des ions de métaux lourds : une limite de détection de 0,086 nM pour Cd(II), 0,175 nM pour Pb(II), 0,246 nM pour Cu(II) et 0,383 nM pour Hg(II) respectivement. Ces limites sont bien inférieures aux valeurs directrices de l'Organisation mondiale de la santé (OMS). De plus, le capteur a démontré une grande sélectivité, une bonne stabilité et une bonne reproductibilité. Enfin, l'électrode préparée a donné des résultats prometteurs pour son application dans la surveillance de la pollution environnementale.

**Chapitre VI : Détection électrochimique de la
Rhodamine B par une électrode sérigraphique
modifiée à base de bêta-cyclodextrine-biochar de
coquilles de noix**

Introduction

En raison de sa grande nocivité pour la santé humaine, la détermination qualitative et quantitative du rhodamine B (RhB) revêt une grande importance. Dans cette étude, un système électrochimique miniature a été construit afin de permettre une détermination sensible du RhB en utilisant une électrode en carbone sérigraphique modifiée avec du biochar à base de coquilles de noix fonctionnalisées avec des polymères de β -cyclodextrine (p- β -CD-BC/SPE). Une caractéristique morphologique de ce système a révélé une surface uniformément modifiée avec une distribution homogène de la bêta-cyclodextrine et du biochar. Grâce aux effets synergiques du biochar (qui démontre des caractéristiques électrochimiques exceptionnelles et une surface spécifique étendue) et de la β -CD (qui permet une reconnaissance hôte-invité élevée et une solubilité dans l'eau), les courants de pic d'oxydation du RhB sur l'électrode en carbone sérigraphique modifiée avec p- β -CD-BC/SPE assurent une interaction efficace avec la Rhodamine B. Sous les conditions expérimentales optimales, le p- β -CD-BC/SPE présente une plage de réponse linéaire de 0,001 à 100 μ M avec une limite de détection de 1,2 nM. Cette étude offre une sensibilité élevée, une sélectivité et une facilité d'utilisation, tout en étant économiquement abordable. Ces avantages en font un outil précieux pour la surveillance de la contamination alimentaire par la Rhodamine B, contribuant ainsi à assurer une surveillance environnementale en temps réel.

I. Caractérisation par microscope électronique à balayage

La morphologie de surface de l'électrode en carbone sérigraphique non modifiée et de l'électrode en carbone modifiée avec le film de p- β -CD-BC synthétisé a été comparée en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). Les illustrations correspondantes sont fournies dans la figure VI-1. Les différentes images SEM de la figure VI-1-A montrent en évidence que l'électrode en carbone sérigraphique non modifiée présente une morphologie compacte et très lisse. En revanche, les images MEB de l'électrode modifiée avec le film p- β -CD-BC montrent que la surface de la SPE est recouverte par le film de p- β -CD-BC synthétisé, ce qui rend la surface très rugueuse (figure VI-1-B). Les images de SEM révèlent également la présence de feuilles de biochar avec des dimensions latérales de plusieurs micromètres, ainsi que des particules de p- β -CD sous forme de sphères uniformes avec des tailles comprises entre 0,36 et 0,72 μ m. Ces observations confirment la formation d'une structure tridimensionnelle interconnectée en forme de réseau à la surface de biochar [207]. En conséquence, la présence de p- β -CD et l'augmentation significative de la rugosité de surface contribuent certainement à une réactivité électrochimique accrue.

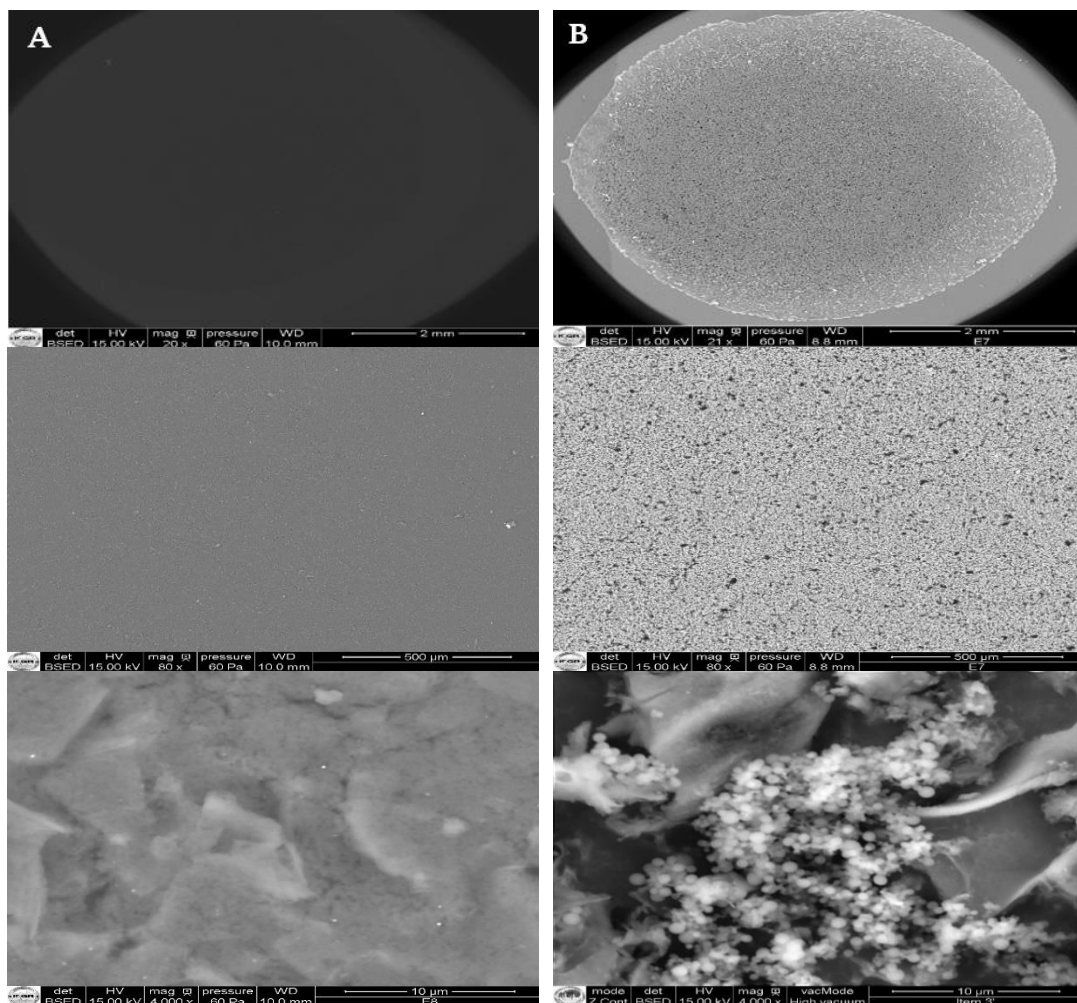


Figure VI-1 : Images MEB de la surface de l'électrode SPE non modifiée (A) et de l'électrode modifiée par p-β-CD-BC (B).

Les polymères de β-CD influencent le comportement du biochar en solution aqueuse (figure VI-2). En effet, un examen attentif du biochar après 2 heures en solution aqueuse montre que le solide se sédimente rapidement (photo A). En revanche, en présence de p-β-CD, une dispersion plus stable du biochar dans la phase aqueuse est clairement observée (photo B).

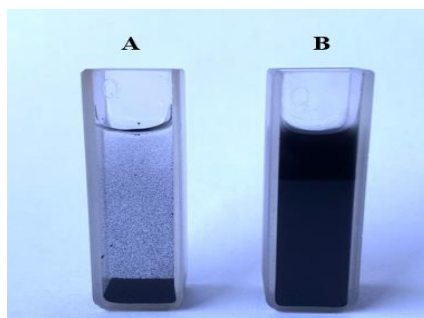


Figure VI-2 : Aspect du système eau/biochar après 2 heures sans β-CD (A) et en présence de β-CD (B).

II. Caractérisation électrochimique de p-β-CD-BC/SPE

Le comportement électrochimique des électrodes SPE, BC/SPE, β-CD/SPE et p-β-CD-BC/SPE a été étudié dans une solution de 0,1 M de tampon de phosphate contenant 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ et 0,5 M KCl (pH 7,0) à l'aide de voltammétrie cyclique (VC) et spectroscopie d'impédance électrochimiques (SIE).

La figure VI-3-A présente les résultats de la voltammétrie cyclique, où une paire de pics de rédox réversibles bien définis a été obtenue pour chaque électrode, attribuée au processus de rédox électrochimique d'un électron du $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Comparée à l'électrode SPE nue, l'intensité du pic rédox a augmenté d'environ 1,2 fois pour BC/SPE, 1,6 fois pour β-CD/SPE et 2,02 fois pour β-CD-BC/SPE, démontrant ainsi une amélioration supplémentaire du taux de transfert d'électrons. Cependant, il existe des différences significatives dans les séparations de potentiel pic-à-pic (ΔE_p). Les valeurs ΔE_p pour SPE, BC/SPE, β-CD/SPE et p-β-CD-BC/SPE ont été respectivement calculées à 835, 737, 605 et 483 mV. Ces résultats indiquent une amélioration considérable de la cinétique de transfert d'électrons à la surface de p-β-CD-BC/SPE. De plus, la surface électroactive de l'électrode peut être décrite par la formule de Randles-Sevcik (équation 13). Les surfaces électroactives de SPE, BC/SPE, β-CD/SPE et p-β-CD-BC/SPE ont été calculées respectivement à 1,136 mm², 1,349 mm², 1,887 mm² et 2,254 mm², confirmant ainsi l'amélioration significative de la surface de l'électrode modifiée par p-β-CD-BC/SPE. L'amélioration du comportement électrochimique d'électrode à base de p-β-CD-BC est attribuée à la présence d'un grand nombre de défauts structuraux pouvant servir de sites actifs pour les réactions électrochimiques, ainsi qu'à la capacité d'inclusion de β-CD [267].

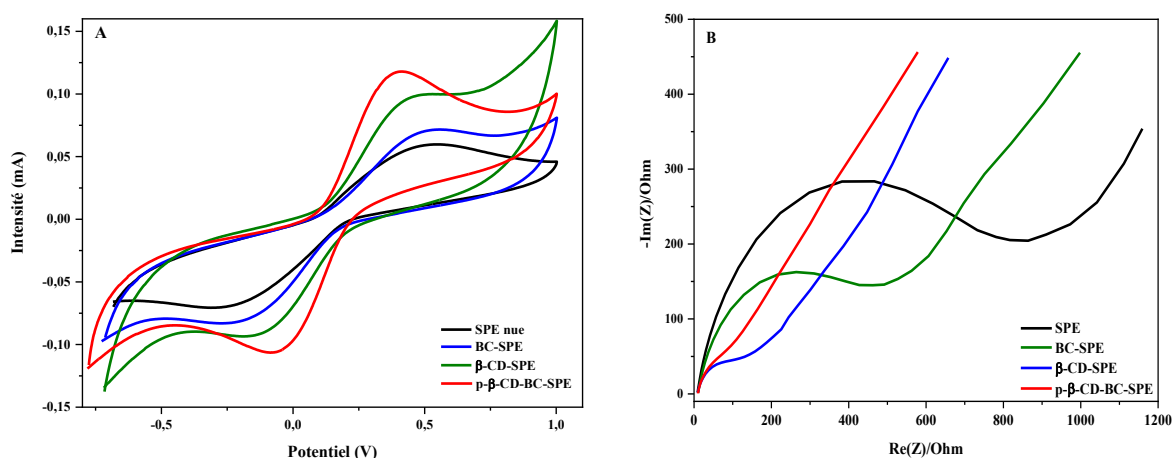


Figure VI-3 : Courbes de voltammétrie cyclique à 100 mV.s⁻¹ (A) et diagrammes de Nyquist (B) des électrodes SPE nue, BC/SPE, β-CD/SPE et p-β-CD-BC/SPE dans un 0,1 M de PBS contenant 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ et 0,5 mM KCl (pH 7,0).

Des mesures d'impédance électrochimiques ont été réalisées pour étudier la capacité de transfert d'électrons des différentes électrodes préparées sur une plage de fréquences de 10 KHz à 10 mHz. Les résultats sont présentés dans le figure VI-3-B. La partie de la courbe en forme de demi-cercle observée à haute fréquence correspond à la résistance de transfert d'électrons, qui contrôle la cinétique des réactions d'oxydoréduction à l'interface de l'électrode. La ligne droite observée à basse fréquence représente le processus de diffusion [268]. Les valeurs calculées pour ces composants sont présentées dans le tableau VI-1. L'électrode SPE nue présente le plus grand demi-cercle. Après la modification des électrodes par BC, β -CD et p- β -CD-BC, on observe une diminution significative du diamètre du demi-cercle en raison de leur bonne conductivité électrique. Les résistances de transfert de charge des électrodes modifiées ont été calculées en ajustant les spectres d'impédance au modèle bien connu du circuit équivalent de Randles [269]. Les valeurs de R_{ct} pour les électrodes SPE, BC/SPE, β -CD/SPE et p- β -CD-BC/SPE ont été respectivement déterminées à 502,37 Ω , 304,81 Ω , 85,66 Ω et 46,54 Ω . La faible valeur de la résistance de charge à la surface de p- β -CD-BC/SPE, obtenue à partir d'une ligne presque droite, indique clairement que la présence des effets synergiques entre le p- β -CD et le BC peut efficacement accélérer la vitesse de transfert d'électrons à l'interface entre l'électrode modifiée et la solution électrolytique.

Tableau VI-1 : Résultats l'ajustement des impédances pour les électrodes SPE, BC/SPE, β -CD/SPE et p- β -CD-BC/SPE.

Électrode	R_s (Ω . cm^2)	R_{ct} (Ω . cm^2)	C_{dl} (μF . cm^2)	$\chi^2 \times 10^{-3}$
SPE nue	11,61	502,37	2,782	1,02
BC/SPE	11,66	304,81	3,273	1,09
β-CD/SPE	11,38	85,66	4,082	0,73
p-β-CD-BC/SPE	11,28	46,54	6,985	0,86

III. Effet de la vitesse de balayage

Les caractéristiques de réaction du $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sur p- β -CD-BC/SPE ont été étudiées en détail à l'aide d'expériences de voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, allant de 10 à 200 mV/s, dans le but de fournir des informations précieuses pour déduire le mécanisme de la réaction électrochimique (Figure VI-4). L'analyse des relations entre la vitesse de balayage (v) et le courant de pic (I_p) ou le potentiel de pic (E_p) permet de confirmer si la réaction d'électro-oxydation est contrôlée par la diffusion ou par l'adsorption.

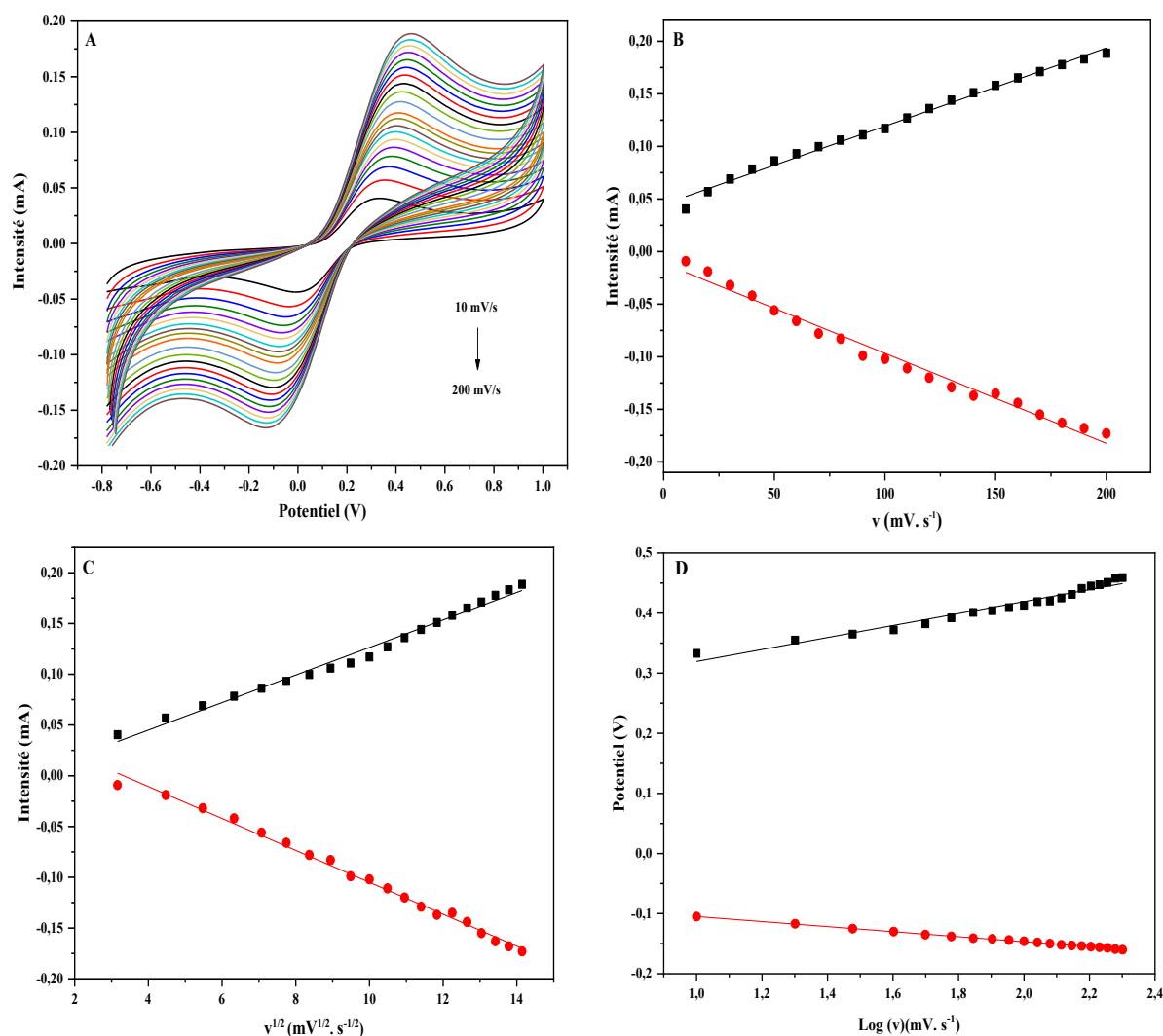


Figure VI-4 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode p-β-CD-BC/SPE dans une solution de 0,1 M de PBS contenant 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ et 0,5 M KCl (pH 7,0) à différentes vitesses de balayage de 10 à 200 mV.s^{-1} (A), effet de la variation de v sur I_p (B), effet de la variation de $v^{1/2}$ sur I_p (C) effet de la variation de $\text{Log}(v)$ sur E_p (D).

Figure VI-4-B montre que l'intensité du courant redox est directement proportionnelle à la vitesse de balayage. Les deux équations de régression linéaire obtenues sont les suivantes : $I_{pa} = 0,743 (10^{-3}) v + 0,045$ avec $R^2 = 0,996$ et $I_{pc} = -0,856 (10^{-3}) v - 0,011$ avec $R^2 = 0,984$. Cela indique un processus électrochimique contrôlé par l'adsorption sur l'électrode p-β-CD-BC/SPE [270]. De plus, les courants de pic anodique et cathodique sont linéaires par rapport à la racine carrée de la vitesse de balayage (figure VI-4-B), et les équations de régression obtenues sont les suivantes : $I_{pa} = 0,014 v^{1/2} - 0,01$ avec $R^2 = 0,987$ et $I_{pc} = -0,016 v^{1/2} + 0,052$ avec $R^2 = 0,993$. Cela indique clairement que la réaction électrochimique est également contrôlée par la diffusion [271]. Ces résultats suggèrent que la réaction électrochimique sur l'électrode p-β-CD-BC/SPE est un processus mixte de diffusion et d'adsorption.

En outre, les variations de potentiel des pics d'oxydation et de réduction sont proportionnelles au logarithme des vitesses de balayage, comme le montrent les équations suivantes : $E_p = 0,101 \log (v) + 0,22$ avec $R^2 = 0,967$ et $E_p = -0,042 \log (v) - 0,063$ avec $R^2 = 0,999$. Ces variations linéaires permettent de déterminer le coefficient de transfert de charge (α). Selon la théorie de Laviron, les pentes du potentiel anodique et cathodique en fonction de $\log (v)$ sont respectivement égales à $2,3RT/(1-\alpha) nF$ et $-2,3RT/\alpha nF$, où α est le coefficient de transfert d'électrons, n est le nombre de transferts d'électrons, F est la constante de Faraday, R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue [272]. La valeur de α est de 0,414, ce qui est utilisé pour un système quasi-réversible [273].

IV. Comportements électrochimiques de RhB sur p- β -CD-BC/SPE

Le comportement électrochimique de la rhodamine B à une concentration de 1,0 mM à la surface des électrodes SPE, BC/SPE, β -CD/SPE et p- β -CD-BC/SPE a été étudié à l'aide de la voltampérométrie cyclique (VC) et de la voltapérométrie à onde carrée (SWV) dans une solution tampon de phosphate à pH 7,0, comme illustré dans la figure VI-5.

Les voltammogrammes cycliques sont présentés dans la figure VI-5-A, avec des potentiels balayés de 0,0 V à 1,5 V. Un pic d'oxydation bien défini apparaît sur chaque électrode, ce qui indique que la réaction électrochimique de la RhB s'est produite. Cependant, aucun processus de réduction n'est observé lors du balayage inverse, suggérant ainsi un processus électrochimique irréversible. Sur l'électrode SPE nue, le courant de pic de réponse est très faible, ce qui indique une surtension élevée et une cinétique de transfert d'électrons lente. En revanche, pour l'électrode BC/SPE, le courant de pic est plus élevé que celui de l'électrode SPE nue en raison de la grande surface spécifique et du grand nombre de sites d'adsorption présents sur le biochar [274]. De même, la réponse électrochimique sur l'électrode β -CD/SPE est améliorée grâce à la forme toroïdale du β -CD, qui confère à l'électrode une cavité intérieure hydrophobe et une surface extérieure hydrophile [275]. Cette caractéristique permet d'agir comme un solubilisant, améliorant ainsi la dispersibilité et l'utilisation de matériaux fonctionnels, tout en permettant aux molécules invitées (RhB) de se lier dans les cavités du β -CD pour former des complexes d'inclusion hôte-invité. Cela favorise l'accumulation de rhodamine B à la surface d'électrode modifiée. Après la fonctionnalisation du biochar avec β -CD, le courant de pic de la RhB sur l'électrode p- β -CD-BC/SPE augmente considérablement et dépasse celui des autres électrodes modifiées, en raison de l'effet synergique entre β -CD et

le biochar [276]. La grande surface électrochimiquement active de l'électrode p-β-CD-BC/SPE est confirmée par la CV réalisée avec le système $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

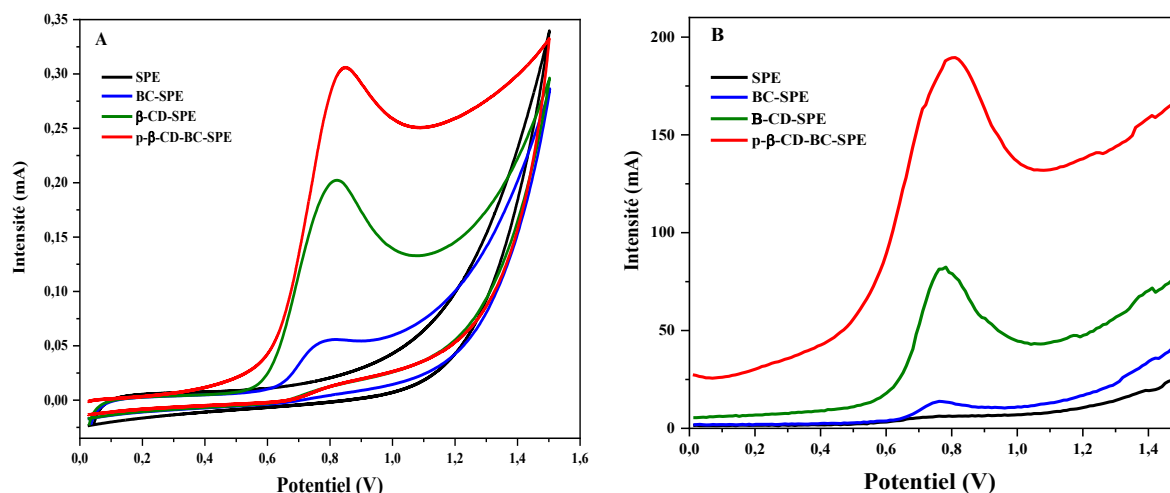


Figure VI-5 : Voltammogrammes VC (A) et SWV (B) de 0,1 mM de rhodamine B dans 0,1 M de PBS (pH 7,0) sur différentes électrodes SPE, BC/SPE, β-CD/SPE et p-β-CD-BC/SPE.

Pour approfondir l'activité électrochimique du p-β-CD-BC, des mesures de voltampérométrie à onde carrée (SWV) ont également été effectuées sur les différentes électrodes. La figure VI-5-B met en évidence que les courants de pic d'oxydation de la RhB sur l'électrode SPE nue, BC/SPE, β-CD-BC/SPE et p-β-CD-BC/SPE sont respectivement de 189,168 mA, 81,947 mA, 14,588 mA et 6,542 mA. Il est clair que l'ordre des courants de pic est en accord avec les résultats de la VC. De plus, le courant de pic d'oxydation pour p-β-CD-BC/SPE est environ 28 fois plus élevé que celui de l'électrode SPE nue, ce qui indique que la SWV présente une sensibilité et une résolution plus élevées par rapport à la VC. Par conséquent, p-β-CD-BC-SPE a été examinée comme une nouvelle plateforme pour la détermination sensible de la rhodamine B par la SWV.

V. Optimisation des paramètres expérimentaux

Dans cette partie, une analyse des conditions expérimentales et des paramètres analytiques est effectuée afin d'améliorer les performances de détection de la rhodamine B par l'électrode p-β-CD-BC/SPE. Différents facteurs tels que la nature de l'électrolyte support, le pH de la solution, le potentiel et le temps d'accumulation, ainsi que le volume de modificateur déposé, sont pris en considération pour déterminer les valeurs optimales qui permettront d'améliorer la sensibilité et la sélectivité de la détection de la RhB.

L'électrolyte de soutien et le pH sont des paramètres essentiels en électrochimie pour l'analyse de l'analyte, qui influencent le courant de pic et la forme du pic (figure VI-6). Des voltammogrammes SWV de 1 mM de RhB ont été réalisés dans divers électrolytes de soutien (chacun à 0,10 mol/L), tels que le tampon d'acétate (ABS, pH 4,5), le tampon phosphate (PBS, pH 7,0), l'acide chlorhydrique (HCl, pH 1,2), la solution de Britton-Robinson (BRB, pH 9,0) et le tampon borique (TBE, pH 11,0). Les résultats indiquent que le tampon phosphate est l'électrolyte de soutien le plus approprié, car il présente un courant de pic plus élevé pour le RhB et une meilleure forme de pic. Par conséquent, une solution de PBS à 0,10 mol/L a été choisie pour les études ultérieures.

Ensuite, l'influence du pH de la solution tampon de phosphate 0,1 M avec différentes valeurs de pH dans une plage de 5,0 à 9,0 a été étudiée sur la réponse du RhB. Comme illustré dans la figure VI-6-B, le courant de pic d'oxydation de RhB augmente progressivement lorsque la valeur du pH passe de 5,0 à 7,0, tandis qu'une légère diminution a été observée pour un pH supérieur à 7,5. Sur la base de ces résultats, le tampon PBS avec un pH 7,0 a été choisi comme pH optimal pour les études suivantes.

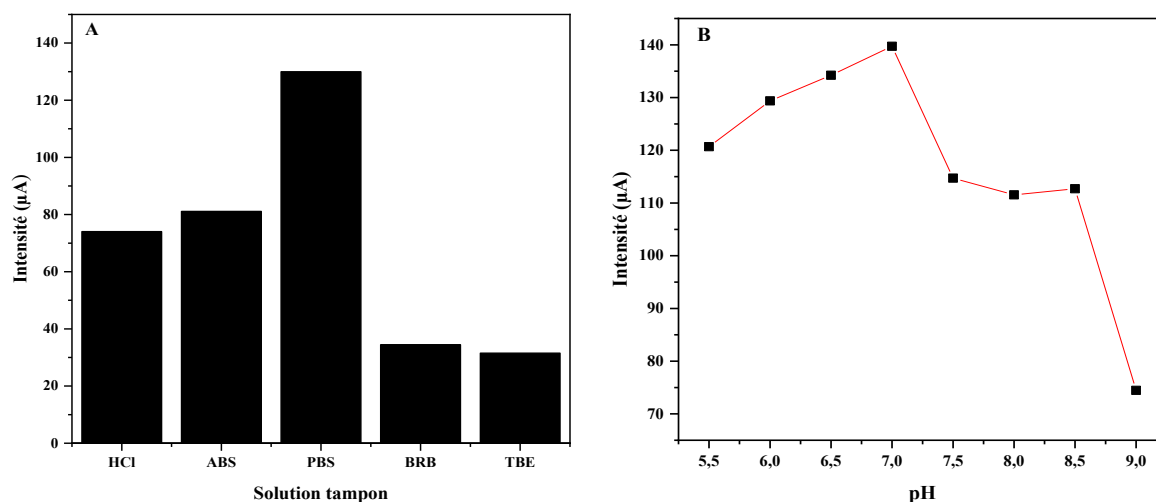


Figure VI-6 : Effet de solution tampon (A) et de pH (B) sur la détection de 1 mM du RhB.

L'influence du temps et du potentiel d'accumulation sur le courant d'oxydation de la RhB à une concentration de 1 mM sur l'électrode p-β-CD-BC/SPE a été étudiée dans une plage de 30 à 210 s pour le temps et de -0,8 V à +0,6 V pour le potentiel (figure VI-7). On observe une augmentation du courant de pic de la RhB qui atteint son maximum à 60 s (figure VI-7-A). En prolongeant le temps d'accumulation, le courant de pic diminue légèrement, ce qui suggère que la concentration de RhB à la surface de l'électrode atteint un point de saturation [277]. L'effet du potentiel d'accumulation a également été étudié (figure VI-7-B), et le courant de pic

maximum est obtenu à +0,20 V. Par conséquent, des conditions optimales d'accumulation de 60 s et +0,20 V ont été sélectionnées pour la détection électrochimique de la RhB par le capteur proposé.

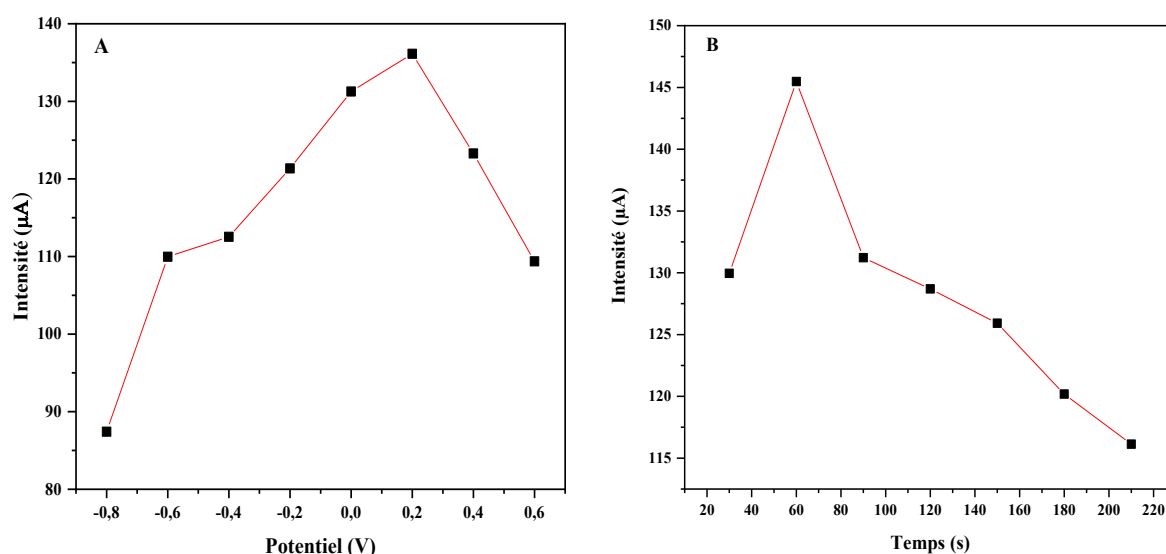


Figure VI-7 : Effet du potentiel de déposition pendant 30 s (A) et du temps d'accumulation (B) sur la détection de 1 mM du RhB.

Le volume de liquide de modification à base de p-β-CD-BC a une influence significative sur le courant d'oxydation de RhB. Comme la montre la figure VI-8, l'intensité du courant de pic de de la rhodamine B à une concentration de 1,0 mM sur l'électrode modifiée augmente à mesure que le volume de solution de p-β-CD-BC de 2 à 10 µL. Cette augmentation de l'intensité de courant de RhB peut être attribuée à une augmentation du nombre de sites actifs disponibles dans p-β-CD-BC, ce qui favorise une plus grande accumulation de la rhodamine B à la surface de l'électrode modifiée. Ensuite, le courant de pic diminue dans la plage de volume de 10 à 14 µL. Cette diminution peut être attribuée à une conductivité électrique plus faible de l'électrode en raison d'une épaisseur de film de p-β-CD-BC déposé plus importante. Il est possible que l'excès de matériau modificateur forme une couche plus épaisse qui limite la diffusion des espèces rédox, ce qui conduit à une réduction de la réponse électrochimique [278]. Par conséquent, un volume de 10 µL de solution de p-β-CD-BC a été sélectionné comme valeur optimale pour la préparation des toutes les électrodes p-β-CD-BC/SPE dans cette étude. Cette valeur permet d'obtenir un équilibre entre une surface suffisamment modifiée pour une accumulation efficace de RhB et une conductivité électrique appropriée pour une réponse électrochimique optimale.

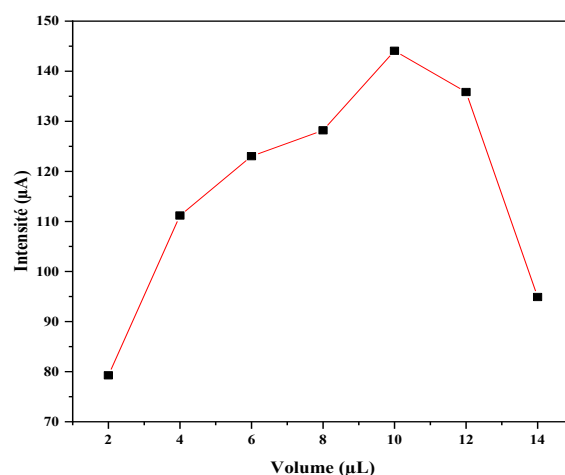


Figure VI-8 : Effet de volume de modificateur p-β-CD-BC sur la détection de 1,0 mM du RhB.

VI. Performances analytiques

Afin de déterminer les performances analytiques de l'électrode proposée, une étude de la variation du courant de pic en fonction des différentes concentrations de RhB, allant de 10^{-4} à 10^{-9} mol. L⁻¹, a été réalisée par SWV, comme illustré dans la figure VI-9-A. Dans des conditions expérimentales optimisées, les résultats montrent une relation linéaire entre les courants de pic anodiques et les concentrations de la RhB avec deux segments linéaires (figure VI-9-B). Dans la plage de 10^{-4} à 10^{-7} mol/L, l'équation de régression linéaire peut être exprimée sous la forme : $I_p (\mu A) = 0,519 [RhB] (\mu M) + 76,115$ ($R^2 = 0,9945$), et dans la plage de 10^{-7} à 10^{-9} mol/L, l'équation de régression linéaire était obtenue comme suit : $I_p (\mu A) = 215,084 [RhB] (\mu M) + 45,376$ ($R^2 = 0,992$). De plus, la plus faible limite de détection a été évaluée à 1,21 nM pour un rapport signal/bruit de 3 ($S/N = 3$).

Les paramètres analytiques pour la détection de la RhB utilisant différentes électrodes a été résumée dans le tableau VI-2. Le p-β-CD-BC/SPE présentait une plage linéaire raisonnable et une limite de détection plus basse, et s'est avéré être un outil plus prometteur pour la détermination sensible de RhB. Ces résultats démontrent que la bonne performance de p-β-CD-BC/SPE est attribuée à la combinaison des avantages de β-CD et de biochar [279]. De plus, l'électrode proposée présente un temps de réponse rapide. Globalement, le p-β-CD-BC s'avère être un modificateur d'électrode efficace pour la détection de RhB en solution aqueuse.

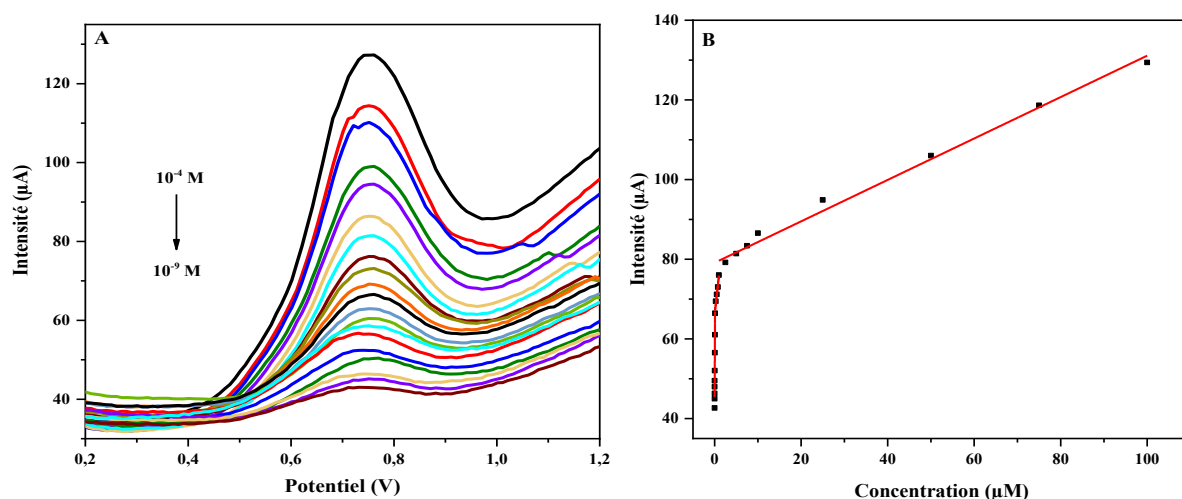


Figure VI-9 : Courbe de calibration pour différentes concentrations de RhB enregistrée sur l’p-β-CD-BC/SPE dans les conditions optimisées (A) et courbe d’étalonnage linéaire correspondante (B).

Tableau VI-2 : Comparaison de l’efficacité de l’p-β-CD-BC/SPE avec différentes électrodes modifiées pour la détection électrochimique de la RhB.

Matériaux	Méthode	Domaine de linéarité (μM)	LOD (nM)	Référence
GCE	DPV	0,01 - 2	6	[280]
β-CD-AuNPs/H CNS/GCE	DPV	0,01 - 2	2	[276]
MWCNTs-COOH/IL/GCE	DPV	0,005 - 60	1	[269]
SPZP/NAF/GCE	SWSV	0,01 - 5	4,3	[43]
Cu@CS/GCE	DPV	0,3 - 30	100	[277]
GS/GCE	DPV	0,005 - 0,12	1,5	[281]
ZIF-67/rGO/GCE	DPV	0,001 - 0,92	4	[282]
MnO ₂ NR ₅ -ERGO/GCE	SDLSV	0,001 - 0,02	6	[271]
p-β-CD-BC/SPE	SWV	0,001 - 100	1,2	Ce travail

VII. Études des interférences

La sélectivité de l’électrode p-β-CD-BC/SPE a également été étudiée par rapport à d’autres ions interférents possibles dans l’échantillon réel, notamment certains ions métalliques et composés organiques. La limite de tolérance a été établie en tant que concentration maximale des substances interférentes pouvant entraîner une erreur relative supérieure à $\pm 5\%$ [283]. Les résultats expérimentaux ont révélé des concentrations 10 fois supérieures de Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ,

Mn²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, rouge neutre, rouge de méthyle, hélianthine et bleu de méthylène n'ont pas eu d'influence apparente sur le courant de pic de réponse de 10 µM de RhB, avec que les valeurs de RSD étaient inférieures à 4,89 %. Ces résultats démontrent que l'électrode p-β-CD-BC/SPE proposée présente une grande sélectivité pour la détection de la RhB et peut être utilisée avec succès dans les dosages de la RhB à l'aide d'échantillons réels.

Tableau VI-3 : Effet des interférents sur la détection de RhB.

Interférence	Intensité (µA)	Recouvrement (%)	RSD (%)
Sans	139,432	100	--
Zn (II)	144,875	103,904	2,06
Fe (II)	135,22	96,979	4,89
Mg (II)	133,45	95,71	4,81
Mn (II)	137,791	98,82	0,59
Ca (II)	132,811	95,25	2,49
Cu (II)	142,67	100,89	1,14
Ni (II)	138,782	99,53	0,23
Rouge neutre	134,983	96,82	1,65
Rouge de méthyle	134,085	96,17	1,95
Hélianthine	135,229	96,99	1,55
Bleu de méthylène	140,967	101,12	0,55

VIII. Applications réelles dans des échantillons alimentaires

Dans cette partie, une évaluation a été réalisée pour étudier l'application de l'électrode p-β-CD-BC/SPE dans la détermination de la RhB présente dans des échantillons alimentaires, tels que le jus de tomate et le jus des fruits provenant d'un marché local. Pour vérifier la précision de la méthode, une méthode additionnelle standard a été utilisée [43]. Les signaux de courant obtenus par SWV ont été comparés à ceux obtenus par la spectroscopie UV-Vis. À partir de la régression linéaire obtenue dans la Figure VI-10, des limites de détection de 1,49 nM pour l'échantillon le jus de tomate et de 1,96 nM pour le jus des fruites ont été déterminées, avec des coefficients de corrélation élevés.

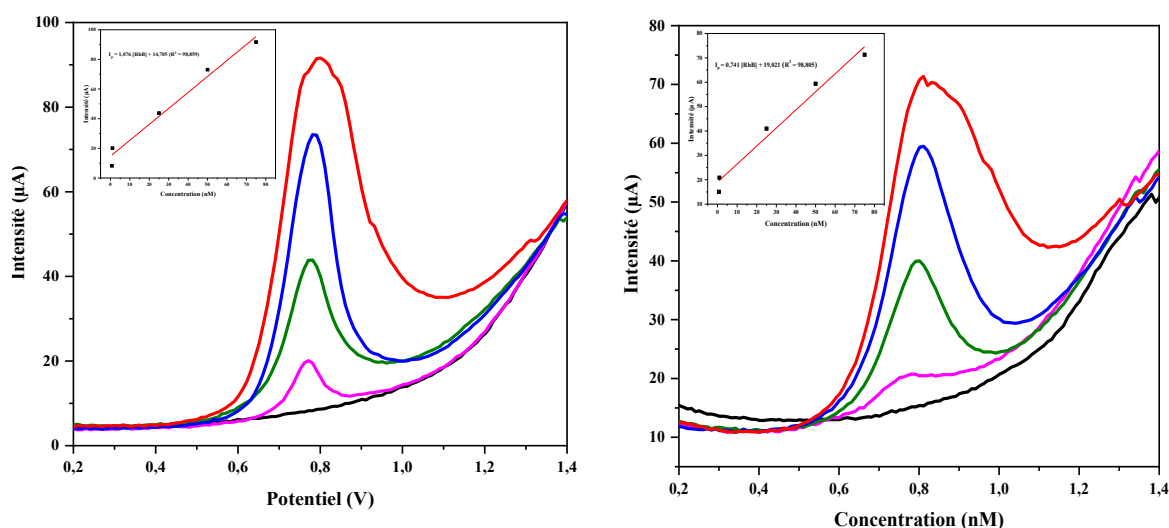


Figure VI-10 : Courbe d'étalonnage du RhB par l'p-β-CD-BC/SPE à différentes concentrations enregistrées dans les conditions optimales pour les échantillons de jus de tomate et de jus de fruits.

Tableau VI-4 : Résultats de recouvrement obtenus pour la détection du RhB dans les échantillons alimentaires par l'p-β-CD-BC/SPE.

Echantillon	SWV			UV-vis	
	Ajoutée (nM)	Trouvée (nM)	Recouvrement (%)	Trouvée (nM)	Recouvrement (%)
Jus de tomate	0	0,000	--	0,000	--
	5	4,935	98,70	5,159	103,18
	10	10,108	101,08	10,056	100,56
	15	15,159	101,06	15,201	101,13
Jus des fruits	0	0,000	--	0,000	--
	5	5,181	103,62	5,089	101,78
	10	10,189	101,89	10,236	102,36
	15	15,610	104,06	15,014	100,09

Les résultats des mesures sont récapitulés dans le tableau VI-3. Aucun pic voltammétrique correspondant à la RhB n'a été observé lors de l'analyse des échantillons, ce qui indique l'absence de RhB dans les échantillons testés. Après l'ajout de RhB standard, les récupérations étaient de 98,70 à 104,06 %, ce qui démontre ainsi la fiabilité de la méthode. De plus, les résultats obtenus par le p-β-CD-BC/SPE sont en bon accord avec ceux obtenus par spectroscopie UV-Vis, ce qui confirme la validité de la méthode électrochimique. Le caractère

jetable de l'électrode présente également des avantages en termes de gain de temps et évitement d'une diminution de la sensibilité due au processus de régénération, ce qui est particulièrement bénéfique pour les tests in situ. En résumé, le p- β -CD-BC/SPE présente un potentiel énorme et des applications prospères, notamment pour les capteurs commerciaux et les scénarios de surveillance sur site.

Conclusion

Une nouvelle électrode sérigraphique portable, peu coûteuse et sensible pour la détermination électrochimique de la rhodamine B a été développée. Cette électrode a été fabriquée de manière simple en utilisant du biochar et du p- β -CD. Les effets synergiques du biochar et du β -CD ont permis à l'électrode modifiée p- β -CD-BC/SPE de présenter un processus électrochimique irréversible, ainsi que les caractéristiques d'un système contrôlé par diffusion et adsorption. Dans des conditions optimales, le capteur proposé présente une excellente sensibilité, avec une limite de détection de l'ordre de 1,2 nM. De plus, le p- β -CD-BC/SPE présente une bonne sélectivité, ce qui en fait un candidat prometteur pour la détermination de RhB dans des applications réelles. Enfin, le capteur développé a été avec succès appliqué à la détermination de la RhB dans différents échantillons alimentaires réels, notamment un extrait de tomate et du jus des fruits.

Conclusion générale et Perspectives

Cette thèse présente l'élaboration de nouveaux capteurs électrochimiques en utilisant du biochar dérivé des coquilles de noix pour la détection des micropolluants tels que les métaux lourds et la rhodamine B à l'état de traces dans divers échantillons réels. Elle comprend la préparation et la caractérisation du biochar des coquilles de noix, suivies de l'optimisation de ses propriétés en utilisant différents matériaux tels que l'oxyde de bismuth, la poly-tyrosine et la β -cyclodextrine par des méthodes simples de fonctionnalisation, dans le but d'application dans la détection électrochimique.

Les résultats obtenus conduisent aux conclusions suivantes :

La première partie de cette thèse a été consacrée à l'étude des performances globales du biochar des coquilles de noix. Le biochar a été préparé en utilisant une méthode de pyrolyse après une activation chimique à l'acide phosphorique, et a été examiné à l'aide de différentes méthodes d'analyse. Les résultats de cette étude indiquent que les coquilles de noix constituent un excellent choix pour produire du biochar de haute qualité. Le biochar obtenu présente une faible teneur en humidité et en cendres, mais une forte teneur en matières volatiles, notamment en lignine. La pyrolyse a permis de réduire la teneur en humidité et en matières volatiles, ce qui a augmenté la teneur en carbone fixe du biochar. L'analyse élémentaire a également révélé une teneur en carbone plus élevée dans le biochar par rapport à la biomasse de coquilles de noix, ce qui témoigne de l'enrichissement en carbone pendant la pyrolyse. De plus, la présence de minéraux inorganiques tels que le calcium et le potassium dans le biochar peut catalyser les réactions de pyrolyse. L'analyse thermique a montré la décomposition et la volatilisation des composés organiques lors du chauffage des coquilles de noix, tandis que le biochar s'est avéré plus stable, notamment sous atmosphère inerte. L'évaluation du pH a révélé la présence de groupes fonctionnels acides et basiques à la surface de la biomasse et du biochar, tandis que l'analyse FTIR a détecté la présence de groupes fonctionnels hydroxyle et d'autres groupes fonctionnels ciblables. La caractérisation par diffraction des rayons X a démontré une structure microcristalline plus ordonnée du biochar après pyrolyse à haute température, tandis que l'analyse morphologique a révélé une plus grande porosité et une complexité accrue de la surface du biochar par rapport à la biomasse de coquilles de noix. De plus, les indices d'iode et de bleu de méthylène ont indiqué une plus grande surface spécifique pour le biochar. Dans l'ensemble, ces caractérisations permettent de mieux comprendre les propriétés des résidus de

biomasse de coquilles de noix et de leur biochar, et mettent en évidence leur potentiel d'application dans les capteurs électrochimiques.

Au cours de cette étude, une approche a été proposée pour l'utilisation d'un biochar dérivé des coquilles de noix, dopé avec un film mince de bismuth, comme modificateur d'électrode pour la détection des ions plomb. Trois techniques électrochimiques, à savoir la voltammétrie cyclique, la voltammétrie à onde carrée et la spectroscopie d'impédance électrochimique, ont été utilisées pour caractériser et évaluer les performances de l'électrode modifiée. Les résultats des caractérisations électrochimiques préliminaires ont démontré une amélioration de la sensibilité et des performances de détection de l'électrode modifiée par rapport à l'électrode à pâte de carbone non modifiée. L'incorporation du biochar dans la pâte de carbone a augmenté la surface électroactive de l'électrode, favorisant ainsi une interaction plus efficace avec les ions plomb. Les tests de spectroscopie d'impédance électrochimique ont confirmé une amélioration de la conductivité de l'électrode modifiée et une facilitation du transfert d'électrons. L'effet de la vitesse de balayage a été analysé, révélant que le processus de détection électrochimique est quasi-réversible, régulé par une combinaison de diffusion contrôlée et d'adsorption des ions du plomb. Les conditions expérimentales ont été optimisées en ajustant divers facteurs tels que les électrolytes de support, le pH de la solution, la concentration de l'électrolyte, la quantité de biochar ajoutée, les paramètres de la voltammétrie à onde carrée (amplitude, durée de la marche, durée de l'impulsion), le potentiel de dépôt, le temps d'accumulation et la concentration de dépôt de bismuth. Les résultats obtenus dans les conditions optimisées ont montré une bonne sensibilité de détection du plomb, avec une limite de détection de 0,85 nM. L'électrode modifiée a également présenté une bonne reproductibilité, avec un coefficient de variation de 4,21 % ($n=3$). Malgré la présence d'interférences, l'électrode modifiée a démontré sa capacité à détecter le plomb, ce qui la rend prometteuse pour l'analyse d'échantillons réels d'eau potable.

Dans le même objectif, une nouvelle approche a été proposée pour développer une électrode modifiée à base de pâte de carbone en incorporant du biochar préparé et en électrodéposant de la poly-tyrosine à sa surface. La caractérisation électrochimique des électrodes modifiées a démontré une amélioration du comportement redox et des intensités de courant par rapport à l'électrode non modifiée. L'effet synergique entre le film de poly-tyrosine et le biochar a augmenté la surface électroactive et amélioré les propriétés électriques de l'électrode grâce à une forte capacité d'adsorption et une capacité de complexation spécifique. Les résultats des tests d'impédance électrochimique ont confirmé les améliorations dans le transfert de charge et la réactivité électrochimique des électrodes modifiées. Ensuite, l'influence de la vitesse de

balayage sur le mécanisme électrochimique du processus rédox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sur l'électrode p-Tyr-BC-EPC a été étudiée. Les mesures de l'effet de vitesse de balayage ont confirmé un mécanisme mixte de contrôle diffusion-adsorption. Des mécanismes électrochimiques possibles pour la détection des ions de métaux lourds ont été proposés, mettant en évidence les phases d'accumulation, de préconcentration et de stripping. Les conditions expérimentales optimisées pour la plateforme p-Tyr-BC-EPC ont été évaluées, et les expériences ont montré de bonnes performances analytiques pour la détection des ions Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} , avec les limites de détection inférieures à 0,38 nM, une bonne sélectivité, une répétabilité et une reproductibilité satisfaisantes. Enfin, l'étude a démontré que l'électrode p-Tyr-BC-EPC pour la détection simultanée de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} a été utilisée avec succès dans des échantillons d'eau et de sol. Cette approche offre des perspectives intéressantes pour le développement de capteurs électrochimiques avancés dans le domaine de l'analyse environnementale.

Cette étude se concentre également sur la détermination de la rhodamine B par un système électrochimique miniature utilisant une électrode en carbone sérigraphique modifiée avec du biochar à base des coquilles de noix fonctionnalisée avec des polymères de β -cyclodextrine (p- β -CD-BC/SPE). La surface de l'électrode modifiée a été caractérisée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), révélant une surface rugueuse avec une distribution homogène de la β -cyclodextrine et du biochar. Les caractéristiques électrochimiques du p- β -CD-BC/SPE ont été étudiées, montrant une amélioration du taux de transfert d'électrons et de la réactivité électrochimique par rapport aux électrodes non modifiées. Des mesures d'impédance électrochimique ont confirmé la bonne conductivité électrique du p- β -CD-BC/SPE. L'étude a également examiné l'effet de la vitesse de balayage sur les caractéristiques de réaction du système. Les résultats ont montré que la réaction électrochimique sur l'électrode p- β -CD-BC/SPE est contrôlée à la fois par la diffusion et l'adsorption. Les performances de p- β -CD-BC/SPE sont améliorées après l'optimisation des conditions expérimentales, telles que la variation de nature de l'électrolyte support, le pH de la solution, le potentiel et le temps d'accumulation, ainsi que le volume de modificateur déposé sur la surface. L'étude a montré que le p- β -CD-BC/SPE permet une détermination sensible de la RhB, avec une très faible limite de détection de l'ordre de 1,2 nM sous les conditions expérimentales optimales. De plus, ce système offre une sensibilité élevée, une sélectivité et une facilité d'utilisation, tout en étant économiquement abordable. L'approche analytique développée a été appliquée avec succès à la détermination du rhodamine B dans des échantillons alimentaires réel de jus de tomate et de fruits. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus par spectroscopie UV-Vis, et des

taux de recouvrement similaires ont été enregistrés, ce qui confirme la précision de détection de la rhodamine B sur l'électrode p-β-CD-BC/SPE.

En conclusion, cette thèse a démontré que le biochar dérivé des coquilles de noix présente des caractéristiques favorables pour élaborer des nouveaux capteurs électrochimiques très simples à préparer, facile à fonctionnaliser, peu coûteux, hautement sensibles, reproductibles et prometteurs pour la surveillance de traces d'ions de métaux lourds et de la rhodamine B dans l'environnement et les aliments.

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ouvrent la voie à des recherches futures visant à élargir les applications des capteurs électrochimiques à base de biochar dérivé des coquilles de noix. Parmi les perspectives envisagées, on peut mentionner :

- La réalisation de caractérisations supplémentaires pour approfondir la compréhension des propriétés du biochar à base de coquilles de noix.
- L'étude des mécanismes de détection par modélisation moléculaire pour mieux comprendre les mécanismes de détection.
- L'exploration de la capacité du biochar préparé à détecter d'autres types de polluants, tels que les résidus pharmaceutiques ou d'autres produits chimiques comme les phénols et les pesticides.
- Le développement de nouveaux matériaux de fonctionnalisation pour améliorer les performances des capteurs électrochimiques à base de biochar des coquilles de noix.
- L'exploration de nouveaux matériaux dérivés des coquilles de noix par de nouvelles techniques de valorisation, dans le but d'améliorer encore les performances des capteurs électrochimiques, en les rendant plus sensibles et sélectifs.
- L'intégration des capteurs électrochimiques à base de biochar des coquilles de noix dans des systèmes de surveillance environnementale en temps réel et continue, dans divers domaines tels que la santé, l'environnement ou la sécurité alimentaire.
- L'établissement d'une étude technico-économique de production des matériaux préparés au cours de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] M. Włodarczyk-Makuła, E. Wiśniowska, and A. Popenda, “Monitoring of organic micropollutants in effluents as crucial tool in sustainable development,” *J. Problemy Ekorozwoju*, vol. 13, no 2, p. 219-198, 2018.
- [2] P. Bhatt, G. Bhandari, and M. Bilal, “Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: Recent tendencies and perspectives,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 3, p. 107598, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.107598.
- [3] E. Undeman, K. Rasmusson, I. Kokorite, M. T. Leppänen, M. M. Larsen, K. Pazdro, G. Siedlewicz, “Micropollutants in urban wastewater: large-scale emission estimates and analysis of measured concentrations in the Baltic Sea catchment,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 178, p. 113559, 2022, doi: 10.1016/j.marpolbul.2022.113559.
- [4] K. T. Vadiraj, R. R. Achar, and S. Sirigeri, “A review on emerging micropollutants: sources, environmental concentration and toxicity,” *Bionatura*, vol. 6, no. 4, p. 2305–2325, 2021, doi: 10.21931/RB/2021.06.04.29.
- [5] A. R. Ribeiro, M. Pedrosa, N. F. F. Moreira, M. F. R. Pereira, and A. M. T. Silva, “Environmental friendly method for urban wastewater monitoring of micropollutants defined in the Directive 2013/39/EU and Decision 2015/495/EU,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1418, p. 140–149, 2015, doi: 10.1016/j.chroma.2015.09.057.
- [6] H. N. Nayan Kumar, D.H. Nagaraju, Z. Yhobu, P. Shivakumar, K.S. Manjunatha Kumara, S. Budagumpi and B.M. Praveen, “Recent advances in on-site monitoring of heavy metal ions in the environment,” *Microchem. J.*, vol. 182, p. 107894, 2022, doi: 10.1016/j.microc.2022.107894.
- [7] M. Necibi, A. Atayat, and N. Mzoughi, “Methods of determination of micropollutants in different marine matrices,” *Mar. Environ. Divers. Threat. Conserv.*, p. 257–303, 2020.
- [8] C. Post, N. Heyden, A. Reinartz, A. Foerderer, S. Bruelisauer, V. Linnemann, W. Hug and F. Amann, “Possibilities of Real Time Monitoring of Micropollutants in Wastewater using Laser-Induced Raman & Fluorescence Spectroscopy (LIRFS) and Artificial Intelligence (AI),” *Sensors*, vol. 22, no. 13, p. 4668, 2022, doi: 10.3390/s22134668.
- [9] A. García-Miranda Ferrari, P. Carrington, S. J. Rowley-Neale, and C. E. Banks, “Recent advances in portable heavy metal electrochemical sensing platforms,” *Water Research & Technology*, vol. 6, no. 10. 2020. doi: 10.1039/d0ew00407c.
- [10] R. Jothi Ramalingam, M. Sivachidambaram, J. J. Vijaya, H. A. Al-Lohedan, and M. R. Muthumareeswaran, “Synthesis of porous activated carbon powder formation from fruit peel and cow dung waste for modified electrode fabrication and application,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 142, p. 105800, 2020, doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105800.
- [11] Q. WU, H. M. BI, and X. J. HAN, “Research Progress of Electrochemical Detection of Heavy Metal Ions,” *Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 49, no. 3, p. 330–340, 2021, doi: 10.1016/S1872-2040(21)60083-X.
- [12] M. N. Norizan, M. Harussani Moklis, S. Z. Ngah Demon, N. Abdul Halim, A. Samsuri, Imran Syakir Mohamad, Victor Feizal Knight and Norli Abdullah, “Carbon nanotubes: Functionalisation and their application in chemical sensors,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 71,

p. 43704–43732, 2020, doi: 10.1039/d0ra09438b.

- [13] A. Rana, N. Baig, and T. A. Saleh, “Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications – A review,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 833, p. 313–332, 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.12.019.
- [14] S. R. Benjamin and E. J. Miranda Ribeiro Júnior, “Graphene-Based electrochemical sensors for detection of environmental pollutants,” *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.*, vol. 29, p. 100381, 2022, doi: 10.1016/j.coesh.2022.100381.
- [15] A. Moutcine, C. Laghlmi, Y. Ziat, M. A. Smaini, S. E. El Qouatli, M. Hammi and A. Chtaini, “Preparation, characterization and simultaneous electrochemical detection toward Cd (II) and Hg(II) of a phosphate/zinc oxide modified carbon paste electrode,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 116, p. 107911, 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107911.
- [16] M. S. Devi, T. D. Thangadurai, S. Shanmugaraju, and C. Pon, “Eco-friendly Biomass waste from Walnut Shell for Pollutants Removal and Energy Storage: A Review on Waste to Wealth Transformation,” *Heliyon*, 2022, <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4263993>.
- [17] Z. Yildiz and S. Ceylan, “Pyrolysis of walnut shell biomass in fluidized bed reactor: Determination of optimum conditions for bio-char production,” *Environ. Res. Technol.*, vol. 1, no. 4, p. 47–51, 2018.
- [18] A. Jahanban-Esfahlan, R. Jahanban-Esfahlan, M. Tabibiazar, L. Roufegarinejad, and R. Amarowicz, “Recent advances in the use of walnut (: *Juglans regia* L.) shell as a valuable plant-based bio-sorbent for the removal of hazardous materials,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 12, p. 7026–7047, 2020, doi: 10.1039/c9ra10084a.
- [19] X. Y. Yu, Z. G. Liu, and X. J. Huang, “Nanostructured metal oxides/hydroxides-based electrochemical sensor for monitoring environmental micropollutants,” *Trends Environ. Anal. Chem.*, vol. 3, p. 28–35, 2014, doi: 10.1016/j.teac.2014.07.001.
- [20] M. V.S. Sant’Anna, S. W.M.M. Carvalho, A. Gevaerd, J. O.S. Silva b, Ewerton Santos a, I. S.C. Carregosa, A. Wisniewski Jr., L. H. Marcolino-Junior, M. F. Bergamini, and E. M. Sussuchi, “Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination,” *Talanta*, vol. 220, p. 1–8, 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2020.121334.
- [21] H. Zhao, S. Ma, S. Zheng, S. Han, F. Yao, X. Wang, S. Wang, and K. Feng, “B-cyclodextrin functionalized biochars as novel sorbents for high-performance of Pb²⁺ removal,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 362, p. 206–213, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.027.
- [22] Q. Yu, J. Zou, C. Yu, G. Peng, G. Fan, L. Wang, S. Chen, L. Lu and Z. Wang, “Nitrogen Doped Porous Biochar/ β -CD-MOFs Heterostructures: Bi-Functional Material for Highly Sensitive Electrochemical Detection and Removal of Acetaminophen,” *Molecules*, vol. 28, no. 6, p. 2437, 2023, doi: 10.3390/molecules28062437.
- [23] G. Speranza, “The Role of Functionalization in the Applications of Carbon Materials: An Overview,” *J. Carbon Res.*, vol. 5, no. 4, p. 84, 2019, doi: 10.3390/c5040084.
- [24] R. Fuller, P. J. Landrigan, K. Balakrishnan, G. Bathan, S. Bose-O’Reilly, M. Barauer, J. Caravanos, T. Chiles, A. Cahen, L. Corra, M. Cropper, G. Ferraro, J. Hanna, D. Hanrahan, H. Hu, D. Hunter, G. Janata, R. Kupka, B. Lamphear, M. Lichtveld, Keith Martin, A.

- Mustapha, E. Sanchez-Triana, K. Sandilya, L. Schaeffli, J. Shaw, J. Seddon, W. Suk, M. M. Téllez-Rojo, and C. Yan, "Pollution and health: a progress update," *Lancet Planet. Heal.*, vol. 6, no. 6, p. e535–e547, 2022, doi: 10.1016/S2542-5196(22)00090-0.
- [25] P. O. Ukaogo, U. Ewuzie, and C. V. Onwuka, "Environmental pollution: Causes, effects, and the remedies," *Microorganisms for Sustainable Environment and Health*, p. 419–429, 2020, doi:10.1016/b978-0-12-819001-2.00021-8.
- [26] Naidu, R., Biswas, B., Willett, I. R., Cribb, J., Kumar Singh, B., et al., "Chemical pollution: A growing peril and potential catastrophic risk to humanity," *Environment International*, vol. 156, p. 106616, 2021, doi:10.1016/j.envint.2021.106616.
- [27] Galina M. Barinova, Dara V. Gaeva, and Eugene V. Krasnov, "Good Health and Well-Being - Hazardous Chemicals and Air, Water, and Soil Pollution and Contamination," *Good Health and Well-Being*, p. 255-266, 2020, doi:10.1007/978-3-319-95681-7.
- [28] R. A. Haggarty, "Evaluation of sampling and monitoring designs for water quality," *Thèse de doctorat en statistics*, sous la direction de E. Marian and Miller, Royaume-Uni, Université de Glasgow, 2012.
- [29] P. Kumar, S. E. Debele, J. Sahani, N. Rawat, B. Marti-Cardona, S. M. Alfieri, B. Basu, A. S. Basu, P. Bowyer, N. Charizopoulos, J. Jaakko, M. Loupis, M. Menenti, S. B. Mickovski, J. Pfeiffer, F. Pilla, J. Pröll, B. Pulvirenti, M. Rutzinger, S. Sannigrahi, and T. Zieher. "An overview of monitoring methods for assessing the performance of nature-based solutions against natural hazards," *Earth-Science Rev.*, vol. 217, 2021, doi: 10.1016/j.earscirev.2021.103603.
- [30] R. I. L. Eggen, J. Hollender, A. Joss, M. Schärer, and C. Stamm, "Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: The benefits of upgrading wastewater treatment plants," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 14, p. 7683–7689, 2014, doi: 10.1021/es500907n.
- [31] Y. Yang, X. Zhang, J. Jiang, J. Han, W. Li, X. Li, K. M. Y. Leung, S. A. Snyder, and P. J.J. Alvarez, "Which Micropollutants in Water Environments Deserve More Attention Globally?," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 56, no. 1, p. 13–29, 2022, doi: 10.1021/acs.est.1c04250.
- [32] M. B. Ahmed, J. L. Zhou, H. H. Ngo, W. Guo, N. S. Thomaidis, and J. Xu, "Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 323, p. 274–298, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.045.
- [33] Y. S. Khoo, P. S. Goh, W. J. Lau, A. F. Ismail, M. S. Abdullah, N. H. Mohd Ghazali, N. K. Yahaya, N. Hashim, A. R. Othman, A. Mohammed, N. Devi A/P. Kerisnan, M. Azroie, N. H. F. Hashim, J. Karim, and N. Abdullah, "Removal of emerging organic micropollutants via modified-reverse osmosis/nanofiltration membranes: A review," *Chemosphere*, vol. 305, p. 135-151, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135151.
- [34] A. Chavoshani, M. Hashemi, M. M. Amin, and S. C. Ameta, "Introduction-Emerging micropollutants and challenges," *Micropollutants and Challenges*, p. 1-33, 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-818612-1.00001-5.
- [35] T. Rasheed, M. Bilal, F. Nabeel, M. Adeel, and H. M. N. Iqbal, "Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment," *Environ. Int.*, vol. 122, p. 52–66, 2019, doi:

10.1016/j.envint.2018.11.038.

- [36] N. Z. Arman, S. Salmiati, A. Aris, M. R. Salim, T. H. Nazifa, M. S. Muhamad and M. Marpongahtun, "A review on emerging pollutants in the water environment: Existences, health effects and treatment processes," *Water (Switzerland)*, vol. 13, no. 22, p. 1–31, 2021, doi: 10.3390/w13223258.
- [37] J. Ahmad, S. Naeem, M. Ahmad, A. R. A. Usman, and M. I. Al-Wabel, "A critical review on organic micropollutants contamination in wastewater and removal through carbon nanotubes," *J. Environ. Manage.*, vol. 246, p. 214–228, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.05.152.
- [38] M. Marchand, "La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques," *Journal of water science*, vol. 2, n 2, p. 229-264, 2005, doi: <https://doi.org/10.7202/705030ar>.
- [39] Z. L. He, X. E. Yang, and P. J. Stoffella, "Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment," *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 19, no. 2–3, p. 125–140, 2005, doi: 10.1016/j.jtemb.2005.02.010.
- [40] M. Kumar, P. Borah, and P. Devi, "Priority and emerging pollutants in water," *Inorg. Pollut. Water*, p. 33–49, 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-818965-8.00003-2.
- [41] Y. Shao, Z. Chen, H. Hollert, S. Zhou, B. Deutschmann, and T. B. Seiler, "Toxicity of 10 organic micropollutants and their mixture: Implications for aquatic risk assessment," *Sci. Total Environ.*, vol. 666, p. 1273–1282, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.047.
- [42] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, and A. Posyniak, "Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 717, p. 137-222, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137222.
- [43] J. Zhang, L. Zhang, W. Wang, and Z. Chen, "Sensitive electrochemical determination of rhodamine B based on a silica-pillared zirconium phosphate/nafion composite modified glassy carbon electrode," *J. AOAC Int.*, vol. 99, no. 3, p. 760–765, 2016, doi: 10.5740/jaoacint.15-0262.
- [44] L.M. Skjolding, L. Jørgensen, K.S. Dyhr, C.J. Köppl, U.S. McKnight, P. Bauer-Gottwein, P. Mayer, P.L. Bjerg, and A. Baun, "Assessing the aquatic toxicity and environmental safety of tracer compounds Rhodamine B and Rhodamine WT," *Water Res.*, vol. 197, p. 117109, 2021, doi: 10.1016/j.watres.2021.117109.
- [45] D. R. Sulistina and S. Martini, "The effect of Rhodamine B on the cerebellum and brainstem tissue of *Rattus norvegicus*," *J. of Public Health Research*, vol. 9, p. 101–104, 2020, doi: 10.4081/jphr.2020.1812.
- [46] J. Mehta, S. K. Bhardwaj, N. Bhardwaj, A.K. Paul, P. Kumar, K. Kim, and A. Deep, "Progress in the biosensing techniques for trace-level heavy metals," *Biotechnology Advances*, vol. 34, no. 1, p. 47–60, 2016, doi: 10.1016/j.biotechadv.2015.12.001.
- [47] P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, and D. J. Sutton, "Molecular, Clinical and Environmental Toxicology," *Environmental Toxicology*, vol. 3, 2012, doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4.
- [48] M. B. Gumpu, S. Sethuraman, U. M. Krishnan, and J. B. B. Rayappan, "A review on detection of heavy metal ions in water - An electrochemical approach," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 213, p. 515–533, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.02.122.

- [49] Ministère de l'Équipement et de l'Eau, "Etat de Qualité de l'Eau au Maroc 2018 - 2020," 2021, www.water.gov.ma (consulté le 01/10/2023).
- [50] L. Croitoru and M. S. Editors, "Le Coût de la Dégradation de l'Environnement au Maroc," *Groupe de la banque mondiale*, no. 105633, 2017.
- [51] R. S. Bencheikh, "Le risque chimique au Maroc," *Publication officielle du Centre Antipoison du Maroc Ministère de la Santé*, N° 47- 4ème trimestre, 2020, www.capm-sante.ma (consulté le 01/10/2023).
- [52] Commission Permanente chargée des Affaires de l'Environnement et du Développement Régional, "La gouvernance par la gestion intégrée des ressources en eau au Maroc: Levier fondamental de développement durable," no. 15, 2014, www.cese.ma (consulté le 01/10/2023).
- [53] M. B. Gumpu, S. Sethuraman, U. M. Krishnan, and J. B. B. Rayappan, "A review on detection of heavy metal ions in water - An electrochemical approach," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 213, p. 515–533, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.02.122.
- [54] R. Judson, A. Richard, D. J. Dix, K. Houck, M. Martin, R. Kavlock, V. Dellarco, T. Henry, T. Holderman, P. Sayre, S. Tan, T. Carpenter, and E. Smith, "The toxicity data landscape for environmental chemicals," *Environ. Health Perspect.*, vol. 117, no. 5, p. 685–695, 2009, doi: 10.1289/ehp.0800168.
- [55] M. S. Braga, R. F. V. V. Jaimes, W. Borysow, O. F. Gomes, and W. J. Salcedo, "Portable multispectral colorimeter for metallic ion detection and classification," *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 8, p. 1730, 2017, doi: 10.3390/s17081730.
- [56] N. Voulvoulis, K. D. Arpon, and T. Giakoumis, "The EU Water Framework Directive: From great expectations to problems with implementation," *Sci. Total Environ.*, vol. 575, p. 358–366, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.09.228.
- [57] E. Commission, "Water Framework Directive (2000/60/EC)," *Off. J. Eur. Communities*, vol. L 269, p. 1–15, 2000.
- [58] Ministre de l'équipement, "Arrêté conjoint du ministre de l'équipement et du ministre chargé de l'aménagement du territoire, de l'urbanisme, de l'habitat et de l'environnement n°1275-01 du 10 chaabane 1423 (17octobre2002) définissant la grille de qualité des eaux de surface," vol. 1423, p. 1–11, 2002.
- [59] H. N. M. Ekramul Mahmud, A. K. Obidul Huq, and R. B. Yahya, "The removal of heavy metal ions from wastewater/aqueous solution using polypyrrole-based adsorbents: A review," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 18, p. 14778–14791, 2016, doi: 10.1039/c5ra24358k.
- [60] Z. AL BARAKEH, "Suivi de pollution atmosphérique par système multi-capteurs – méthode mixte de classification et de détermination d'un indice de pollution," *Thèse de doctorat en Génie des procédés*, sous la direction de Philippe BREUIL et Nathalie REDON, France, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2012.
- [61] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. Ploeg, S. van de Zee, and Coen J. Ritsema, "Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management," *Int. Soil Water Conserv. Res.*, vol. 3, no. 1, p. 57–65, 2015, doi: 10.1016/j.iswcr.2015.03.002.
- [62] L. Eddaif, A. Shaban, and J. Telegdi, "Sensitive detection of heavy metals ions based on the calixarene derivatives-modified piezoelectric resonators: a review," *Int. J. Environ.*

- Anal. Chem.*, vol. 99, no. 9, p. 824–853, 2019, doi: 10.1080/03067319.2019.1616708.
- [63] A. Hojjati-Najafabadi, M. Mansoorianfar, T. Liang, K. Shahin, and H. Karimi-Maleh, “A review on magnetic sensors for monitoring of hazardous pollutants in water resources,” *Sci. Total Environ.*, vol. 824, no. 86, p. 153844, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153844.
- [64] B. K. Bansod, T. Kumar, R. Thakur, S. Rana, and I. Singh, “A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 94, p. 443–455, 2017, doi: 10.1016/j.bios.2017.03.031.
- [65] C. Dincer, R. Bruch, E. Costa-Rama, M. T. Fernández-Abedul, A. Merkoçi, A. Manz, G. A. Urban, and F. Güder, “Disposable Sensors in Diagnostics, Food, and Environmental Monitoring,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 30, 2019, doi: 10.1002/adma.201806739.
- [66] S. H. Chen, Y. Li, P. Li, X. Xiao, M. Jiang, S. Li, W. Zhou, M. Yang, X. Huang, and W. Liu, “Electrochemical spectral methods for trace detection of heavy metals: A review,” *Trends Anal. Chem.*, vol. 106, p. 139–150, 2018, doi: 10.1016/j.trac.2018.07.005.
- [67] J. Baranwal, B. Barse, G. Gatto, G. Broncova, and A. Kumar, “Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review,” *Chemosensors*, vol. 10, no. 9, 2022, doi: 10.3390/chemosensors10090363.
- [68] G. Hanrahan, D. G. Patil, and J. Wang, “Electrochemical sensors for environmental monitoring: Design, development and applications,” *J. Environ. Monit.*, vol. 6, no. 8, p. 657–664, 2004, doi: 10.1039/b403975k.
- [69] L. Fu, A. Yu, and G. Lai, “Conductive hydrogel-based electrochemical sensor: A soft platform for capturing analyte,” *Chemosensors*, vol. 9, no. 10, p. 1–18, 2021, doi: 10.3390/chemosensors9100282.
- [70] I. G. Munteanu and C. Apetrei, “A Review on Electrochemical Sensors and Biosensors Used in Assessing Antioxidant Activity,” *Antioxidants*, vol. 11, no. 3, 2022, doi: 10.3390/antiox11030584.
- [71] L. Cui, J. Wu, and H. Ju, “Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic, organic and bio-materials,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 63, p. 276–286, 2015, doi: 10.1016/j.bios.2014.07.052.
- [72] J. Wei, J. Zhao, C. Li, X. Xie, Y. Wei, W. Shen, J. Wang, and M. Yang, “Highly sensitive and selective electrochemical detection of Pb(II) in serum via an α -Fe₂O₃/NiO heterostructure: Evidence from theoretical calculations and adsorption investigation,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 344, p. 130295, 2021, doi: 10.1016/j.snb.2021.130295.
- [73] M. Cai, “Hybrid materials based on inorganic glasses doped with organophosphorus molecules for light emitting electrochemical cell applications,” *Thèse de doctorat en sciences de matériaux*, sous la direction de Xianghua ZHANG, France, Institut National des Sciences Appliquées Rennes, 2022.
- [74] A. D. Pournara, G. D. Tarlas, G. S. Papaefstathiou, and M. J. Manos, “Chemically modified electrodes with MOFs for the determination of inorganic and organic analytes via voltammetric techniques: A critical review,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 6, no. 12, p. 3440–3455, 2019, doi: 10.1039/c9qi00965e.

- [75] M. Mehmandoust, G. Li, and N. Erk, "Biomass-Derived Carbon Materials as an Emerging Platform for Advanced Electrochemical Sensors: Recent Advances and Future Perspectives," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 62, no. 11, p. 4628-4635, 2023, doi: 10.1021/acs.iecr.2c03058.
- [76] A. A. Ciucu, "Chemically Modified Electrodes in Biosensing," *Journal of Biosensors & Bioelectronics*, vol. 5, no. 3, 2014, doi:10.4172/2155-6210.1000154
- [77] Royce W. Murray, "Chemically Modified Electrodes", *Acc. Chem. Res.* vol. 13, p. 135-141, 1980.
- [78] W. Boumya, N. Taoufik, M. Achak, and N. Barka, "Chemically modified carbon-based electrodes for the determination of paracetamol in drugs and biological samples," *J. Pharm. Anal.*, vol. 11, no. 2, p. 138–154, 2021, doi: 10.1016/j.jpha.2020.11.003.
- [79] Y. Hui, Z. Huang, M. E. E. Alahi, A. Nag, S. Feng, and S. C. Mukhopadhyay, "Recent Advancements in Electrochemical Biosensors for Monitoring the Water Quality," *Biosensors*, vol. 12, no. 7, p. 1–31, 2022, doi: 10.3390/bios12070551.
- [80] D. Mandler and S. Kraus-Ophir, "Self-assembled monolayers (SAMs) for electrochemical sensing," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, no. 7–8, p. 1535–1558, 2011, doi: 10.1007/s10008-011-1493-6.
- [81] M. Willander, P. Klason, L. L. Yang, S. M. Al-Hilli, Q. X. Zhao, and O. Nur, "ZnO nanowires: Chemical growth, electrodeposition, and application to intracellular nano-sensors," *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 5, no. 9, p. 3076–3083, 2008, doi: 10.1002/pssc.200779232.
- [82] C. Vedhi, G. Selvanathan, P. Arumugam, and P. Manisankar, "Electrochemical sensors of heavy metals using novel polymer-modified glassy carbon electrodes," *Ionics (Kiel)*, vol. 15, no. 3, p. 377–383, 2008, doi: 10.1007/s11581-008-0277-1.
- [83] J. Hong, Y. Wang, L. Zhu, and L. Jiang, "An electrochemical sensor based on gold-nanocluster-modified graphene screen-printed electrodes for the detection of β -lactoglobulin in milk," *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 14, p. 1–12, 2020, doi: 10.3390/s20143956.
- [84] R. Rejithamol and S. Beena, "Carbon Paste Electrochemical Sensors for the Detection of Neurotransmitters," *Front. Sensors*, vol. 3, p. 1–9, 2022, doi: 10.3389/fsens.2022.901628.
- [85] N. Nesakumar, S. Berchmans, and S. Alwarappan, "Chemically modified carbon based electrodes for the detection of reduced glutathione," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 264, p. 448–466, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.01.224.
- [86] P. S. Adarakatti and S. K. Kempahanumakkagari, "Modified electrodes for sensing", *Electrochemistry*, vol. 15, p. 58-95, 2019, doi: 10.1039/9781788013895-00058.
- [87] A. Dekanski, J. Stevanović, R. Stevanović, B. Ž. Nikolić, and V. M. Jovanović, "Glassy carbon electrodes: I. Characterization and electrochemical activation," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 8, p. 1195–1205, 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00228-1.
- [88] B. Uslu and S. A. Ozkan, "Electroanalytical application of carbon based electrodes to the pharmaceuticals," *Anal. Lett.*, vol. 40, no. 5, p. 817–853, 2007, doi: 10.1080/00032710701242121.

- [89] K. Vytras, I. Švancara, K. Kalcher, and A. Walcarius, “Electroanalyses with carbon paste electrodes,” 1st Edition, 2012.
- [90] J. Wang, B. Tian, V. B. Nascimento, and L. Angnes, “Performance of screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 23, p. 3459–3465, 1998, doi: 10.1016/S0013-4686(98)00092-9.
- [91] S. Fletcher, “Screen-Printed Carbon Electrodes,” *Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, vol. 16, p. 425–443, 2016, doi: 10.1002/9783527697489.ch12.
- [92] H. Li, H. an Xi, S. Zhu, Z. Wen, and R. Wang, “Preparation, structural characterization, and electrochemical properties of chemically modified mesoporous carbon,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 96, no. 1–3, p. 357–362, 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2006.07.021.
- [93] B. B. Arnold and G. W. Murphy, “Studies on the electrochemistry of carbon and chemically-modified carbon surfaces,” *J. Phys. Chem.*, vol. 65, no. 1, p. 135–138, 1961, doi: 10.1021/j100819a038.
- [94] Y. Zhang, Y. Liu, Y. Bai, Y. Liu, and E. Xie, “Boosting the electrochemical properties of carbon materials as bipolar electrodes by introducing oxygen functional groups,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 58, p. 35295–35301, 2020, doi: 10.1039/d0ra06888h.
- [95] G. Zhao, H. Wang, and G. Liu, “Recent advances in chemically modified electrodes, microfabricated devices and injection systems for the electrochemical detection of heavy metals: A review,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, no. 9, p. 8622–8641, 2017, doi: 10.20964/2017.09.39.
- [96] M. R. Pacheco, S. C. Barbosa, R. F. N. Quadrado, A. R. Fajardo, and D. Dias, “Glassy carbon electrode modified with carbon black and cross-linked alginate film: a new voltammetric electrode for paraquat determination,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 411, no. 15, p. 3269–3280, 2019, doi: 10.1007/s00216-019-01769-3.
- [97] M. Sajid, M. K. Nazal, M. Mansha, A. Alsharaa, S. M. S. Jillani, and C. Basheer, “Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid: A review,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 76, p. 15–29, 2016, doi: 10.1016/j.trac.2015.09.006.
- [98] S. Michalkiewicz, A. Skorupa, and M. Jakubczyk, “Carbon materials in electroanalysis of preservatives: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 24, p. 7630, 2021, doi: 10.3390/ma14247630.
- [99] T. D. Nguyen, M. T. N. Nguyen, and J. S. Lee, “Carbon-Based Materials and Their Applications in Sensing by Electrochemical Voltammetry,” *Inorganics*, vol. 11, no. 2, 2023, doi: 10.3390/inorganics11020081.
- [100] L. Mohapatra, D. Cheon, and S. H. Yoo, “Carbon-Based Nanomaterials for Catalytic Wastewater Treatment: A Review,” *Molecules*, vol. 28, no. 4, 2023, doi: 10.3390/molecules28041805.
- [101] P. Prasertying, M. Yamkesorn, K. Chimsaard, N. Thepsuparungsikul, S. Chaneam, K. Kalcher, and R. Chaisuksant, “Modified pencil graphite electrode as a low-cost glucose sensor,” *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 5, no. 3, p. 330–336, 2020, doi: 10.1016/j.jsamd.2020.07.004.
- [102] S. I. R. Malha, J. Mandli, A. Ourari, and A. Amine, “Carbon black-modified electrodes

- as sensitive tools for the electrochemical detection of nitrite and nitrate,” *Electroanalysis*, vol. 25, no. 10, p. 2289–2297, 2013, doi: 10.1002/elan.201300257.
- [103] R. Sandulescu, M. Tertis, C. Cristea, and E. Bodoki, “New Materials for the Construction of Electrochemical Biosensors,” *Biosens. - Micro Nanoscale Appl.*, p. 1–36, 2015, doi: 10.5772/60510.
- [104] Z. Liu, Q. Ling, Y. Cai, L. Xu, J. Su, K. Yu, X. Wu, J. Xu, B. Hu and X. Wang, “Synthesis of carbon-based nanomaterials and their application in pollution management,” *Nanoscale Adv.*, vol. 4, no. 5, p. 1246–1262, 2022, doi: 10.1039/d1na00843a.
- [105] S. J. Malode, M. M. Shanbhag, R. Kumari, D. S. Dkhar, P. Chandra, and N. P. Shetti, “Biomass-derived carbon nanomaterials for sensor applications,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 222, p. 115102, 2023, doi: 10.1016/j.jpba.2022.115102.
- [106] Q. Wang, Q. Xue, T. Chen, J. Li, Y. Liu, X. Shan, F. Liu, and J. Jia, “Recent advances in electrochemical sensors for antibiotics and their applications,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 32, no. 2, p. 19–29, 2021, doi: 10.1016/j.cclet.2020.10.025.
- [107] E. Bodoki, R. Săndulescu, and L. Roman, “Method validation in quantitative electrochemical analysis of colchicine using glassy carbon electrode,” *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 5, no. 3, p. 766–778, 2007, doi: 10.2478/s11532-007-0034-8.
- [108] T. Verbić, Z. Dorkó, and G. Horvai, “Selectivity in analytical chemistry,” *Rev. Roum. Chim.*, vol. 58, no. 7–8, p. 569–575, 2013.
- [109] S. A. Ozkan, J.-M. Kauffmann, and P. Zuman, “Electroanalysis in Biomedical and Pharmaceutical Sciences :Voltammetry, Amperometry, Biosensors, Applications,” *Monographs in Electrochemistry*, 2015, <https://doi.org/10.1007/978-3-662-47138-8>.
- [110] D. A. Armbruster and T. Pry, “Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation,” *Clin. Biochem. Rev.*, vol. 29, p. S49-52, 2008,
- [111] K. S. Galhardo, T. R. L. Dadamos, R. J. N. Bettencourt da Silva, and S. A. S. Machado, “Development and validation of an advanced electrochemical sensor for the fast and cheap determination of hydrochlorothiazide in urine samples using the Monte-Carlo method for uncertainty evaluation,” *Talanta*, vol. 215, p. 120883, 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2020.120883.
- [112] E. Desimoni and B. Brunetti, “Presenting Analytical Performances of Electrochemical Sensors. Some Suggestions,” *Electroanalysis*, vol. 25, no. 7, p. 1645–1651, 2013, doi: 10.1002/elan.201300150.
- [113] A. C. and A. Morri, “Electroanalytical Sensor Technology,” *Electrochemistry*, 2013, doi: 10.5772/51480.
- [114] F. Qin, C. Zhang, G. Zeng, D. Huang, X. Tan, and A. Duan, “Lignocellulosic biomass carbonization for biochar production and characterization of biochar reactivity,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 157, p. 112056, 2022, doi: 10.1016/j.rser.2021.112056.
- [115] N. Jovičić, A. Antonović, A. Matin, S. Antolović, S. Kalambura, and T. Krička, “Biomass Valorization of Walnut Shell for Liquefaction Efficiency,” *Energies*, vol. 15, no. 2, 2022, doi: 10.3390/en15020495.
- [116] X. Luo, S. Chen, T. Hu, Y. Chen, and F. Li, “Renewable biomass-derived carbons for

- electrochemical capacitor applications,” *SusMat*, vol. 1, no. 2, p. 211–240, 2021, doi: 10.1002/sus2.8.
- [117] L. Benny, A. John, A. Varghese, G. Hegde, and L. George, “Waste elimination to porous carbonaceous materials for the application of electrochemical sensors: Recent developments,” *J. Clean. Prod.*, vol. 290, p. 125759, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125759.
- [118] H. Madzaki, W. A. W. A. B. Karimghani, Nurzalikharebitanim, and Azilbaharialias, “Carbon Dioxide Adsorption on Sawdust Biochar,” in *Procedia Engineering*, 2016, vol. 148, p. 718–725. doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.591.
- [119] P. Chakraborty, S. D. Singh, I. Gorai, D. Singh, W. U. Rahman, and G. Halder, “Explication of physically and chemically treated date stone biochar for sorptive remotion of ibuprofen from aqueous solution,” *J. Water Process Eng.*, vol. 33, n. p. 101022, 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.101022.
- [120] C. Karakaş, D. Özçimen, and B. İnan, “Potential use of olive stone biochar as a hydroponic growing medium,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 125, p. 17–23, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.05.005.
- [121] A. Lateef, R. Nazir, N. Jamil, S. Alam, R. Shah, M. N. Khan, M. Saleem, and S. Rehman, “Synthesis and characterization of environmental friendly corncob biochar based nano-composite – A potential slow release nano-fertilizer for sustainable agriculture,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 11, p. 100212, 2019, doi: 10.1016/j.enmm.2019.100212.
- [122] F. R. Vieira, C. M. Romero Luna, G. L. A. F. Arce, and I. Ávila, “Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 132, 2020, doi: 10.1016/j.biombioe.2019.105412.
- [123] N. Sharma, P. Kaur, D. Jain, and M. S. Bhullar, “In-vitro evaluation of rice straw biochars’ effect on bispyribac-sodium dissipation and microbial activity in soil,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 191, p. 110204, 2020, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110204.
- [124] X. Zhang, Y. Zhang, H. H. Ngo, W. Guo, H. Wen, D. Zhang, C. Li, and L. Qi, “Characterization and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of spent coffee grounds based biochar and hydrochar,” *Sci. Total Environ.*, vol. 716, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137015.
- [125] D. Licursi, C. Antonetti, S. Fulignati, S. Vitolo, M. Puccini, E. Ribechini, L. Bernazzani, and A. M. R. Galletti, “In-depth characterization of valuable char obtained from hydrothermal conversion of hazelnut shells to levulinic acid,” *Bioresour. Technol.*, vol. 244, p. 880–888, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.012.
- [126] A. Bazargan, S. L. Rough, and G. McKay, “Compaction of palm kernel shell biochars for application as solid fuel,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 70, p. 489–497, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.08.015.
- [127] L. T. Popoola, “Nano-magnetic walnut shell-rice husk for Cd(II) sorption: design and optimization using artificial intelligence and design expert,” *Heliyon*, vol. 5, no. 8, p. e02381, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02381.
- [128] Y. Wang, Y. Hu, X. Hao, P. Peng, J. Shi, F. Peng, and R. Sun, “Hydrothermal synthesis

- and applications of advanced carbonaceous materials from biomass: a review,” *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 3, no. 3, p. 267–284, 2020, doi: 10.1007/s42114-020-00158-0.
- [129] H. Albatrni, H. Qiblawey, and M. J. Al-Marri, “Walnut shell based adsorbents: A review study on preparation, mechanism, and application,” *J. Water Process Eng.*, vol. 45, p. 102527, 2022, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102527.
- [130] S. Das, S. Ghosh, T. Kuila, N. C. Murmu, and A. Kundu, “Biomass-Derived Advanced Carbon-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction,” *Biomass*, vol. 2, no. 3, p. 155–177, 2022, doi: 10.3390/biomass2030010.
- [131] Ministère de l'énergie, des mines et de l'environnement (Royaume du Maroc), “Feuille de Route Nationale pour la Valorisation Énergétique de la Biomasse: Horizon 2030,” 2021, <https://www.gov.ma> (consulté le 01/10/2023).
- [132] “Noix : Le Maroc dans le top 20 des principaux pays producteurs,” 2020, <https://www.agrimaroc.ma/noix-maroc-production/#comments> (consulté le 01.10.2023).
- [133] F. H. Isikgor and C. R. Becer, “Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers,” *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 25, p. 4497–4559, 2015, doi: 10.1039/c5py00263j.
- [134] I. Neme, G. Gonfa, and C. Masi, “Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review,” *Heliyon*, vol. 8, no. 12, p. e11940, 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e11940.
- [135] V. Oriez, J. Peydecastaing, and P. Y. Pontalier, “Lignocellulosic biomass fractionation by mineral acids and resulting extract purification processes: Conditions, yields, and purities,” *Molecules*, vol. 24, no. 23, 2019, doi: 10.3390/molecules24234273.
- [136] I. Y. Eom, J. Kim, T. Kim, S. Lee, D. Choi, I. Choi, and J. Choi, “Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 104, p. 687–694, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2011.10.035.
- [137] Y. W. Low and K. F. Yee, “A review on lignocellulosic biomass waste into biochar-derived catalyst: Current conversion techniques, sustainable applications and challenges,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 154, p. 106245, 2021, doi: 10.1016/j.biombioe.2021.106245.
- [138] A. Saravanan and P. S. Kumar, “Biochar derived carbonaceous material for various environmental applications: Systematic review,” *Environ. Res.*, vol. 214, no. P1, p. 113857, 2022, doi: 10.1016/j.envres.2022.113857.
- [139] W. Tang, Y. Zhang, Y. Zhong, T. Shen, X. Wang, X. Xia, and J. Tu, “Natural biomass-derived carbons for electrochemical energy storage,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 88, p. 234–241, 2017, doi: 10.1016/j.materresbull.2016.12.025.
- [140] P. Dubey, V. Shrivastav, P. H. Maheshwari, and S. Sundriyal, “Recent advances in biomass derived activated carbon electrodes for hybrid electrochemical capacitor applications: Challenges and opportunities,” *Carbon N. Y.*, vol. 170, p. 1–29, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.07.056.
- [141] S. B. Patwardhan, S. Pandit, P. K. Gupta, N. K. Jha, J. Rawat, H. C. Joshi, K. Priya, M. Gupta, D. Lahiri, M. Nag, V. K. Thakur, and K. K. Kesari, “Recent advances in the

- application of biochar in microbial electrochemical cells,” *Fuel*, vol. 311, p. 122501, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122501.
- [142] S. S. Shah and M. A. Aziz, “Agricultural product-derived carbon for energy, sensing, and environmental applications: A mini-review,” *Bangladesh J. Plant Taxon.*, vol. 27, no. 2, p. 467–478, 2020, doi: 10.3329/bjpt.v27i2.50686.
- [143] N. M. Clauser, G. González, C. M. Mendieta, J. Kruyeniski, M. C. Area, and M. E. Vallejos, “Biomass waste as sustainable raw material for energy and fuels,” *Sustain.*, vol. 13, no. 2, p. 1–21, 2021, doi: 10.3390/su13020794.
- [144] C. S. G. P. Queirós, S. Cardoso, A. Lourenço, J. Ferreira, I. Miranda, M. J. V. Lourenço and H. Pereira, “Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 10, no. 1, p. 175–188, 2020, doi: 10.1007/s13399-019-00424-2.
- [145] L. Ndlwana, N. Raleie, K. M. Dimpe, H. F. Ogutu, E. O. Oseghe, M. M. Motsa, T. A.M. Msagati and B. B. Mamba, “Sustainable hydrothermal and solvothermal synthesis of advanced carbon materials in multidimensional applications: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 14, 2021, doi: 10.3390/ma14175094.
- [146] O. Boutin, “Analyse des processus primaires de dégradation thermochimique de la biomasse,” *Thèse de doctorat en génie des procédés*, sous la direction de Jacques LEDE, Fance, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999.
- [147] T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li, and G. Zeng, “A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 90, p. 223–247, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.03.071.
- [148] J. Wang, P. Nie, B. Ding, S. Dong, X. Hao, H. Dou and X. Zhang, “Biomass derived carbon for energy storage devices,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 6, p. 2411–2428, 2017, doi: 10.1039/c6ta08742f.
- [149] S. Biti, A. Mccue, D. Dionisi, I. Graça, and C. F. Martín, “Sustainable microcrystalline cellulose-based activated carbons for a greener carbon capture at post-combustion conditions,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 125, 2023, doi: 10.1016/j.ijggc.2023.103876.
- [150] Y. Li, Z. Pu, Q. Sun, and N. Pan, “A review on novel activation strategy on carbonaceous materials with special morphology/texture for electrochemical storage,” *J. Energy Chem.*, vol. 60, p. 572–590, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2021.01.017.
- [151] F. Mbarki, T. Selmi, A. Kesraoui, and M. Seffen, “Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 178, p. 114546, 2022, doi: 10.1016/j.indcrop.2022.114546.
- [152] V. S. Bhat, S. S., and G. Hegde, “Review - Biomass Derived Carbon Materials for Electrochemical Sensors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 3, p. 037526, 2020, doi: 10.1149/2.0262003jes.
- [153] K. Jeyasubramanian, B. Thangagiri, A. Sakthivel, J. Dhaweethu Raja, S. Seenivasan, P. Vallinayagam, D. Madhavan, S. Malathi Devi, and B. Rathika, “A complete review on biochar: Production, property, multifaceted applications, interaction mechanism and

- computational approach,” *Fuel*, vol. 292, p. 120243, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.120243.
- [154] L. Hermouche, Y. Aqil, K. Abbi, Y. El Hamdouni, F. Ouanji, S. El Hajjaji, M. El Mahi, El M. Lotfi, N. Labjar, “Eco-friendly modified carbon paste electrode by Bigarreau Burlat kernel shells for simultaneous trace detection of cadmium, lead, and copper,” *Chem. Data Collect.*, vol. 32, 2021, doi: 10.1016/j.cdc.2020.100642.
- [155] K. Abbi, L. Hermouche, Y. El Hamdouni, M. Rahmani, E. Benhsina, N. Labjar, A. Skalli, M. El Mahi, El M. Lotfi, M. Dalimi, S. EL Hajjaji, “A novel carbon paste electrode modified with Argan oil cake waste / zinc oxide nanoparticles composite for methylene blue detection,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, p. 1–16, 2022, doi: 10.1080/03067319.2022.2036982.
- [156] L. G. Djemmoe, E. Njanja, F. M. M. Tchieno, D. T. Ndinteh, P. G. Ndungu, and I. K. Tonle, “Activated Hordeum vulgare L. dust as carbon paste electrode modifier for the sensitive electrochemical detection of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Hg^{2+} ions,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 100, no. 13, p. 1429–1445, 2020, doi: 10.1080/03067319.2019.1655004.
- [157] J. Estrada-Aldrete, J. M. Hernández-López, A. M. García-León, J. M. Peralta-Hernández, and F. J. Cerino-Córdova, “Electroanalytical determination of heavy metals in aqueous solutions by using a carbon paste electrode modified with spent coffee grounds,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 857, p. 113663, 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113663.
- [158] Y. Baikeli, X. Mamat, N. Yalikun, Y. Wang, M. Qiao, Y. Li and Guangzhi Hu, “Differential pulse voltammetry detection of Pb(II) using nitrogen-doped activated nanoporous carbon from almond shells,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 41, p. 23678–23685, 2019, doi: 10.1039/c9ra03925b.
- [159] T. Zhang, H. Jin, Y. Fang, J. Guan, S. Ma, Y. Pan, M. Zhang, H. Zhu, X. Liu, and M. Du, “Detection of trace Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions via porous activated carbon supported palladium nanoparticles modified electrodes using SWASV,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 225, p. 433–442, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.01.010.
- [160] G. A. Oliveira, A. Gevaerd, A. S. Mangrich, L. H. Marcolino-Junior, and M. F. Bergamini, “Biochar obtained from spent coffee grounds: Evaluation of adsorption properties and its application in a voltammetric sensor for lead (II) ions,” *Microchem. J.*, vol. 165, 2021, doi: 10.1016/j.microc.2021.106114.
- [161] J. Zou, W. Qian, Y. Li, Q. Yu, Y. Yu, S. Chen, F. Qu, Y. Gao, and L. Lu, “Multilayer activated biochar/UiO-66-NH₂ film as intelligent sensing platform for ultra-sensitive electrochemical detection of Pb^{2+} and Hg^{2+} ,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 569, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151006.
- [162] R. Madhu, K. V. Sankar, S. M. Chen, and R. K. Selvan, “Eco-friendly synthesis of activated carbon from dead mango leaves for the ultrahigh sensitive detection of toxic heavy metal ions and energy storage applications,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 3, p. 1225–1233, 2014, doi: 10.1039/c3ra45089a.
- [163] J. Guan, Y. Fang, T. Zhang, L. Wang, H. Zhu, M. Du, and M. Zhang, “Kelp-Derived Activated Porous Carbon for the Detection of Heavy Metal Ions via Square Wave Anodic Stripping Voltammetry,” *Electrocatalysis*, vol. 11, no. 1, p. 59–67, 2020, doi: 10.1007/s12678-019-00568-9.

- [164] T. M. Suguihiro, P. R. de Oliveira, E. I. P. de Rezende, A. S. Mangrich, L. H. Marcolino Junior, and M. F. Bergamini, “An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination,” *Bioresour. Technol.*, vol. 143, p. 40–45, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.05.107.
- [165] D. Agustini, A. S. Mangrich, M. F. Bergamini, and L. H. Marcolino-Junior, “Sensitive voltammetric determination of lead released from ceramic dishes by using of bismuth nanostructures anchored on biochar,” *Talanta*, vol. 142, p. 221–227, 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2015.04.052.
- [166] W. Zhang, L. Liu, Y. Li, D. Wang, H. Ma, H. Ren, Y. Shi, Y. Han, B. Ye, “Electrochemical sensing platform based on the biomass-derived microporous carbons for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 121, p. 96–103, 2018, doi: 10.1016/j.bios.2018.08.043.
- [167] J. Hana, J. Zhao, Z. Li, H. Zhang, Y. Yan, D. Cao, and G. Wang, “Nanoporous carbon derived from dandelion pappus as an enhanced electrode material with low cost for amperometric detection of tryptophan,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 818, p. 149–156, 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.04.044.
- [168] C. Kalinke, A. P. Zanicoski-Moscardi, P. R. de Oliveira, A. S. Mangrich, L. H. Marcolino-Junior, and M. F. Bergamini, “Simple and low-cost sensor based on activated biochar for the stripping voltammetric detection of caffeic acid,” *Microchem. J.*, vol. 159, p. 105380, 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.105380.
- [169] X. Li, Y. Wang, J. Liu, M. Sun, X. Boa, H. Wang, and M. Zhou, “Amperometric ascorbic acid biosensor based on carbon nanoplatelets derived from ground cherry husks,” *Electrochem. commun.*, vol. 82, no. August, p. 139–144, 2017, doi: 10.1016/j.elecom.2017.08.007.
- [170] P. Veerakumar, A. Sangili, S. M. Chen, A. Pandikumar, and K. C. Lin, “Fabrication of Platinum-Rhenium Nanoparticle-Decorated Porous Carbons: Voltammetric Sensing of Furazolidone,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 9, p. 3591–3605, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b06058.
- [171] L. He, Y. Yang, J. Kim, L. Yao, X. Dong, T. Li, and Y. Piao, “Multi-layered enzyme coating on highly conductive magnetic biochar nanoparticles for bisphenol A sensing in water,” *Chem. Eng. J.*, vol. 384, p. 123276, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123276.
- [172] M. Molina-Sabio and F. Rodríguez-Reinoso, “Role of chemical activation in the development of carbon porosity,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, no. 1–3, p. 15–25, 2004, doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.04.007.
- [173] Y. Elmaguana, N. Elhadiri, M. Bouchdoug, M. Benchanaa, and A. Jaouad, “Optimization of preparation conditions of activated carbon from walnut cake using response surface methodology,” *Moroccan J. Chem.*, vol. 6, no. 1, p. 92–105, 2018.
- [174] I. Moulefera, F. J. García-Mateos, A. Benyoucef, J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, and T. Cordero, “Effect of Co-solution of Carbon Precursor and Activating Agent on the Textural Properties of Highly Porous Activated Carbon Obtained by Chemical Activation of Lignin With H_3PO_4 ,” *Front. Mater.*, vol. 7, p. 1–14, 2020, doi: 10.3389/fmats.2020.00153.
- [175] H. HAMANI, “Production de biocarburant et de charbon actif par pyrolyse des noyaux des dattes: Application pour la détermination électrochimique des composés phénoliques

à usage pharmaceutique et alimentaire,” *Thèse de doctorat en chimie analytique*, sous la direction de My.A. El Mhammedi, Maroc, Université Hassan I, 2017.

- [176] C. Pongener, D. Kibami, R. Goswamee, and D. Sinha, “Synthesis and Characterization of Activated Carbon from the Biowaste of the Plant *Manihot Esculenta*,” *Chem. Sci. Trans.*, 2015, vol. 4, no. 1, p. 59-68, doi: 10.7598/cst2015.958.
- [177] F. Hemmati, S. M. Jafari, M. Kashaninejad, and M. Barani Motlagh, “Synthesis and characterization of cellulose nanocrystals derived from walnut shell agricultural residues,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 120, p. 1216–1224, 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.09.012.
- [178] M. Abd Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, and J. Jaafar, "Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy," p. 161-179, 2017. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7.
- [179] A. Abdullah and A. Mohammed, “Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review,” *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX*, no. January, p. 77–85, 2019.
- [180] Y. Tkachenko and P. Niedzielski, “FTIR as a Method for Qualitative Assessment of Solid Samples in Geochemical Research: A Review,” *Molecules*, vol. 27, no. 24, 2022, doi: 10.3390/molecules27248846.
- [181] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, and M. A. Rahman, “Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy,” p. 3-29, 2017. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2.
- [182] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, and S. M. Roopan, “Nanoparticle characterization techniques,” *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, p. 303-319, 2019. doi: 10.1016/B978-0-08-102579-6.00012-5.
- [183] Sherwood, P. M. A., “Carbons and Graphites: Surface Properties of. Encyclopedia of Materials: Science and Technology,” p. 985–995, 2001, doi:10.1016/b0-08-043152-6/00183-2.
- [184] S. R. Byrn, G. Zograf, and X. S. Chen, “Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis,” *Solid State Prop. Pharm. Mater.*, p. 124–141, 2017, doi: 10.1002/9781119264408.ch10.
- [185] M. Stenseng, A. Jensen, and K. Dam-Johansen, “Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 58–59, p. 765–780, 2001, doi: 10.1016/S0165-2370(00)00200-X.
- [186] J. Escalante, W. Chen, M. Tabatabaei, A. T. Hoang, E. E. Kwon, K. A. Lin, and A. Saravanakumar, “Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 169, p. 112914, 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112914.
- [187] P. Basu, “Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory”, *Academic Press*, 2^{ème} Edition, 2013, doi: 10.1016/C2011-0-07564-6.
- [188] D. Aller, S. Bakshi, and D. A. Laird, “Modified method for proximate analysis of biochars,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, p. 335–342, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.01.012.

- [189] S. D. B. Maazou, H. I. Hima, M. Mousbahou, M. Alma, and Z. Adamou, "Elimination of the chromium by the elaborate activated coal and characterized from the c-ockle of the core of Balanites Aegyptiaca," *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, vol. 11, no. 6, p. 3050–3065, 2017.
- [190] J. Schönherr, J. Buchheim, P. Scholz, and P. Adelhelm, "Boehm Titration Revisited (Part I): Practical Aspects for Achieving a High Precision in Quantifying Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Materials," *J. Car. Res.*, vol. 4, no. 2, p. 21, 2018, doi: 10.3390/c4020021.
- [191] G. Nazari, H. Abolghasemi, and M. Esmaili, "Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 58, p. 357–365, 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2015.06.006.
- [192] C. A. Nunes and M. C. Guerreiro, "Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers," *Quim. Nova*, vol. 34, no. 3, p. 472–476, 2011, doi: 10.1590/S0100-40422011000300020.
- [193] a U. Itodo, F. W. Abdulrahman, L. G. Hassan, S. a Maigandi, and H. U. Itodo, "Application of Methylene Blue and Iodine Adsorption in the Measurement of Specific Surface Area by four Acid and Salt Treated Activated Carbons," *New York Sci. J.*, vol. 3, no. 5, p. 25–33, 2010.
- [194] H. N. Tran, H. P. Chao, and S. J. You, "Activated carbons from golden shower upon different chemical activation methods: Synthesis and characterizations," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 1–2, p. 95–113, 2018, doi: 10.1177/0263617416684837.
- [195] S. Joshi and B. P. Pokharel, "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Lapsi (Choerospondias axillaris) Seed Stone by Chemical Activation with Potassium Hydroxide," *J. Inst. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 79–88, 2014, doi: 10.3126/jie.v9i1.10673.
- [196] V. Climent and J. M. Feliu, "Cyclic voltammetry", *Molecular Sciences and Chemical Engineering.*, 2015, doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.10764-4.
- [197] B. Y. Chang, "Analysis of the singular point of cyclic voltammograms recorded with various scan rates," *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 3, p. 244–249, 2017, doi: 10.5229/JECST.2017.8.3.244.
- [198] Lord, H. L., Zhan, W., & Pawliszyn, J. (2012). "Fundamentals and Applications of Needle Trap Devices," *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, p. 677-697, 2012, doi: 10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9.
- [199] D. Guziewski, "Electrode mechanisms with coupled chemical reaction — Amplitude effect in square-wave voltammetry," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 870, p. 114186, 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114186.
- [200] R. Gulaboski and V. Mirceski, "Calculating of square-wave voltammograms—a practical on-line simulation platform," *J. Solid State Electrochem.*, no. 0123456789, 2023, doi: 10.1007/s10008-023-05520-y.
- [201] R. A. Osteryoung, "Square Wave Voltammetry," *Anal. Chem.*, vol. 57, no. 1, 1985, <https://doi.org/10.1021/ac00279a004>.
- [202] M. Bekmezci, E. E. Altuner, V. Erduran, R. Bayat, I. Isik, and F. Şen, "Fundamentals of electrochemistry," 2^{ème} Edition, 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-821713-9.00023-8.

- [203] G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos, and M. Sofoniou, "A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair," *Talanta*, vol. 61, no. 5, p. 603–610, 2003, doi: 10.1016/S0039-9140(03)00350-3.
- [204] Y. R. Wang, W. Y. Zhai, and Y. Q. Liu, "Study on Cd²⁺ Determination Using Bud-like Poly-L-Tyrosine/Bi Composite Film Modified Glassy Carbon Electrode Combined with Eliminating of Cu²⁺ Interference by Electrodeposition," *Electroanalysis*, vol. 33, no. 3, p. 744–754, 2021, doi: 10.1002/elan.202060213.
- [205] W. F. Lin, W. Y. Zhai, Y. Yan, and Y. Q. Liu, "Highly sensitive Pb²⁺ sensor based on rod-like poly-tyrosine/Bi modified glassy carbon electrode combined with electrodeposition to eliminate Cu²⁺ interference," *Microchem. J.*, vol. 160, p. 105664, 2021, doi: 10.1016/j.microc.2020.105664.
- [206] J. Qu, M. Dong, S. Wei, Q. Meng, L. Hu, Q. Hu, L. Wang, W. Han, and Y. Zhang, "Microwave-assisted one pot synthesis of β -cyclodextrin modified biochar for concurrent removal of Pb(II) and bisphenol a in water," *Carbohydr. Polym.*, vol. 250, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117003.
- [207] S. Demirci, D. Khiev, M. Can, M. Sahiner, M. R. Biswal, R. S. Ayyala, and N. Sahiner, "Chemically Cross-Linked Poly(β -Cyclodextrin) Particles as Promising Drug Delivery Materials," *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 3, no. 12, p. 6238–6251, 2021, doi: 10.1021/acsapm.1c01058.
- [208] L. Oularbi, "Étude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques," *Thèse de doctorat en chimie-physique des matériaux et électrochimie*, sous la direction de Mama EL RHAZI, cotutelle France Maroc, Sorbonne Université; Université Hassan II, 2020.
- [209] I. A. Bobulescu, "The old west analogy for acid-base buffering," *Adv. Physiol. Educ.*, vol. 44, no. 2, p. 210–211, 2020, doi: 10.1152/ADVAN.00033.2020.
- [210] L. P. Raicopol, M. V. Brânzoi, L. Necula, M. Ionita, "Comparative studies on the redox reaction of Fe(CN)₆^{4-/3+} at modified glassy carbon electrodes via diazonium salts electroreduction," *Rev. Roum. Chim.*, vol. 57, p. 807–814, 2012.
- [211] G. Zhao and G. Liu, "A portable electrochemical system for the on-site detection of heavy metals in farmland soil based on electrochemical sensors," *IEEE Sens. J.*, vol. 18, no. 14, p. 5645–5655, 2018, doi: 10.1109/JSEN.2018.2845306.
- [212] L. Xiao, H. Xu, S. Zhou, T. Song, H. Wang, S. Li, W. Gan, and Q. Yuan, "Simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a nitrogen-doped microporous carbon/Nafion/bismuth-film electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 143, p. 143–151, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.08.021.
- [213] S. Gupta, G. K. Gupta, and M. K. Mondal, "Slow pyrolysis of chemically treated walnut shell for valuable products: Effect of process parameters and in-depth product analysis," *Energy*, vol. 181, p. 665–676, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.05.214.
- [214] O. Senneca, F. Cerciello, S. Heuer, and P. Ammendola, "Slow pyrolysis of walnut shells in nitrogen and carbon dioxide," *Fuel*, vol. 225, p. 419–425, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.03.094.

- [215] E. Yaman, “Pyrolysis kinetics of walnut shell and waste polyolefins using thermogravimetric analysis,” p. 1–13, 2016, doi: 10.1016/j.joei.2016.09.001.
- [216] M. Dudek, B. Adamczyk, M. Sitarz, M. Śliwa, R. Lach, M. Skrzypkiewicz, A. Raźniak, M. Ziabka, J. Zuwała, and P. Grzywacz, “The usefulness of walnut shells as waste biomass fuels in direct carbon solid oxide fuel cells,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 119, no. September, p. 144–154, 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2018.09.026.
- [217] S. Zhou, Y. Wei, B. Li, and H. Wang, “Cleaner recycling of iron from waste copper slag by using walnut shell char as green reductant,” *J. Clean. Prod.*, vol. 217, p. 423–431, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.184.
- [218] M. Poletto, A. J. Zattera, M. M. C. Forte, and R. M. C. Santana, “Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size,” *Bioresour. Technol.*, vol. 109, p. 148–153, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.122.
- [219] H. K. Wyn, S. Zárate, J. Carrascal, and L. Yermán, “A Novel Approach to the Production of Biochar with Improved Fuel Characteristics from Biomass Waste,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 11, no. 12, p. 6467–6481, 2020, doi: 10.1007/s12649-019-00909-1.
- [220] M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, and F. Carrasco-Marin, “On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques,” *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 8, p. 1215–1221, 1999, doi: 10.1016/S0008-6223(98)00317-0.
- [221] M. Hervy, “Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la purification de syngas: lien entre propriétés physico-chimiques, procédé de fonctionnalisation et efficacité du traitement,” Thèse de doctorat en génie des procédés et de l’environnement, sous la direction de Ange NZIHOUE, France, École Nationale Supérieure des Mines d’Albi-Carmaux, 2017.
- [222] L. L. Borba, R. M. F. Cuba, F. J. Cuba Terán, M. N. Castro, and T. A. Mendes, “Use of adsorbent biochar from pequi (*Caryocar Brasiliense*) husks for the removal of commercial formulation of glyphosate from aqueous media,” *Brazilian Arch. Biol. Technol.*, vol. 62, 2019, doi: 10.1590/1678-4324-2019180450.
- [223] M. Zabihi, A. Haghghi Asl, and A. Ahmadpour, “Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, no. 1–3, p. 251–256, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.044.
- [224] R. Janu, V. Mrlik, D. Ribitsch, J. Hofman, P. Sedláček, L. Bielská, and G. Soja, “Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature,” *Carbon Resources Conversion.*, vol. 4, p. 36–46, 2021, doi: 10.1016/j.crcon.2021.01.003.
- [225] J. Yang and K. Qiu, “Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal,” *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 1, p. 209–217, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.09.019.
- [226] K. Açıkalın, and F. Karaca, “Fixed-bed pyrolysis of walnut shell: Parameter effects on yields and characterization of products,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 125, p. 234–242, 2017, doi:10.1016/j.jaap.2017.03.018
- [227] X. Xu, J. Gao, Q. Tian, X. Zhai, and Y. Liu, “Walnut shell derived porous carbon for a

- symmetric all-solid-state supercapacitor,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 411, p. 170–176, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.124.
- [228] A. Tomczyk, Z. Sokołowska, and P. Boguta, “Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects,” *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 19, no. 1, p. 191–215, 2020, doi: 10.1007/s11157-020-09523-3.
- [229] Z. Li, Z. Zheng, H. Li, D. Xu, X. Li, L. Xiang, and S. Tu., “Review on Rice Husk Biochar as an Adsorbent for Soil and Water Remediation,” *Plants*, vol. 12, no. 7, 2023, doi: 10.3390/plants12071524.
- [230] E. David, “Production of Activated Biochar Derived from Residual Biomass for Adsorption of Volatile Organic Compounds,” *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 1, 2023, doi: 10.3390/ma16010389.
- [231] I. G. Munteanu and C. Apetrei, “Electrochemical determination of chlorogenic acid in nutraceuticals using voltammetric sensors based on screen-printed carbon electrode modified with graphene and gold nanoparticles,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 22, no. 16, 2021, doi: 10.3390/ijms22168897.
- [232] P. Taylor, H. R. Zafarani, M. E. Bahrololoom, and C. Noubactep, “Green walnut shell as a new material for removal of Cr (VI) ions from aqueous solutions,” no. July, 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.917986.
- [233] J. H. Lee, S. Y. Lee, and S. J. Park, “Highly Porous Carbon Aerogels for High-Performance Supercapacitor Electrodes,” *Nanomaterials*, vol. 13, no. 5, 2023, doi: 10.3390/nano13050817.
- [234] S. Pilehvar, T. Dierckx, R. Blust, T. Breugelmans, and K. De Wael, “An Electrochemical Impedimetric Aptasensing Platform for Sensitive and Selective Detection of Small Molecules Such as Chloramphenicol,” p. 12059–12069, 2020, doi: 10.3390/s140712059.
- [235] R. N. Vyas and B. Wang, “Electrochemical analysis of conducting polymer thin films,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, no. 4, pp. 1956–1972, 2010, doi: 10.3390/ijms11041956.
- [236] K. Chattopadhyay and S. Mazumdar, “Direct electrochemistry of heme proteins : effect of electrode surface modification by neutral surfactants,” *Bioelectrochemistry*, vol. 53, no. 1, p. 17–24, 2001, doi:10.1016/s0302-4598(00)00092-1
- [237] K. J. Aoki, J. Chen, Y. Liu, and B. Jia, “Peak potential shift of fast cyclic voltammograms owing to capacitance of redox reactions,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 856, p. 113609, 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113609.
- [238] J. Lang, W. Wang, Y. Zhou, D. Guo, R. Shi, and N. Zhou, “Electrochemical Behavior and Direct Quantitative Determination of Paclitaxel,” *Front. Chem.*, vol. 10, no. April, p. 1–9, 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.834154.
- [239] P. Yomthiangthae, T. Kondo, O. Chailapakul, and W. Siangproh, “The effects of the supporting electrolyte on the simultaneous determination of vitamin B2, vitamin B6, and vitamin C using a modification-free screen-printed carbon electrode,” *New J. Chem.*, vol. 44, no. 29, p. 12603–12612, 2020, doi: 10.1039/d0nj02175j.
- [240] N. Liu, G. Zhao, and G. Liu, “Coupling square wave anodic stripping voltammetry with support vector regression to detect the concentration of lead in soil under the interference of copper accurately,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 23, p. 1–19, 2020, doi: 10.3390/s20236792.

- [241] H. Zhang, Y. Li, Y. Zhang, J. Wu, S. Li, and L. Li, "A Disposable Electrochemical Sensor for Lead Ion Detection Based on In Situ Polymerization of Conductive Polypyrrole Coating," *J. Electron. Mater.*, vol. 52, no. 3, p. 1819–1828, 2023, doi: 10.1007/s11664-022-10175-y.
- [242] S. Ahmadpour, J. Tashkhourian, and B. Hemmateenejad, "A chemometric investigation on the influence of the nature and concentration of supporting electrolyte on charging currents in electrochemistry," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 871, p. 114296, 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114296.
- [243] D. Bal Altuntaş, G. Akgül, J. Yanik, and Ü. Anik, "A biochar-modified carbon paste electrode," *Turkish J. Chem.*, vol. 41, p. 455–465, 2017, doi: 10.3906/kim-1610-8.
- [244] A. F. Al-ghamdi, "Electrochemical determination of rosiglitazone by square-wave adsorptive stripping voltammetry method," *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 3, p. 383–389, 2012, doi: 10.1016/j.arabjc.2011.07.011.
- [245] G. Ringgit, S. Siddiquee, S. Saallah, M. Tamrin, and M. Lal, "Nanomaterial Sensing Advantages: Electrochemical Behavior, Optimization and Performance of f-MWCNTs/CS/PB/AuE towards Aluminum Ions (Al^{3+}) in Drinking Water," *Crystals*, vol. 13, p. 497, 2023, <https://doi.org/10.3390/cryst13030497>.
- [246] Y. ALTUNKAYNAK, G. ÖNAL, and A. LEVENT, "Electrochemical evaluation of the desloratadine at bismuth film electrode in the presence of cationic surfactant: Highly sensitive determination in pharmaceuticals and human urine by Linear sweep-cathodic stripping voltammetry," *Turkish J. Chem.*, vol. 45, no. 3, p. 775–787, 2021, doi: 10.3906/kim-2101-42.
- [247] A. A. A. Khan, H. Ajab, A. Yaqub, and M. A. Abdullah, "Bismuth/hydroxyapatite-modified carbon screen-printed electrode for heavy-metal ion detection in aqueous media," *E3S Web Conf.*, vol. 76, p. 3–8, 2019, doi: 10.1051/e3sconf/20197602001.
- [248] F. Arduini, J. Q. Calvo, A. Amine, and G. Palleschi, "Bismuth-modified electrodes for lead detection," *Trends Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, p. 1295–1304, 2010, doi: 10.1016/j.trac.2010.08.003.
- [249] X. Chen, K. Lu, D. Lin, Y. Li, S. Yin, Z. Zhang, M. Tang, and G. Chen, "Hierarchical Porous Tubular Biochar Based Sensor for Detection of Trace Lead (II)," *Electroanalysis*, vol. 33, no. 2, p. 473–482, 2021, doi: 10.1002/elan.202060148.
- [250] M. Dali, K. Zinoubi, A. Chrouda, and S. Abderrahmane, "A biosensor based on fungal soil biomass for electrochemical detection of lead (II) and cadmium (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry," vol. 813, p. 9–19, 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.02.009.
- [251] L. K. A. Souza, H. A. Silva-Neto, D. S. Rocha, F. C. Abreu, A. C.A. Silva, N. O. Dantas, W. K.T. Coltro, and P. T. Garcia, "Disposable sensor based on carbon electrodes modified with cobalt-doped titanium dioxide nanocrystals for electrochemical detection of amoxicillin," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 942, no. May, p. 117587, 2023, doi: 10.1016/j.jelechem.2023.117587.
- [252] C. Cheng and C. Y. Kao, "An Electrochemical Biosensor with Uricase Immobilized on Functionalized Gold Coated Copper Wire Electrode for Urinary Uric Acid Assay," *Electroanalysis*, vol. 28, no. 4, p. 695–703, 2016, doi: 10.1002/elan.201500539.

- [253] M. Zbair, H. Ait Ahsaine, Z. Anfar, and A. Slassi, "Carbon microspheres derived from walnut shell: Rapid and remarkable uptake of heavy metal ions, molecular computational study and surface modeling," *Chemosphere*, vol. 231, p. 140–150, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.120.
- [254] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, and P. Yianoulis, "Dependence of the estimated diffusion coefficient of Li_2WO_3 films on the scan rate of cyclic voltammetry experiments," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 3–4, p. 259–263, 2007, doi: 10.1016/j.ssi.2006.12.019.
- [255] O. A. Loaiza, P. J. Lamas-Ardisana, E. Jubete, E. Ochoteco, I. Loinaz, G. Cabanero, I. García, and S. Penades, "Nanostructured disposable impedimetric sensors as tools for specific biomolecular interactions: Sensitive recognition of concanavalin A," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 8, p. 2987–2995, 2011, doi: 10.1021/ac103108m.
- [256] W. Xiong, P. Zhang, S. Liu, Y. Lv, and D. Zhang, "Catalyst-free synthesis of phenolic-resin-based carbon nanospheres for simultaneous electrochemical detection of Cu (II) and Hg (II)," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 111, no. October 2020, p. 108170, 2021, doi: 10.1016/j.diamond.2020.108170.
- [257] L. Yang, L. Wang, K. Li, and B. Ye, "Sensitive voltammetric determination of neohesperidin dihydrochalcone based on SWNTs modified glassy carbon electrode," *Anal. Methods*, vol. 6, no. 23, p. 9410–9418, 2014, doi: 10.1039/c4ay02004a.
- [258] G. Tesfaye, T. Hailu, E. Ele, N. Negash, and M. Tessema, "Square wave voltammetric determination of quercetin in wine and fruit juice samples at poly (safranin O) modified glassy carbon electrode," *Sens. Bio-Sensing Res.*, vol. 34, p. 100466, 2021, doi: 10.1016/j.sbsr.2021.100466.
- [259] M. B. Nguyen, D. T. N. Nga, V. T. Thu, B. Piro, T. N. P. Truong, P. T. H. Yen, G. H. Le, L. Q. Hung, T. A. Vu, and V. T. T. Ha, "Novel nanoscale Yb-MOF used as highly efficient electrode for simultaneous detection of heavy metal ions," *J. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 13, p. 8172–8185, 2021, doi: 10.1007/s10853-021-05815-3.
- [260] Z. Wang, E. Liu, and X. Zhao, "Glassy carbon electrode modified by conductive polyaniline coating for determination of trace lead and cadmium ions in acetate buffer solution," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 15, p. 5285–5289, 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.01.176.
- [261] P. Shivappa Adarakatti, C. W. Foster, C. E. Banks, A. K. Arun, and P. Malingappa, "Calixarene bulk modified screen-printed electrodes (SPCCEs) as a one-shot disposable sensor for the simultaneous detection of lead(II), copper(II) and mercury(II) ions: Application to environmental samples," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 267, p. 517–525, 2017, doi: 10.1016/j.sna.2017.10.059.
- [262] P. R. de Oliveira, C. Kalinke, J. L. Gogola, A. S. Mangrich, L. H. M. Junior, and M. F. Bergamini, "The use of activated biochar for development of a sensitive electrochemical sensor for determination of methyl parathion," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 799, p. 602–608, 2017, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.06.020.
- [263] Y. Yao, H. Wu, and J. Ping, "Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) ions in honey and milk samples using a single-walled carbon nanohorns modified screen-printed electrochemical sensor," *Food Chem.*, vol. 274, p. 8–15, 2019, doi: 10.1016/j.foodchem.2018.08.110.

- [264] A. Wong, P. A. Ferreira, A. M. Santos, F. H. Cincotto, R. A. B. Silva, and M. D. P. T. Sotomayor, "A new electrochemical sensor based on eco-friendly chemistry for the simultaneous determination of toxic trace elements," *Microchem. J.*, vol. 158, p. 105292, 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.105292.
- [265] J. Han, J. Yu, Y. Guo, L. Wang, and Y. Song, "COFBTLP-1/three-dimensional macroporous carbon electrode for simultaneous electrochemical detection of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} ," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 321, p. 128498, 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.128498.
- [266] M. Lu, Y. Deng, Y. Luo, J. Lv, T. Li, J. Xu, S. Chen, and J. Wang, "Graphene Aerogel-Metal-Organic Framework-Based Electrochemical Method for Simultaneous Detection of Multiple Heavy-Metal Ions," *Anal. Chem.*, vol. 91, no. 1, p. 888–895, 2019, doi: 10.1021/acs.analchem.8b03764.
- [267] X. Huang, Y. Liu, S. Liu, X. Tan, Y. Ding, G. Zeng, Y. Zhou, M. Zhang, S. Wang and B. Zhengd, "Effective removal of Cr(VI) using β -cyclodextrin-chitosan modified biochars with adsorption/reduction bifunctional roles," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 1, p. 94–104, 2015, doi: 10.1039/c5ra22886g.
- [268] M. Kang, D. Peng, Y. Zhang, Y. Yang, L. He, F. Yan, S. Sun, S. Fang, P. Wang and Z. Zhang, "An electrochemical sensor based on rhodamine B hydrazide-immobilized graphene oxide for highly sensitive and selective detection of Cu(II) ," *New J. Chem.*, vol. 39, no. 4, p. 3137–3144, 2015, doi: 10.1039/c5nj00157a.
- [269] X. Zhu, G. Wu, C. Wang, D. Zhang, and X. Yuan, "A miniature and low-cost electrochemical system for sensitive determination of rhodamine B," *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, vol. 120, p. 206–212, 2018, doi: 10.1016/j.measurement.2018.02.014.
- [270] N. Sebastian, W. C. Yu, and D. Balram, "Ultrasensitive Electrochemical Detection and Plasmon-Enhanced Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Based on Dual-Functional, 3D, Hierarchical Ag/ZnO Nanoflowers," *Sensors*, vol. 22, no. 13, 2022, doi: 10.3390/s22135049.
- [271] Q. He, J. Liu, Y. Xia, D. Tuo, P. Deng, Y. Tian, Y. Wu, G. Li, and D. Chen, "Rapid and Sensitive Voltammetric Detection of Rhodamine B in Chili-Containing Foodstuffs Using MnO_2 Nanorods/Electro-Reduced Graphene Oxide Composite," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 10, p. B805–B813, 2019, doi: 10.1149/2.1271910jes.
- [272] Y. Peng, D. Zhang, and C. Zhang, "Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and uric acid using a seven-hole carbon nanotube paste multielectrode array," *Anal. Methods*, vol. 6, no. 22, p. 8965–8972, 2014, doi: 10.1039/c4ay01029a.
- [273] B. Silwana and M. Matoetoe, "Heterostructure of Metal Oxides Integrated on a GCE for Estimation of H_2O_2 Capacity in Milk and Fruit Juice Samples," *Electrochem*, vol. 4, no. 1, p. 56–67, 2023, doi: 10.3390/electrochem4010006.
- [274] W. Liu, X. Wei, Z. Wang, G. Chu, and X. Wang, "Rapid Determination of Rhodamine B in Chilli Powder by Electrochemical Sensor Based on Graphene Oxide Quantum Dots," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 17, p. 1–12, 2022, doi: 10.20964/2022.12.18.
- [275] X. Chen, N. Li, Y. Rong, Y. Hou, Y. Huang, and W. Liang, " β -Cyclodextrin functionalized 3D reduced graphene oxide composite-based electrochemical sensor for the sensitive detection of dopamine," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 45, p. 28052–28060, 2021, doi: 10.1039/d1ra02313f.

- [276] Y. Yi, H. Sun, G. Zhu, Z. Zhang, and X. Wu, "Sensitive electrochemical determination of rhodamine B based on cyclodextrin-functionalized nanogold/hollow carbon nanospheres," *Anal. Methods*, vol. 7, no. 12, p. 4965–4970, 2015, doi: 10.1039/c5ay00654f.
- [277] J. Sun, T. Gan, Y. Li, Z. Shi, and Y. Liu, "Rapid and sensitive strategy for Rhodamine B detection using a novel electrochemical platform based on core-shell structured Cu@carbon sphere nanohybrid," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 724, p. 87–94, 2014, doi: 10.1016/j.jelechem.2014.03.013.
- [278] G. Yergaliuly, B. Soltabayev, S. Kalybekkyzy, Z. Bakenov, and A. Mentbayeva, "Effect of thickness and reaction media on properties of ZnO thin films by SILAR," *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, p. 1–13, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-04782-2.
- [279] H. Zhao, S. Ma, S. Zheng, S. Han, F. Yao, X. Wang, S. Wang, and K. Feng, "β-cyclodextrin functionalized biochars as novel sorbents for high-performance of Pb²⁺ removal," *J. Hazard. Mater.*, vol. 362, p. 206–213, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.027.
- [280] L. Yu, Y. Mao, and L. Qu, "Simple Voltammetric Determination of Rhodamine B by Using the Glassy Carbon Electrode in Fruit Juice and Preserved Fruit," *Food Anal. Methods*, vol. 6, no. 6, p. 1665–1670, 2013, doi: 10.1007/s12161-013-9580-1.
- [281] D. Sun and X. Yang, "Rapid Determination of Toxic Rhodamine B in Food Samples Using Exfoliated Graphene-Modified Electrode," *Food Anal. Methods*, vol. 10, no. 6, pp. 2046–2052, 2017, doi: 10.1007/s12161-016-0773-2.
- [282] H. T. Ngo, V. T. Nguyen, T. D. Manh, T. T. Toan, N. T. M. Triet, N. T. Binh, N. T. V. Hoan, T. V. Thien, and D. Q. Khieu, "Voltammetric Determination of Rhodamine B Using a ZIF-67/Reduced Graphene Oxide Modified Electrode," *J. Nanomater.*, 2020, doi: 10.1155/2020/4679061.
- [283] S. Feng, W. Ding, Z. Yan, J. Wu, Z. Zou, T. Wu, and Q. Tang, "A nanoscale Nd-based metal-organic framework electrochemical sensor for rapid detection of Rhodamine B," *J. Solid State Chem.*, vol. 303, p. 122508, 2021, doi: 10.1016/j.jssc.2021.122508.

