



HAL
open science

Matériaux hybrides fonctionnels pour la reconnaissance, la dégradation et l'élimination de substances à risque

Zouhair AIT TOUCHENTE

► **To cite this version:**

Zouhair AIT TOUCHENTE. Matériaux hybrides fonctionnels pour la reconnaissance, la dégradation et l'élimination de substances à risque. Chimie. Université Mohammed Premier Oujda (Maroc), 2021. Français. NNT: . tel-04144905

HAL Id: tel-04144905

<https://hal.science/tel-04144905>

Submitted on 28 Jun 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Mohammed Premier

Faculté des Sciences Oujda

مركز دراسات الدكتوراه علوم وتقنيات

Centre d'Études Doctorales Sciences et Techniques

جامعة محمد الأول

كلية العلوم وجدة



كلية العلوم
+٠٧٤٤٠١١ | ٢٤٠٠٠٤٤٤٤
Faculté des Sciences

N° d'ordre : 696/21

THÈSE

Présentée et soutenue par :

Zouhair AIT TOUCHENTE

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR EN SCIENCES

Formation Doctorale : Chimie Appliquée et Environnement

Spécialité : Chimie analytique, Chimie physique et Nanomatériaux

Matériaux hybrides fonctionnels pour la reconnaissance, la dégradation et l'élimination de substances à risque

Soutenue publiquement le 14/10/2021 à Oujda devant la commission d'examen :

M. Abdelmonaem TALHAOUI	Professeur, Faculté des Sciences, Oujda	Président
M. Abderrahmane EL IDRISSE	Professeur, Faculté des Sciences, Oujda	Rapporteur
M. El Arbi BAZZAOU	Professeur, Faculté des Sciences, Oujda	Rapporteur
M. Mohamed BOUKLAH	Professeur, CRMEF, Oujda	Rapporteur
Mme. Najla FOURATI	Professeur, CNAM, Paris-France	Co-directrice de thèse
M. Rachid TOUZANI	Professeur, Faculté des Sciences, Oujda	Directeur de thèse
M. Mohamed CHEHIMI	Directeur de recherche, CNRS, Thiais-France	Examineur

Dédicaces

À la mémoire de mon père, décédé le 27/06/2018

Tu me manques chaque jour, mais sois sûr que ton âme était toujours avec moi durant cette thèse, espérant que cet humble travail sera apprécié de ta part et considéré comme preuve de reconnaissance pour tout ce que tu as fait pour moi

À ma mère

Symbole de la bonté par excellence, source de tendresse et exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager, de prier pour moi et de m'accompagner tout au long de ma vie

À ma femme

Tu as fait preuve de patience, de soutien pendant toute la durée de ma thèse. Aucun mot ne pourrait exprimer ma gratitude, mon amour et mon respect

Particulièrement à mon frère et ma sœur

Les mots ne suffisent pour exprimer la profondeur des sentiments fraternels et d'amour, d'attachement que je porte pour vous. Vous étiez toujours une source de courage, de soutien, de confiance et de générosité

À toute ma famille, toujours présente et disponible

À tous ceux qui me sont chers

Je dédie cette thèse

Zouhair ✍️



Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans le cadre d'une collaboration franco-marocaine. Il a été dirigé par Monsieur **Rachid TOUZANI**, Professeur à la Faculté des Sciences d'Oujda, Madame **Najla FOURATI**, Maîtresse de conférences au Cnam de Paris et Monsieur **Mohamed Mehdi CHEHIMI**, Directeur de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE, Thiais).

Je suis dans l'obligation de reconnaître que faire une thèse exige beaucoup de patience, de courage et un énorme effort personnel tout au long des années de thèse. En revanche, ce qui a été réalisé comme travail est aussi issu de l'aide de nombreuses personnes et c'est avec plaisir que j'exprime ici ma profonde gratitude à toutes ces personnes.

Je remercie chaleureusement les membres de la commission d'examen : Pr. **Abdelmonaem TALHAOUI**, Pr. **Abderrahmane EL IDRISSE**, Pr. **El Arbi BAZZAOU** et Pr. **Mohamed BOUKLAH** qui ont accepté de juger et de contribuer par leur esprit brillant, critique et leurs réflexions judicieuses à améliorer ce travail.

Je remercie Monsieur **Rachid TOUZANI**, mon Directeur de thèse de m'avoir permis d'effectuer ces travaux de recherche avec lui et d'avoir accepté de diriger ce travail. Je le remercie particulièrement pour son soutien, son intérêt, ses qualités humaines et sa disponibilité, me permettant ainsi de passer ces années de recherche dans un environnement agréable et formateur.

Je ne trouve pas les mots pour remercier ma Co-directrice de thèse, Madame **Najla FOURATI**, d'avoir accepté de co-diriger ce travail, de m'avoir aidé à résoudre les problèmes rencontrés avec les capteurs électrochimiques et de m'avoir orienté pour atteindre les bons objectifs. Je la remercie également pour ses qualités humaines, sa générosité, sa disponibilité, son soutien, sa gentillesse, sa confiance ainsi que ses explications exhaustives durant toutes mes périodes de stage au Cnam de Paris.

Je tiens aussi à remercier Monsieur **Mohamed Mehdi CHEHIMI** de m'avoir accueilli et de m'avoir fait confiance depuis mon stage de master en 2014. Je le remercie pour tout ce que j'ai appris avec lui dans ce domaine de recherche, que ce soit en SPX, rédaction d'articles ou discussions scientifiques et de m'avoir toujours traité comme un grand chercheur. Je lui exprime toute ma

reconnaissance pour sa disponibilité, sa rigueur, ses précieux conseils, son assistance et sa patience ainsi que la liberté qu'il m'a accordé durant toute la période allouée pour réaliser ce travail.

Mes remerciements vont aussi à ce grand Monsieur, **Chawki ZERROUKI**, Maître de Conférences au Conservatoire Nationale d'Arts et Métiers (Cnam, Paris), d'avoir partagé son savoir avec moi, surtout en microscopie à force atomique. Un grand merci pour son accueil chaleureux, sa générosité, ses qualités humaines, sa sympathie, ses idées et ses conseils ainsi que son aide précieuse.

Je remercie aussi toutes les personnes qui ont contribué pour réaliser une partie de ce travail : Monsieur **Nourdin YAAKOUBI**, Maître de conférences de l'Institut Universitaire de Technologie du Mans (France) ; Madame **Zouhour MAZOUZ**, Maîtresse assistante de l'Institut National de Recherches et d'Analyses Physico-Chimiques (Tunisie) ; Madame **Naima MAOUCHE**, Maîtresse de conférences à l'Université Ferhat Abbas-Sétif (Algérie) et Monsieur **Housseem Eddine El Yamine SAKHRAOUI**, Doctorant à l'Université Ferhat Abbas-Sétif (Algérie).

Une pensée particulière au : Pr. **Mostafa MIMOUNI**, Directeur de notre Laboratoire de Chimie Analytique et Environnement (LCAE) d'Oujda, pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et pour la confiance qu'il m'a accordé.

Je remercie chaleureusement le Pr. **Ali EL BACHIRI**, Coordinateur de la Formation Doctorale (Chimie Appliquée et Environnement) ; Pr. **Abdelmonaem TALHAOUI**, Chef de Département de Chimie ; Pr. **Smaail RADI**, Ex-directeur du Laboratoire et Doyen de la Faculté des Sciences d'Oujda et Pr. **Abdel Malek AZIZI**, Directeur du Centre d'Études Doctorales pour leur collaboration et disponibilité.

J'adresse un grand merci à tous les membres de notre équipe d'Oujda et plus particulièrement à : **Yassine KADDOURI** et **Rafika EL ATI** pour leur soutien, conseils et discussions scientifiques.

Je tiens aussi à remercier très sincèrement mon amie **Asmaa NAJID** pour son soutien, ses discussions scientifiques très enrichissantes et ses conseils. À la fin, mes remerciements sont aussi étendus à tous les membres de l'équipe SATIE du Conservatoire Nationale d'Arts et Métiers (Cnam, Paris) : **Ghada, Sohayb, Thamer, Haythem, Malek, Nadia, Bilel, Amal, Meriem, Houria, Asma**. Vous m'avez toutes et tous offert un environnement de travail et de recherche très agréable et beaucoup de souvenirs inoubliables.

Valorisation des travaux de thèse

Publications (2) :

1. Ait Touchente, Z., Khalil, A. M., Simsek, S., Boufi, S., Ferreira, L. F. V., Vilar, M. R., ... & Chehimi, M. M. (2020). Ultrasonic effect on the photocatalytic degradation of Rhodamine 6G (Rh6G) dye by cotton fabrics loaded with TiO₂. *Cellulose*, 27(2), 1085-1097.
2. Ait Touchente, Z., Sakhraoui, H. E. E. Y., Fourati, N., Zerrouki, C., Maouche, N., Yaakoubi, N., ... & Chehimi, M. M. (2020). High performance zinc oxide nanorod-doped ion imprinted polypyrrole for the selective electroensing of mercury II ions. *Applied Sciences*, 10(19), 7010.

Stages de recherche à l'étranger (3) :

1. **Mars-juin 2019** : Stage au conservatoire national des arts et métiers de Paris (CNAM), laboratoire SATIE : Détection électrochimique de substances nocives pour l'environnement (**Partie 2**).
2. **Février-mai 2018** : Stage au conservatoire national des arts et métiers de Paris (CNAM), laboratoire SATIE : Détection électrochimique de substances nocives pour l'environnement (**Partie 1**).
3. **Mars-mai 2017** : Stage au conservatoire national des arts et métiers de Paris (CNAM), laboratoire SATIE : Capteurs à base de nanobâtonnets de ZnO recouverts de polymère à empreintes de pesticides.

Acte de congrès (2) :

1. Ait Touchente, Z., Sakhraoui, H. E. E. Y., Fourati, N., Zerrouki, C., Maouche, N., Touzani, R., ... & Chehimi, M. M. (2018). Zinc oxide nanorods wrapped with ion-imprinted polypyrrole polymer for picomolar selective and electrochemical detection of mercury II ions. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings* (Vol. 2, No. 13, p. 1004).
2. Mazouz, Z., Ait Touchente, Z., Laradi, H., Fourati, N., Yaakoubi, N., Touzani, R., ... & Zerrouki, C. (2017). Design of Novel Electrochemical Sensors for the Selective Detection of Gly. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings* (Vol. 1, No. 4, p. 483).

Communications orales à des colloques internationaux (2) :

1. Zinc oxide nanorods wrapped with ion-imprinted polypyrrole polymer for picomolar selective electrochemical detection of mercury II ions.

Zouhair Ait Touchente, Houssein Eddine El Yamine Sakhraoui, Najla Fourati, Chouki Zerrouki, Naima Maouche, Rachid Touzani, Nourdin Yaakoubi, Mohamed M. Chehimi.

MATERIAUX ET APPLICATIONS AUX DISPOSITIFS ET CAPTEURS, MADICA 2018 ; MAHDIA (Tunisie) 7–8 Novembre 2018.

2. Diazonium surface chemistry for the design of flexible sensors and actuators.

Fatima Mousli, Momath Lo, Zouhair Ait Touchente, Asma Bensghaïer, Ouezna Hamouma, Diariatou Gningue-Sall, Rachid Touzani, Mohamed Jouini, Manuel Rei Vilar, Mohamed M. Chehimi.

MATERIAUX ET APPLICATIONS AUX DISPOSITIFS ET CAPTEURS, MADICA 2018 ; MAHDIA (Tunisie) 7–8 Novembre 2018.

Présentation par affiche à des colloques internationaux (2) :

1. Zinc oxide nanorods wrapped with ion-imprinted polypyrrole polymer for picomolar selective electrochemical detection of mercury II ions

Zouhair Ait Touchente, Housseem Eddine El Yamine Sakhraoui, Najla Fourati, Chouki Zerrouki, Naima Maouche, Rachid Touzani¹, Nourdin Yaakoubi, Mohamed M. Chehimi.

EUROSENSORS 2018 – 9-12 Septembre 2018, Graz, Autriche.

2. Design of Novel Electrochemical Sensors for the Selective Detection of Glyphosate.

Zouhour Mazouz, Zouhair Ait Touchente, Houria Laradi, Najla Fourati, Nourdin Yaakoubi, Rachid Touzani, Mohamed M. Chehimi, Rafik Kalfat, Ali Othmane, Chouki Zerrouki.

EUROSENSORS 2017 - 3-6 Septembre 2017, Paris, France.

Liste des abréviations

2

2D : *Bidimensionnel*

3

3D : *Tridimensionnel*

A

AMA : *Acide méthacrylique*

AO7 : *Acide orange 7*

B

BC : *Bande de conduction*

BM : *Bleu de méthylène*

BrO^{3-} : *Ion bromate*

BV : *Bande de valence*

C

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: *Ion oxalate*

CdS : *Sulfure de cadmium*

CEE : *Communauté économique européenne*

CLHP : *Chromatographie liquide à haute performance*

ClO^4 : *Anion perchlorate*

CMC : *Concentration maximale de contaminants*

CO : *Monoxyde de carbone*

CO₂ : *Dioxyde de carbone*

COV : *Composés organiques volatils*

CPG : *Chromatographie en phase gazeuse*

CsF : *Fluorure de césium*

D

DL₅₀ : *Dose létale médiane*

DMSO : *Diméthylsulfoxyde*

DRX : *Diffraction des rayons X*

DT₅₀ : *Demi-vie*

DVB : *Divinylbenzène*

E

ECS : *Électrode au calomel saturée*

EDTA : *Acide éthylènediaminetétraacétique*

EGDMA : *Diméthylacrylate d'éthylène glycol*

E_{gap} : *Énergie de la bande interdite*

ESH : *Électrode standard à hydrogène*

ETAD : *Association écologique et toxicologique des fabricants de colorants et de pigments organiques*

F

FAO : *Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture*

Fe₂O₃ : *Oxyde de fer*

G

Gly : *Glyphosate*

H

H₂O₂ : *Peroxyde d'hydrogène*

H₂SO₄ : *Acide sulfurique*

HAP : *Hydrocarbures aromatiques polycycliques*

HCl : *Chlorure d'hydrogène*

HgS : *Sulfure de mercure*

HMT : *Hexaméthylènetétramine*

HO• : *Radical hydroxyle*

HOMO : *Orbitale moléculaire occupée la plus élevée*

I

IIPs : *Polymères à empreintes ioniques*

IR-TF : *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*

ITO : *Oxyde d'indium-étain (Indium Tin Oxide en anglais)*

J

J.-C : *Jésus-Christ*

K

K₃[Fe(CN)₆] : *Ferricyanure de potassium*

K₄[Fe(CN)₆] : *Ferrocyanure de potassium*

KCl : *Chlorure de potassium*

K_d : *Constante de dissociation*

L

L-cys : *L-cystéine*

LiClO₄ : *Perchlorate de lithium*

LIL : *Luminescence Induite par Laser*

LMR : *Limites maximales de résidus*

LOD : *Limit Of Detection*

LUMO : *Orbitale moléculaire la plus basse non occupée*

M

MEB : *Microscopie électronique à balayage*

MEB-EC : *Microscope électronique à balayage à émission de champ*

MAF : *Microscopie à force atomique*

MeHg : *Méthylmercure*

MIPs : *Polymères à empreintes moléculaires*

MSM : *Metsulfuron-méthyl*

N

NIP : *Polymère non imprimé (Non-Imprinted Polymer)*

NO_x : *Oxydes d'azote*

NPs : *Nanoparticules*

NTCMP : *Nanotubes de carbone multi-parois concentriques*

O

O₃ : *Ozone*

OMS : *Organisation Mondiale de la Santé*

OTAN : *Organisation du Traité de l'Atlantique Nord*

P

pH : *Potentiel hydrogène*

PM : *Poussières en suspension*

PMP : *Pinacolyl méthylphosphonate*

POCs : *Pesticides organochlorés*

POP : *Pesticides organophosphorés*

Ppy : *Polypyrrole*

PVC : *Polychlorure de vinyle*

R

Rh6G : *Rhodamine 6G*

RhB : *Rhodamine B*

RMN : *Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire*

S

S₂O₈²⁻ : *Peroxodisulfate*

SM-PCI : *Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif*

SAA : *Spectroscopie d'absorption atomique*

SAA-flamme : *Spectrométrie d'absorption atomique de flamme*

SM : *Spectrométrie de masse*

SO₂ : *Dioxyde de soufre*

SRD : *Spectroscopie de réflectance diffuse*

SWV : *Voltamétrie à vagues carrées ou Square Wave Voltammetry*

SAAET : *Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique*

SPX : *Spectrométrie photoélectronique X*

T

TFD : *Théorie fonctionnelle de la densité*

TFMA : *Acide 2-(trifluorométhyl) acrylique*

Ti(OBu)₄ : *Butoxyde de titane*

TiO₂ : *Dioxyde de titane*

U

UE : *Union européenne*

USs : *Ultrasons*

UV : *Ultraviolet*

Z

ZnO : *Oxyde de zinc*

ZnS : *Sulfure de zinc*

Abstract

Various studies have reported the harmful effects of pollutants on health. Therefore, regular monitoring of their concentrations and, ideally, their degradation is a major public health issue. This thesis work aims to develop new devices for measuring high-risk substances such as heavy metals and pesticides and new methods for degrading dyes.

The first part of this thesis is devoted to the immobilization, adhesion, and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles on woven cotton fibers. The second part concerns the development of two electrochemical sensors functionalized with molecularly imprinted polymers for the selective detection of mercury ions and glyphosate. It is clear from these results that the key step in guaranteeing the success of a pollutant detection and or degradation process is undeniably that of the surface's functionalization.

KEYWORDS: Multicomponent materials, surface modification, immobilization of nanoparticles, nanostructured polymers, heavy metals, pesticides, dyes, electrocatalysis and photocatalysis.

Résumé

Diverses études ont rapporté les effets néfastes des polluants sur la santé. Le suivi régulier de leurs concentrations et idéalement leur dégradation représente donc un enjeu majeur de santé publique. Ces travaux de thèse s'inscrivent dans ce contexte et visent à mettre en oeuvre de nouveaux dispositifs pour le dosage de substances à risque, telles que les métaux lourds et les pesticides, et de nouvelles méthodes pour la dégradation de colorants.

La première partie de cette thèse est dédiée aux travaux sur l'immobilisation, l'adhérence et l'activité photocatalytique de nanoparticules de TiO_2 sur fibres tissées de coton. La seconde partie concerne le développement de deux capteurs électrochimiques fonctionnalisés avec des polymères à empreintes moléculaires pour la détection sélective des ions mercure et du glyphosate. Il ressort de l'ensemble de ces travaux que l'étape clé qui garantit le succès d'un procédé de détection et / ou dégradation d'un polluant est indéniablement celle de fonctionnalisation de surface.

MOTS CLES : Matériaux multicomposants, modification de surface, immobilisation de nanoparticules, polymères nanostructurés, métaux lourds, pesticides, colorants, électrocatalyse, photocatalyse.

ملخص

يشكل تلوث البيئة بالعديد من الملوثات، كأيونات المعادن الثقيلة مثل الزئبق والرصاص والكاديوم، والصبغات والمبيدات تهديدا حقيقيا للكائنات الحية.

تنتقل هذه الملوثات لجسم الإنسان عن طريق الإتصال المباشر بها أو عن طريق الإنتقال من التربة إلى الحيوانات عن طريق التغذية. يؤدي تراكم هذه الملوثات البيئية في جسم الإنسان إلى مخاطر صحية كبيرة، بل إن لها تأثيرات سامة قصيرة وطويلة الأمد على الكائنات الحية ككل.

توجد عدة اقتراحات وأبحاث علمية متعلقة بمكافحة التلوث البيئي بشتى أنواعه. وتختلف طرق الحد من التلوث البيئي حسب نجاعتها وتكلفتها.

يندرج موضوع هذه الأطروحة في هذا السياق ويهدف أساسا إلى إيجاد حلول ناجعة وبتكلفة أقل من خلال تطوير أجهزة متطورة قادرة على المساهمة في الحد من انتشار الملوثات أو استعمال طرق جديدة تمكننا من حماية البيئة من خلال إنجاز مواد مبتكرة متعددة المكونات قصد التعرف الجزيئي على المواد الخطرة مثل المعادن الثقيلة والمبيدات والصبغات.

يندرج موضوع هذه الأطروحة عموما ضمن مجال المعالجة السطحية للمواد النانومترية من أجل إنتاج مواد قوية وحساسة قابلة للاستعمالات المتكررة ولاستخدام طويل الأمد تحت عدة قيود وعوامل (ميكانيكية، أشعة الشمس، كيميائية).

الخطوط الرئيسية لهذا البحث هي كالتالي:

- 1- تحضير وتثبيت الجسيمات النانومترية (أكسيد الزنك، ثنائي أكسيد التيتان) على الأقطاب الكهربائية كالذهب وصفائح مركب أكسيد القصدير-الأنديوم البلاستيكية المرنة وغيرها من الركائز كالأنسجة (القماش).
- 2- إنتاج مواد هجينة متعددة المكونات (أقطاب كهربائية-جزيئات)، البوليميرات النانومترية والأقمشة المحفزة ضوئيا.
- 3- التوصيف الفيزيائي-الكيميائي للمواد الهجينة ودراسة ثباتها.
- 4- تطبيق التحفيز الكهربائي والتحفيز الضوئي للتعرف على الملوثات كالمبيدات والمعادن الثقيلة والصبغات.

الكلمات الدالة: مواد متعددة المكونات، تعديل السطح، تثبيت جسيمات نانومترية، معادن ثقيلة، مبيدات، صبغات، تحفيز كهربائي، تحفيز ضوئي.

Sommaire

Sommaire

Valorisation des travaux de thèse	1
Liste des abréviations	3
Abstract	8
Résumé.....	9
ملخص	10
Sommaire.....	11
Introduction générale	16
Chapitre I : Contexte général de l'étude, rétrospective et veille scientifique sur les polluants.....	20
Fiche synoptique du Chapitre I	21
Introduction	23
1 Pollution	24
2 Colorants.....	25
2.1 Historique.....	25
2.2 Classification	26
2.2.1 Classification des colorants par méthode d'application	27
2.2.2 Classification des colorants par la structure chimique.....	27
2.3 Impact des colorants sur l'environnement et la santé	28
2.3.1 Bioaccumulation des colorants	28
2.3.2 Toxicité des colorants.....	29
2.4 Réglementation et règles	29
3 Élimination des colorants	30
3.1 Principe de la photocatalyse	31
3.2 Utilisation des semi-conducteurs dans la photocatalyse	31
3.3 Mécanisme réactionnel d'une réaction photocatalytique.....	32
3.4 Facteurs influençant l'activité photocatalytique.....	33
3.4.1 Effet de l'agent oxydant	33
3.4.2 Effet de la température sur la réaction photocatalytique.....	34
3.4.3 Effet de la concentration de colorant.....	35
3.4.4 Effet du pH.....	35
3.4.5 Effet de la concentration du photocatalyseur.....	36
3.4.6 Choix du photocatalyseur.....	36

3.4.7	Effet de l'intensité et de la longueur d'onde de la lumière	37
3.5	<i>Avantages de la photocatalyse</i>	38
4	Les pesticides	39
4.1	<i>Historique des pesticides</i>	39
4.2	<i>Définition d'ordre général sur les pesticides</i>	40
4.3	<i>Classification des pesticides et leurs modes d'action</i>	40
4.3.1	Classification suivant l'organisme nuisible ciblé.....	40
4.3.2	Classification chimique	41
4.4	<i>Problématique sanitaire et environnementale des pesticides</i>	42
4.5	<i>Toxicologie des pesticides</i>	42
4.6	<i>Cycle de vie des pesticides</i>	43
4.7	<i>Lois et règlements sur l'utilisation des pesticides</i>	45
5	Les polymères à empreintes moléculaires et les pesticides	46
5.1	<i>Présentation des polymères à empreinte moléculaire (MIPs)</i>	47
5.2	<i>Approches de développement de MIPs</i>	48
5.2.1	Approche covalente	49
5.2.2	Approche non covalente	49
5.2.3	Approche semi covalente	50
5.3	<i>Quelques applications des MIPs pour l'élimination des pesticides</i>	51
5.3.1	Exemple de MIP pour la détection de l'endosulfan	51
5.3.2	Exemple de MIP pour la détection de sulfonyleurée metsulfuron-méthyl	52
5.3.3	Exemple de MIP pour la détection d'un pesticide organochloré (2,4-D)	53
5.4	<i>Paramètres et conditions expérimentales pour fabriquer les MIPs de pesticides</i>	53
6	Métaux lourds	54
6.1	<i>Définition</i>	54
6.2	<i>Source des métaux lourds</i>	55
6.3	<i>Danger des métaux lourds sur la santé et l'environnement</i>	56
6.3.1	Effets sur la santé	56
6.3.2	Effets sur l'environnement.....	57
6.4	<i>Normes et réglementation</i>	58
7	Détection des ions lourds	59
7.1	<i>Quelques techniques de détection des ions lourds</i>	59
7.2	<i>Polymères à empreintes ioniques (IIPs)</i>	59

7.2.1	Différentes approches d'élaboration des IIPs	61
7.2.2	Différents composants des IIPs	61
7.2.3	Méthodes de polymérisation	62
7.2.4	Cas d'un IIP préparé par polymérisation électrochimique	63
7.3	<i>Exemple des IIPs pour la détection des ions lourds</i>	63
7.3.1	Extraction des ions Ni ²⁺	63
7.3.2	Détection des ions Hg ²⁺	63
7.3.3	Détection des ions Pb ²⁺	63
Conclusion		64
Chapitre II : Immobilisation, adhérence et activité photocatalytique de nanoparticules de TiO₂ sur fibres tissées de coton		65
Fiche synoptique du Chapitre II		66
1	Textiles photocatalytiques	67
1.1	<i>Généralités sur les textiles photocatalytiques et contexte de l'étude</i>	67
1.2	<i>Quelques applications de textiles photocatalytiques</i>	68
1.3	<i>Méthodes de modification des textiles</i>	69
1.4	<i>Photocatalyseur TiO₂</i>	70
1.4.1	Structure cristalline du TiO ₂	70
1.4.2	Performances photocatalytiques de TiO ₂	71
1.5	<i>Photodégradation des colorants par les textiles photocatalytiques</i>	72
2	Photodégradation des colorants par des nanoparticules de TiO₂ immobilisées sur un tissu en coton (application sur la Rh6G et BM)	73
2.1	<i>Préparation des tissus hybrides de coton/TiO₂</i>	74
2.2	<i>Caractérisation des échantillons</i>	75
2.2.1	Diffraction des rayons X (DRX)	76
2.2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	76
2.2.3	Spectroscopie de photoélectrons X (SPX)	78
2.3	<i>Photoactivité des tissus en coton/TiO₂ sur la photodégradation de la Rh6G</i>	82
2.3.1	Stabilité du colorant et temps de la photodégradation	82
2.3.2	Double effet hydrothermal et post-sonication	84
2.3.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	86
2.3.4	Spectroscopie de Réflectance Diffuse (SRD)	87
2.3.5	Luminescence Induite par Laser (LIL)	88
Conclusion		90

Chapitre III : Polypyrrole à empreintes ioniques/moléculaires pour la détection des ions mercure (Hg²⁺) et de glyphosate.....	91
Fiche synoptique du Chapitre III.....	92
Introduction.....	93
1 Pollution du mercure.....	93
1.1 Sources du mercure.....	93
1.1.1 Sources naturelles.....	94
1.1.2 Sources anthropiques.....	95
1.2 Exposition au mercure.....	95
1.3 Effets toxiques du mercure et ses implications pour la santé.....	96
2 Polypyrrole à empreintes ioniques dopé de nanobâtonnets d'oxyde de zinc pour la détection électrochimique des ions mercure (Hg²⁺).....	97
2.1 Préparation du polypyrrole à empreintes ioniques (Hg ²⁺ -IIP).....	99
2.1.1 Fonctionnalisation de surface par le sel de diazonium.....	99
2.1.2 Synthèse, dépôt et croissance verticale des nanobâtonnets de ZnO.....	101
2.1.3 Préparation de l'IIP et NIP.....	102
2.1.4 Choix de l'agent chélateur.....	105
2.2 Caractérisations des échantillons.....	106
2.2.1 Spectroscopie de photoélectrons X (SPX).....	106
2.2.2 Microscopie à force atomique (MFA).....	108
2.3 Extraction/Incubation de l'IIP.....	112
2.4 Détection du Hg ²⁺ et mesures électrochimiques.....	112
3 Polypyrrole à empreintes moléculaires (MIP) dopé de nanobâtonnets d'oxyde de zinc pour la détection électrochimique du glyphosate.....	117
3.1 Préparation du polypyrrole à empreintes moléculaires (Gly-MIP).....	118
3.1.1 Choix de l'électrode d'ITO flexible.....	118
3.1.2 Fonctionnalisation de surface d'ITO par le sel de diazonium.....	119
3.1.3 Croissance de ZnO & préparation de ITO-ZnO-MIP.....	120
3.1.4 Nature de liaison Ppy-Gly au sein de la matrice polymère.....	122
3.1.5 Caractérisation électrochimique d'ITO-ZnO-MIP.....	123
Conclusion.....	128
Conclusion générale.....	129
Références.....	132

Introduction générale

Introduction générale

Presque toutes les activités humaines qui entraînent une dégradation ou une dépréciation de la qualité de l'environnement naturel sont considérées comme de la pollution.

La pollution de l'environnement n'est pas un nouveau phénomène, mais elle reste le plus grand problème mondial auquel l'humanité est confronté et les principales causes environnementales de morbidité et de mortalité. En 2015, on prévoyait que la mauvaise santé causée par la pollution représentait 9 millions de décès prématurés, soit plus de trois fois le nombre de décès dus au paludisme, au sida et à la tuberculose réunis.

La pollution de l'environnement est généralement faible dans les pays développés et plus importante dans les pays à revenu intermédiaire, peut-être en raison de la pauvreté, d'une législation insuffisante et de l'ignorance des formes de pollution. Il est probable que les humains soient confrontés à la pollution tous les jours sans le savoir, ou nous en sommes peut-être devenus immunisés dans nos vies trépidantes. Différents types de pollution existent, mais les trois principaux types de pollution seraient pris en considération : la pollution de l'air, de l'eau et des sols/terres.

Les causes de la pollution de l'environnement ne se limitent pas à l'industrialisation, à l'urbanisation, à la croissance démographique, à l'exploration et à l'exploitation minière, mais aussi aux mouvements transfrontières de polluants des pays développés vers les pays en développement ou vice versa. La pollution transfrontière explique en partie pourquoi ce phénomène est resté un défi mondial. Par différentes voies, principalement l'air et l'eau, la pollution qui survient dans un pays peut faire des ravages dans un autre, aucun pays ne peut donc se permettre d'être indifférent à la pollution.

La pollution de l'environnement est déclenchée par l'introduction de matières nocives, telles que les polluants gazeux, les métaux toxiques et les particules en suspension (PM) dans l'atmosphère ; eaux usées, effluents industriels, ruissellements agricoles et déchets électroniques dans les plans d'eau ; et des activités telles que l'exploitation minière, la déforestation, les décharges et le déversement illégal de déchets qui causent la pollution des sols.

Les effets de la pollution de l'environnement sont à ce jour sous-déclarés dans la plupart des pays en développement qui souffrent plus de la pollution. Cela est dû à des systèmes de gestion de bases de données médiocres qui ne sont pas fiables, et en partie à un manque de

sensibilisation aux conséquences néfastes que la pollution pourrait entraîner sur l'environnement et la santé. Il est bien connu que les déterminants sociaux de la santé, tels que le niveau de revenu et d'éducation, sont étroitement liés aux préférences du public en matière de protection de l'environnement. Par conséquent, dans les pays à faible revenu, les gens sont plus préoccupés par la nourriture et le logement que par la santé et la protection de l'environnement, ce qui augmente la pollution et ses effets dans ces pays.

Plusieurs méthodes d'assainissement ont été suggérées, notamment des méthodes biologiques, chimiques et physiques. Cependant, l'accent devrait être mis sur la manière d'étouffer la pollution dans l'œuf afin que l'assainissement de l'environnement déjà affecté soit rapide et réalisable. Les méthodes physiques de régénération des sols ne modifient pas les propriétés physico-chimiques des polluants accumulés dans l'environnement à nettoyer. Les méthodes chimiques, quant à elles, dégradent les polluants accumulés et modifient en outre leurs propriétés physico-chimiques afin de réduire leur danger écologique. Plus important encore, les méthodes biologiques qui sont basées sur l'activité biologique des micro-organismes et des plantes supérieures ont la capacité de dégrader les polluants accumulés et de conduire en outre à leur minéralisation, immobilisation ou élimination.

La mise en œuvre de l'Agenda 2030 (transformer notre monde : programme de développement durable à l'horizon 2030) est suggérée. Cela fournira un cadre qui vise à développer un avenir plus durable pour l'humanité et à l'exploitation durable des ressources naturelles dont nous dépendons. Des études récentes ont également suggéré des domaines particuliers de recherche et d'innovation, notamment la compréhension et la réduction de l'utilisation des plastiques, le nettoyage des océans et des plages, les matériaux de remplacement et la compréhension des impacts sur la santé humaine et animale. En un mot, des ateliers, des conférences, des séminaires et l'utilisation des médias peuvent aider à éduquer et sensibiliser le public sur la façon de gérer et d'améliorer la relation entre la société humaine et l'environnement de manière intégrée et durable.

C'est donc dans ce contexte que s'inscrit cette thèse qui est centrée autour de la lutte contre ce phénomène de la pollution, notamment la pollution des métaux lourds et les polluants organiques tels que les colorants et les pesticides en se basant sur le traitement de surface. Ce manuscrit de thèse est structuré en trois parties :

- ✓ **Chapitre 1** : Cette première partie est dédiée à la partie bibliographique et au contexte général de l'étude ainsi que les méthodes et les matériaux utilisés pour lutter contre les polluants qui ont fait l'objet de notre étude. Nous abordons dans premier temps trois

types de polluants : métaux lourds, colorants et pesticides. Nous allons voir l'emploi de ces substances, l'origine de la pollution qu'ils induisent, les risques encourus par les populations ainsi que la législation en vigueur. Nous montrerons également l'importance de la mise au point de nouveaux dispositifs ou des nouvelles techniques afin de lutter contre ces polluants. Dans un 2^{ème} temps, on décrira également l'importance de la photocatalyse dans la photodégradation des polluants organiques, les polymères à empreintes ioniques (IIPs) et les polymères à empreintes moléculaires (MIPs) pour détecter les ions lourds et les molécules toxiques.

- ✓ **Chapitre 2 :** Cette partie est dédiée à l'application d'un tissu en coton recouvert de nanoparticules de TiO₂, ayant subi un post-traitement hydrothermal, pour photocatalyser la dégradation de colorants organiques complexes, tels que la rhodamine 6G (Rh6G). Par ailleurs, nous montrerons aussi l'étude qui a été faite pour tester l'adhérence entre les nanoparticules de TiO₂ et les fibres tissées de coton. Nous allons mettre le point sur l'importance de ce travail qui ouvre la voie à la mise en place de tissus décorés de nanoparticules photocatalytiques actives dans le domaine visible et dont l'activité photocatalytique pourrait être renforcée par un post-traitement aux ultrasons.
- ✓ **Chapitre 3 :** Ce dernier chapitre est consacré à la détection de métaux lourds et pesticides en utilisant la technologie d'impression ionique et moléculaire, soit sur des électrodes en or ou sur des électrodes d'ITO flexible traitées aux sels de diazonium et aux nanobâtonnets de ZnO qui vont permettre d'améliorer les performances de ces capteurs électrochimiques.

Nous allons terminer ce rapport de thèse par une conclusion générale dans laquelle nous résumerons les différents résultats obtenus et nous donnerons des perspectives intéressantes dans le but de lutter contre les polluants.

Chapitre I : Contexte général de l'étude, rétrospective et veille scientifique sur les polluants

Fiche synoptique du Chapitre I

Contexte et objectifs

Le travail de recherche rapporté dans cette Thèse de Doctorat concerne l'utilisation de traitement de surface pour lutter contre les polluants de diverses natures et de toxicité sur les êtres humains. Il s'inscrit dans un cadre international de collaboration entre l'équipe de recherche du Professeur Rachid Touzani de l'Université Mohammed Premier à Oujda et celles des Dr Najla Fourati & Chouki Zerrouki (Cnam de Paris) en association avec celle du Dr Mohamed Mehdi Chehimi (ICMPE, Thiais). Nous nous sommes fixés comme objectifs de développer de nouveaux matériaux multicomposants pour la détection, l'élimination ou la dégradation de polluants organiques et inorganiques, sélectionnés en raison des problèmes sanitaires actuels.

Méthode

Nous avons réalisé une étude bibliographique approfondie sur le sujet. Il s'agit d'une rétrospective et une veille scientifique et technologique sur les polluants de types colorants, pesticides et ions métalliques, objets de ce travail international collaboratif.

Pour ce faire, chaque type de polluant (colorant, pesticide, métal lourd) a fait l'objet d'une section à part qui prend en considération l'emploi de ces substances, l'origine de la pollution qu'ils induisent ainsi que les risques encourus par les populations. Une place importante est accordée à la législation en vigueur.

Nous allons aussi citer quelques méthodes classiques utilisées pour lutter contre les polluants. Ensuite, une recherche bibliographique a été réalisée pour discuter la photocatalyse, les MIPs et les IIPs. Le principe de la photocatalyse, les facteurs influençant cette technique ainsi que ses avantages vont être discutés. On va aussi détailler la méthode d'élaboration des polymères à empreintes moléculaires et ioniques (MIPs et IIPs), les méthodes de polymérisation utilisées pour les former à partir de différentes composantes.

Résultats

Il en ressort de cette veille scientifique que non seulement l'activité économique et humaine est à l'origine de la pollution de l'environnement par des substances toxiques volatiles, solides ou dissoutes mais également, une contribution de la nature est constatée si on considère par exemple la pollution provoquée par les éruptions volcaniques.

Cette étude bibliographique nous montre aussi que pour lutter contre les polluants et préserver notre environnement on n'est pas obligé d'utiliser des techniques sophistiquées, coûteuses utilisées uniquement en laboratoire, ce qui est particulièrement handicapant pour les pays en voie de développement.

Importance

En raison des risques sanitaires encourus, il est important de développer des matériaux de plus en plus sophistiqués et nanostructurés pour réaliser des dispositifs de capture et/ou d'élimination de polluants organiques et inorganiques. Ces aspects seront traités dans les chapitres suivants.

La chose la plus importante dans ce chapitre c'est qu'on a montré qu'on peut accéder à des analyses fiables, rapides, proches du terrain et à moindre coût sur la qualité de l'eau potable notamment. Ces méthodes développées ont bénéficié de l'essor de traitement de surface par les nanomatériaux, de la chimie des polymères, des photocatalyseurs et de leurs applications en électrochimie et photocatalyse.

Retombées

La veille scientifique réalisée avait permis de dessiner les contours de ce travail collaboratif et de mettre au point, des stratégies innovantes de réalisation de matériaux multicomposants et poser un cadre clair et une définition précise de la photocatalyse, MIPs et IIPs ainsi que leurs avantages et facilité d'utilisation. Ces informations citées dans ce chapitre vont être la base pour présenter les différents travaux de recherche se rapportant à l'utilisation de la photocatalyse, MIPs et IIPs.

Introduction

La pollution de l'environnement est un problème de grande envergure qui influence la santé des populations humaines par la pollution de l'air, de l'eau et de la terre. Ce problème environnemental affecte non seulement l'homme par des maladies, mais aussi la faune et la flore. De plus, la pollution environnementale a également une incidence sur le réchauffement climatique causé par les gaz à effets de serre [1,2]. Cette question est en cours de législation, ce qui permet aux scientifiques de pouvoir trouver des solutions qui vont nous permettre d'équilibrer l'environnement et lutter contre les effets néfastes de la pollution.

On l'aura donc compris, la reconnaissance, l'élimination et la détection des polluants est un enjeu majeur pour la sauvegarde de la santé publique et de la qualité environnementale à l'échelle mondiale. De nombreuses méthodes ont été utilisées pour lutter contre les substances à risque.

Cette première partie de la thèse a pour objectif de faire une étude bibliographique sur la pollution, son effet sur l'environnement, son danger sur la santé humaine ainsi que le contexte général de l'étude. Nous présenterons trois grandes catégories de polluants sur lesquelles notre recherche sera basée, à savoir les colorants, les pesticides et les métaux lourds. On commencera par la définition de chaque polluant, sa source, son impact sur la santé et l'environnement ainsi que les normes et les lois approuvées et en vigueur pour chacun d'entre eux. Enfin, ce chapitre a pour objectif de montrer l'importance de la mise en évidence des nouveaux dispositifs ou des nouvelles techniques afin de lutter contre ces polluants. Nous allons aussi mettre le point sur quelques méthodes utilisées pour détecter et/ou éliminer les pesticides, les colorants et métaux lourds. Lors du traitement des polluants à l'aide de nanomatériaux, les quatre conditions préalables suivantes doivent être remplies : (1) sécurité de l'environnement, (2) réutilisation des agents ou matériaux de traitement, (3) faible coût et (4) efficacité élevée du traitement. Dans cette étude, on va se baser sur les polymères à empreintes ioniques (IIPs) pour détecter des ions métalliques lourds, les polymères à empreintes moléculaires (MIPs) pour détecter des molécules organiques, telles que les pesticides ainsi que la photocatalyse pour la photodégradation des colorants.

1 Pollution

La pollution de l'environnement est l'ajout de toute substance (solide, liquide ou gaz) [2–7] ou de toute forme d'énergie (telle que la chaleur, le son ou la radioactivité) [2,7–10] à l'environnement à un rythme plus rapide que la vitesse à laquelle elle sera diluée, décomposée, recyclée ou stockée sous une forme inoffensive. Les principaux types de pollution, sont la pollution de l'air, de l'eau et des sols [11–13]. La société moderne est également préoccupée par des types spécifiques de polluants, tels que la pollution sonore [14], la pollution lumineuse [15] et la pollution plastique [16].

Les pollutions de toutes sortes peuvent avoir des effets négatifs sur l'environnement et sur la faune sauvage [17,18] et ont souvent un impact sur la santé et le bien-être humain [5,6,14].

Les pollutions peuvent être d'origines naturelles :

- Volcans : source de gaz et particules [19] ;
- Érosion : production de la poussière [20] ;
- Plantes : production des pollens, qui peuvent entraîner des allergies [21] ;
- Foudre : émission des oxydes d'azote et de l'ozone [22] ;
- Incendies de forêt [23].
- Inondation et mousson [24,25].

La préoccupation majeure reste celle de la pollution générée par les activités humaines telles que les oxydes d'azote (NO_x) [26], les hydrocarbures aromatiques polycycliques « HAP » et composés organiques volatils « COV » [27,28], l'ozone (O_3), les particules ou poussières en suspension (PM), le dioxyde de soufre (SO_2) [26], le monoxyde de carbone (CO) [29] et les métaux lourds (Pb, Hg, As, Ni, Cd) [30–32]. Ces différents polluants ont un énorme impact sur l'environnement et sur la santé et sont l'origine de diverses maladies [14,18,29]. La pollution par les métaux lourds se retrouve même dans l'urine de patients et les tissus de cadavres, comme l'ont montré Ogunfowokan et ses collaborateurs [33].

Le danger des polluants pose donc la question du contrôle de la pollution afin de lutter contre leurs effets sur l'écosystème [34]. Un énorme travail est fait pour limiter le rejet de substances nocives dans l'environnement par le traitement des eaux usées [35], la gestion des déchets solides [36], le contrôle de la pollution atmosphérique [37], le recyclage et la gestion des déchets dangereux [38,39]. En revanche, ces tentatives de lutte contre les polluants sont souvent dépassées par l'ampleur du problème, surtout dans les pays moins développés. De nombreuses grandes villes ont atteint un niveau nocif élevé de pollution atmosphérique à cause

de l'accumulation des particules et des gaz provenant du transport, du chauffage et de l'activité humaine [40,41]. L'augmentation de la pollution plastique dans la planète n'a fait que s'aggraver, en raison de la forte utilisation de plastiques à usage unique dans le monde entier [16]. Par ailleurs, l'émission de gaz à effet de serre, tels que le méthane (CH₄) et le dioxyde de carbone (CO₂), continuent de stimuler le réchauffement climatique et constituent une grande menace pour la biodiversité et la santé publique [2,8].

2 Colorants

2.1 Historique

L'utilisation des couleurs par l'homme dans son environnement remonte à l'antiquité. Son âge exact n'est pas encore été fixé notamment après les résultats publiés en 2008 par une équipe internationale dirigée par le Pr Christopher Henshilwood, de l'Institut sur l'Évolution Humaine de l'Université de Witwatersrand (Johannesburg). Ils ont découvert un atelier de fabrication de pigments minéraux vieux de 100.000 ans dans la grotte de Blombos (Afrique du Sud) [42,43]. Il s'agit de la plus vieille utilisation de colorants par l'homme par rapport aux anciennes découvertes telles que les peintures trouvées dans d'autres grottes comme celle de Lascaux en France ou Altamira au nord de l'Espagne (Figure I. 1) [44,45].

Avant notre ère moderne, les colorants utilisés étaient limités à quelques quinzaines et étaient tous sous forme de pigments d'origine minérale, végétale ou animale [46].

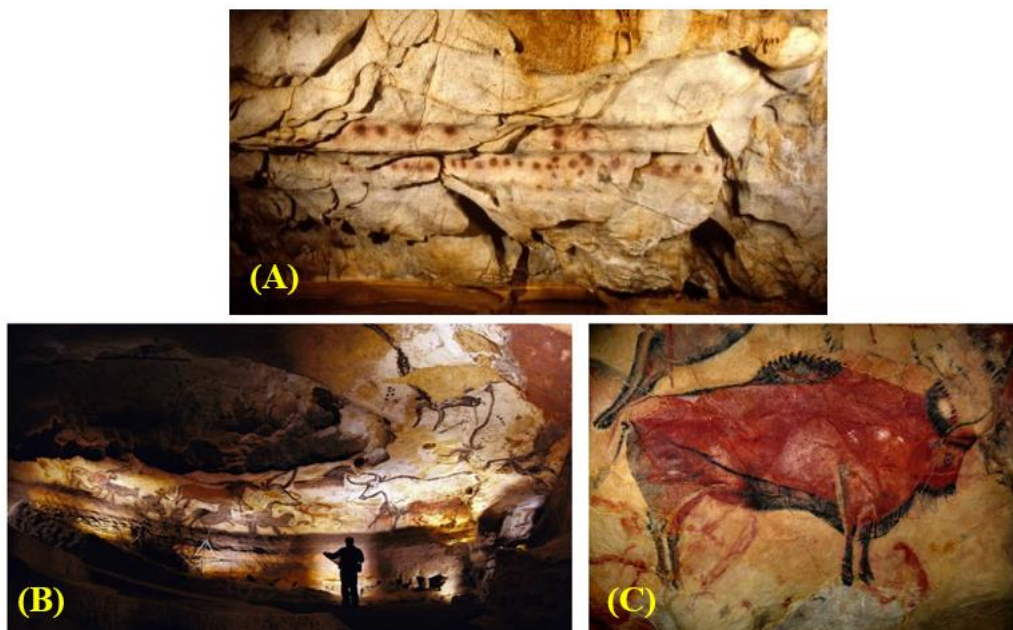


Figure I. 1. Peintures trouvées dans les grottes de : (A) Blombos en Afrique du Sud [47] ; (B) Lascaux en France [48] et (C) Altamira au nord de l'Espagne [49].

En 1859, un jeune chercheur chimiste anglais du nom de William Perkin avait synthétisé, par hasard, le premier colorant (Figure I. 2), la mauvéine (violet d'aniline) alors qu'il travaillait sur la synthèse d'un médicament, la quinine [50]. Aujourd'hui, les colorants synthétiques dépassent plus de 15.000 exemplaires et plus de 800.000 tonnes/an [51].



Figure I. 2. Échantillon de soie teinté par Monsieur William Henry Perkin à la mauvéine en 1860 (Musée national d'histoire américaine) [52].

2.2 Classification

Les molécules de colorants absorbent les rayonnements électromagnétiques sous forme de paquets d'ondes, d'énergie ou de quanta qu'on peut mesurer par spectroscopie. Seuls les composés aromatiques qui sont capables d'absorber le rayonnement du spectre visible (390 à 750 nm ou 380 à 780 nm pour certaines personnes) sont colorés ; cette coloration est le résultat du passage d'un électron du niveau énergétique HOMO à celui de la LUMO [53]. Les composés colorés ont tous au moins un chromophore (responsable de l'aspect coloré) ; un système conjugué, c'est-à-dire une structure alternant des liaisons simples et doubles ainsi qu'une résonance d'électrons, qui est une force stabilisante dans les composés organiques. Lorsqu'une de ces caractéristiques manque à la structure moléculaire, la couleur est perdue [54]. La plupart des colorants contiennent aussi ce que l'on appelle auxochrome, dont les groupes acides carboxyliques, acide sulfonique, amino et hydroxyle. Bien que ceux-ci ne soient pas responsables de la couleur, leur présence peut modifier la couleur d'un colorant. Ils sont le plus souvent utilisés pour influencer la solubilité du colorant.

Il existe plusieurs façons de classer les colorants. Par exemple, ils peuvent être classés par type de fibre, tels que les colorants pour le nylon, les colorants pour le coton et les colorants pour le polyester etc.

2.2.1 Classification des colorants par méthode d'application

Les colorants peuvent également être classés en 6 méthodes d'application sur le substrat. Une telle classification comprendrait les colorants directs, les colorants réactifs, les colorants de cuve, les colorants dispersés, les colorants azoïques et plusieurs autres types [55]. Ces classements sont plus adaptés à un livre destiné à la technologie de l'application de colorants sur un substrat plutôt que celle traitant principalement de la synthèse et de la chimie des colorants. Griffiths [56] a classé les colorants sur une base purement théorique, basée sur les origines électroniques de la couleur. Seules quatre classes sont définies, à savoir :

- Chromogènes donneurs-accepteurs ;
- Chromogènes de type cyanine ;
- Chromogènes de polyène ;
- Chromogènes $n \rightarrow \pi^*$.

Ce très simple système présente des inconvénients majeurs pour le chimiste spécialiste des colorants. Par conséquent, les colorants importants ne sont pas du tout classés par cette méthode. En outre, cette terminologie est étrangère non seulement à la plupart des chimistes spécialisés dans la recherche sur les colorants, mais également aux utilisateurs de colorants, aux chimistes et aux technologues.

2.2.2 Classification des colorants par la structure chimique

La meilleure façon de classer les colorants en ce qui concerne le chimiste des colorants et l'utilisateur final est la structure chimique. Cela produit un nombre gérable d'environ une douzaine de classes. Les différentes classes selon la structure chimique sont :

- (1) Colorants azoïques ;
- (2) Colorants anthraquinoniques ;
- (3) Colorants à base de benzodifuranone ;
- (4) Colorants carbonyles aromatiques polycliniques ;
- (5) Colorants de cuve ;
- (6) Polyméthines ;
- (7) Colorants styryliques ;
- (8) Colorants à base de diaryle et de tri-aryle carbonium ;
- (9) Phtalocyanines ;
- (10) Quinophtalones ;
- (11) Colorants au soufre ;
- (12) Colorants nitro et nitroso.

Les colorants azoïques constituent de loin la classe la plus importante. En effet, parmi les colorants commerciaux actuels, plus de 50% sont des colorants azoïques. Les anthraquinones constituent la deuxième classe de colorants en importance, mais sont attaqués à la fois par les colorants azoïques hétérocycliques et par d'autres chromogènes tels que les benzodifuranones [55].

2.3 Impact des colorants sur l'environnement et la santé

La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800.000 tonnes par an [57]. Les colorants synthétiques sous différentes classes sont précieux dans de nombreuses industries telles que le textile, l'impression sur papier, l'alimentation, les produits pharmaceutiques, le cuir et les produits cosmétiques. Plus de 10.000 colorants sont utilisés dans la fabrication de textiles, dont près de 70% sont des colorants azoïques, de structure complexe et de nature synthétique [58]. Une partie importante des matières colorantes utilisées pour la teinture et le finissage des textiles est rejetée dans la nature par les industries sous forme de liquides. Ces colorants synthétiques contiennent des composés organiques et inorganiques qui présentent énormément de risques pour l'environnement et la santé humaine [59–61]. Les rejets de colorants peuvent donc présenter un risque écotoxique et introduire un risque potentiel de bioaccumulation pouvant éventuellement affecter l'homme lors du transport dans la chaîne alimentaire.

2.3.1 Bioaccumulation des colorants

Le manque de mécanismes spécifiques dans un organisme qui permettent d'empêcher la résorption d'une substance ou bien l'élimination après son absorption conduit à l'accumulation par l'organisme (exemple de bioaccumulation de pesticides : [Figure I. 3](#)). L'homme est exposé à des teneurs de substances toxiques puisqu'il est à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire. La concentration de ces substances toxiques dans le corps humain peut atteindre une valeur 100.000 fois que la concentration initiale dans l'eau [62].

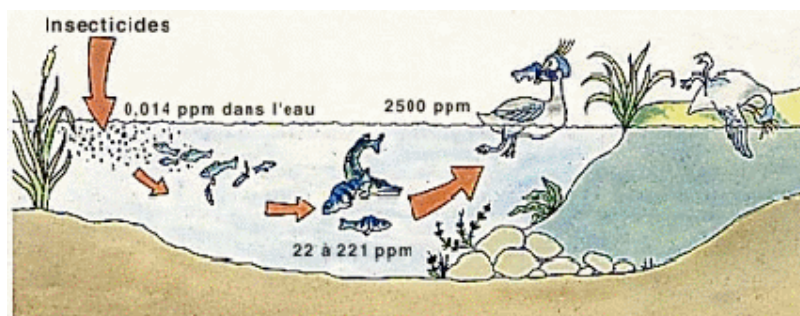


Figure I. 3. Bioaccumulation de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [62].

2.3.2 Toxicité des colorants

Les travailleurs dans le domaine des colorants sont généralement les plus exposés aux colorants dans les usines et surtout dans des tanneries traditionnelles comme celles de Fès et Marrakech au Maroc, où le risque est très élevé pour les travailleurs qui sont directement en contact de longue durée avec les colorants synthétiques (Figure I. 4).



Figure I. 4. Exposition des ouvriers aux colorants à Chouara [63] (la plus grande et la plus ancienne tannerie à Fès Médina-Maroc, près de 1000 ans [64]).

Les colorants à base d'amines aromatiques et sels métalliques peuvent induire beaucoup d'effets pathologiques et une grave toxicité. L'inhalation de colorants et pigments sous forme de poussières ou contact cutané peuvent être responsables de maladies respiratoires ou chroniques (asthme), de cancer des poumons et voies urinaires, des effets nocifs sur les globules rouges et des effets cutanés allergiques (eczéma, urticaire) [46,65,66]. Au cours des processus de teinture, tous les colorants appliqués sur les tissus ne sont pas fixés sur les vêtements ou fixés avec une faible liaison, la rupture de cette liaison va permettre à ces produits chimiques tels que les amines aromatiques d'être en contact avec la peau et la mettre en danger [67].

2.4 Réglementation et règles

Les colorants sont essentiels pour satisfaire les exigences toujours croissantes en termes de qualité, variété, solidité et autres exigences techniques pour la coloration d'un nombre croissant de substances. À partir de 1970, cependant, les industries des colorants et des textiles sont devenues de plus en plus soumises à des réglementations internationales, fédérales et étatiques conçues pour améliorer la santé, la sécurité et l'environnement. Par conséquent, dans le but de fournir une perspective des problèmes environnementaux posés par les colorants et des efforts déployés par l'industrie, le monde universitaire et les gouvernements travaillent ensemble pour résoudre ces problèmes [68,69].

L'association écologique et toxicologique des fabricants de colorants et de pigments organiques (ETAD) est une organisation internationale qui se concentre précisément sur cette question, travaillant à minimiser l'impact négatif des colorants organiques sur la santé et l'environnement. L'Union européenne (UE) ayant été la plus proactive à cet égard. La directive 76/769/CEE du Conseil (1976) a constitué la base de nombreuses restrictions ultérieures et a jusqu'à présent été modifiée 35 fois. Le but de cette législation était de restaurer, de préserver et d'améliorer la qualité de la vie humaine, de protéger la santé et d'assurer la sécurité des consommateurs [69]. De nombreux pays ont introduit une législation qui restreint l'utilisation de certains produits, sur la base d'études scientifiques de leurs impacts toxicologiques, écotoxicologiques et environnementaux [69].

- Quelques restrictions d'utilisation ou interdictions sont énumérées ci-dessous 2-naphtylamine, 4-amino-diphényle, de benzidine, 4-nitrodiphényle, d'auramine... (directives 84/364/CEE 1988 et 2002/761/CE).
- Articles D4153-27 et D4152-10 du Code du travail : travaux interdits aux jeunes travailleurs âgés de moins de 18 ans et aux femmes enceintes ou allaitant : aniline et homologues, benzidine et homologues, naphtylamines et homologues.
- Les colorants au cadmium et au plomb doivent être remplacés par des colorants moins dangereuses.

3 Élimination des colorants

L'élimination des colorants de l'environnement est importante pour lutter contre leurs dangers sur les écosystèmes [70]. Les colorants sont un type de polluants qui peuvent être rejetés par de nombreuses activités industrielles liées aux cosmétiques, aux peintures, aux pigments, au textile, au papier, etc. [1]. De nos jours, de nombreuses techniques ont été utilisées pour le traitement des colorants, telles que l'adsorption [3–6], l'oxydation électrochimique [9,10], la coagulation/floculation [11], l'extraction par solvant, l'oxydation par l'ozone (O₃) et la biodégradation [12].

Au cours des dernières années, des procédés d'oxydation avancés (POAs) ont été proposés comme voie alternative pour l'élimination des colorants. Parmi les POAs, les procédés photocatalytiques qui peuvent être hétérogènes et/ou homogènes. La photocatalyse hétérogène a été employée avec succès dans l'élimination de plusieurs polluants organiques [71,72].

Pour la dégradation de diverses familles de matières dangereuses, la photodégradation hétérogène à l'aide des semi-conducteurs tel que le dioxyde de titane (TiO_2), en raison de sa non toxicité, son faible coût et sa haute réactivité, a fait l'objet d'études approfondies pour l'assainissement de l'environnement contaminé [72–75]. L'avantage de cette technique, est que les polluants organiques sont généralement complètement minéralisés en substances non toxiques comme le CO_2 , HCl et H_2O et ainsi les réactions ne souffrent pas des inconvénients des réactions de photolyse en termes de production de produits intermédiaires. De plus, la réaction peut avoir lieu à température ambiante [76,77].

3.1 Principe de la photocatalyse

Le terme photocatalyse consiste en une combinaison de photochimie et de catalyse, ce qui implique que la lumière et le catalyseur sont nécessaires pour favoriser une réaction chimique [78,79]. La principale différence de la réaction photocatalytique avec la réaction catalytique conventionnelle est que le catalyseur est activé par la lumière autrement que par la chaleur [80].

En général, le processus photocatalytique peut être classé comme photocatalyse homogène et hétérogène sur la base de la différence des phases du catalyseur et des espèces réactives [81]. Dans la photocatalyse homogène (accélération de la photoréaction en présence d'un catalyseur), une lampe UV puissante est utilisée pour éclairer l'eau contaminée en présence de Fe^{3+} , O_3 ou H_2O_2 qui agissent comme un catalyseur pour favoriser la réaction dans une solution [82]. La photocatalyse hétérogène quant à elle peut être définie comme un processus catalytique au cours duquel une ou plusieurs étapes de réaction se produisent au moyen de la génération de paires électron-trou par une lumière appropriée sur la surface des matériaux semi-conducteurs solides [79,81]. Dans les contextes de l'histoire et de la recherche, l'intérêt pour la photocatalyse hétérogène remonte à plusieurs décennies notamment lorsque Fujishima et Honda ont découvert en 1972 la division photochimique de l'eau en hydrogène et oxygène en présence de TiO_2 [83].

3.2 Utilisation des semi-conducteurs dans la photocatalyse

Ces dernières années, l'intérêt pour la photocatalyse s'est concentré sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs comme photocatalyseurs pour l'élimination des concentrations d'espèces organiques et inorganiques des systèmes en phase aqueuse ou gazeuse dans le

nettoyage de l'environnement, le traitement de l'eau potable, les applications industrielles et sanitaires [70,72,83].

Les semi-conducteurs (Par exemple, TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS et ZnS) peuvent agir comme sensibilisateurs pour les processus rédox à lumière réduite en raison de leur structure électronique, qui est caractérisée par une bande de valence remplie et une bande de conduction vide. Dans ce contexte, le TiO_2 est non seulement apparu comme l'un des matériaux les plus fascinants en catalyse homogène et hétérogène, mais a également réussi à attirer l'attention des physiciens-chimistes, des physiciens, des scientifiques des matériaux et des ingénieurs pour explorer les propriétés semi-conductrices et catalytiques distinctives.

Les semi-conducteurs à large bande interdite comme le TiO_2 sont couramment étudiés dans les phases rutilés ($E_{\text{gap}} = 3,0 \text{ eV}$) et anatase ($E_{\text{gap}} = 3,2 \text{ eV}$) et la réponse du TiO_2 à la lumière UV a non seulement conduit à des recherches en photocatalyse [83–85] mais aussi à une étude approfondie sur la superhydrophilicité du TiO_2 , mais également sur son utilisation dans l'assainissement de l'environnement et la production de carburant solaire [84,86–88].

3.3 Mécanisme réactionnel d'une réaction photocatalytique

Du point de vue de la photochimie des semi-conducteurs, l'action photocatalytique est la réaction redox des semi-conducteurs induite par la lumière. Un semi-conducteur a une structure de bande d'énergie composée d'une bande de valence à basse énergie (BV) ; d'une bande de conduction à haute énergie (BC) et une bande entre la BV et la BC appelée « bande interdite ». Lorsque l'énergie de la lumière incidente est plus grande que la bande interdite du semi-conducteur, les électrons dans la BV du semi-conducteur sont excités vers la BC par des photons, et les trous correspondants sont générés dans la BV. Les électrons et les trous photogénérés sont séparés par un champ électrique et se déplacent à la surface des particules semi-conductrices. Les trous photogénérés ont de fortes propriétés oxydantes et peuvent oxyder des substances adsorbées sur la surface ou la solution du semi-conducteur. C'est-à-dire que l'excitation de la bande interdite de TiO_2 provoque une séparation de charge suivie du transport des électrons et des trous par des espèces adsorbées en surface (Figure I. 5) [70,89].

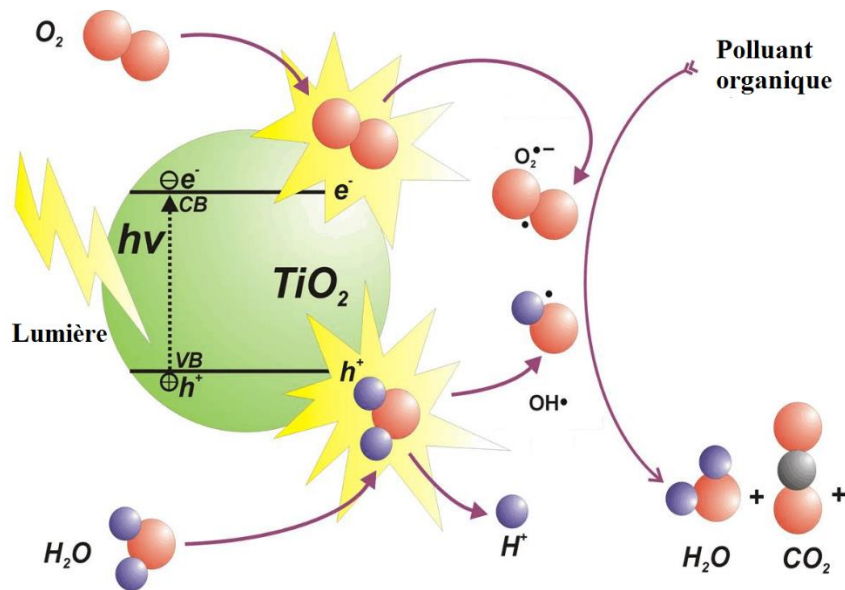


Figure I. 5. Principe de l'excitation des semi-conducteurs [84,90].

3.4 Facteurs influençant l'activité photocatalytique

La dégradation photocatalytique des colorants est influencée par plusieurs paramètres, tels que le pH, la concentration initiale des colorants, la taille des particules du photocatalyseur et sa concentration, la température de réaction, l'intensité lumineuse et la présence d'accepteurs d'électrons.

3.4.1 Effet de l'agent oxydant

Les agents oxydants dans la photocatalyse sont capables d'augmenter le nombre d'électrons piégés, ce qui empêche la recombinaison et génère des radicaux oxydants, ce qui peut à son tour améliorer la dégradation photocatalytique des polluants organiques [70,91].

Des oxydants inorganiques tels que l' O_3 ont été proposés pour augmenter l'efficacité des traitements de TiO_2/UV [92], H_2O_2 [93], BrO_3^- , $S_2O_8^{2-}$ [94,95] et ClO_4^- [96]. Il a été montré aussi que le bromate de potassium et le persulfate d'ammonium avaient un effet bénéfique sur la vitesse de dégradation pour la décomposition du Vert solide FCF ($C_{37}H_{37}N_2O_{10}S_3^+$) sous exposition aux UV, alors que dans le cas du Bleu patente VF ($C_{27}H_{31}N_2NaO_6S_2$), tous les accepteurs d'électrons se sont avérés améliorer la vitesse de dégradation en présence de TiO_2 (Degussa P25) [94]. D'autres études montrent que H_2O_2 augmente la vitesse de formation du radical hydroxyle de deux manières :

- (1) Réduction de H_2O_2 au niveau de la bande de conduction ;
- (2) Auto-décomposition par illumination [97,98].

Dans d'autres études, le peroxyde d'hydrogène en faibles concentrations, améliore la dégradation des composés grâce à une génération plus efficace de radicaux hydroxyles et à l'inhibition de la recombinaison des paires électrons-trous [93,99,100].

Une autre étude sur la décomposition du bleu de méthylène par des oxydes de fer à diverses concentrations de solutions d'oxalate ($C_2O_4^{2-}$) a montré qu'une concentration beaucoup plus élevée de radicaux hydroxyles était générée par les oxydes de fer par rapport à ceux d'un TiO_2 commercial ST-01 (Ishihara Sangyo, Japan), comme déterminé par la méthode de la coumarine. Il a également été constaté que le taux de photodécomposition augmentait avec l'augmentation de la génération de radicaux HO^\bullet [101].

3.4.2 Effet de la température sur la réaction photocatalytique

La réaction photocatalytique n'a pas besoin d'apport thermique pour son activation, mais de nombreuses études telles que celle de Mozia et ses collaborateurs (2009) [102] ont montré qu'une augmentation de température lors de la photodégradation d'un colorant azoïque ponceau 4R entraîne une augmentation de la constante de vitesse [70]. L'effet a été observé notamment dans le cas d'une réaction photocatalytique en présence de TiO_2 , l'augmentation de la température de la solution de 40 °C à 50 °C a entraîné une augmentation de 11 et 13% de la constante de vitesse pour une quantité de TiO_2 de 0,3 et 0,5 g/dm³, respectivement. Une diminution de température de la réaction favorise l'adsorption du réactif qui est un phénomène exothermique spontané. De plus, l'abaissement de la température favorise également l'adsorption du produit final de la réaction, dont la désorption tend à inhiber la réaction.

En effet, lorsque la température tend vers le point d'ébullition de l'eau, l'adsorption exothermique du réactif devient défavorable et tend à limiter la réaction [103]. L'effet de la température sur la réaction a également été étudié par Soares et ses collaborateurs (2007) [104]. La plage optimale des températures de fonctionnement se situe entre 40 et 50 °C. À basse température, la désorption des produits formés limite la réaction car elle est plus lente que la dégradation en surface et l'adsorption des réactifs. Cependant à température plus élevée, l'étape limitante devient l'adsorption du colorant sur TiO_2 . Zhou et Ray (2003) [105] ont postulé que la réduction de la capacité d'adsorption associée aux matières organiques et à l'oxygène dissous à des températures plus élevées diminue la constante de vitesse. Par conséquent, la température optimale est généralement comprise entre 20 et 80 °C [103].

3.4.3 Effet de la concentration de colorant

Saquib et Muneer (2003) ont étudié l'effet de la concentration du substrat sur la dégradation du violet de gentiane (Cristal violet : mélange de méthyl violets 2B, 6B et 10B) à des concentrations variables telles que 0,18, 0,25, 0,35 et 0,5 mM [106]. La vitesse de dégradation augmentait avec l'augmentation de la concentration du substrat jusqu'à 0,25 mM. En revanche, au-delà de cette concentration, la vitesse diminuait. Kiriakidou et ses collaborateurs (1999) ont obtenu des résultats similaires sur la dégradation de l'acide orange 7 (Orange 2-naphтол) [107]. Les expériences ont été menées à pH 6 et la concentration initiale de l'AO7 a été variée entre 25 et 600 mg/L. Le temps nécessaire pour la décoloration des solutions de l'AO7 s'est avéré dépendre de manière significative de la concentration initiale du colorant. La décoloration complète des solutions a eu lieu en moins d'une heure pour des valeurs de C_0 relativement faibles (25 à 100 mg/L), alors que ce n'était pas le cas pour les concentrations initiales plus élevée de colorant (200 à 600 mg/L). D'autres travaux ont également révélé des résultats similaires [108–110].

L'effet de la concentration initiale de colorants sur le pourcentage de dégradation a été étudié par Neppolian et ses collaborateurs (2002). Ils ont fait varier la concentration initiale du jaune réactif 17 de 8×10^{-4} à $1,2 \times 10^{-3}$ M, du colorant rouge réactif 2 de $4,16 \times 10^{-4}$ à $1,25 \times 10^{-3}$ M et du bleu réactif 4 de 1×10^{-4} à 5×10^{-4} M avec une quantité optimale du catalyseur. Ils ont constaté que le pourcentage de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant [111,112]. Ceci est en accord avec les travaux des autres chercheurs [93,113–115].

3.4.4 Effet du pH

L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité du processus de photodégradation est une tâche très difficile. En effet, trois mécanismes de réaction possibles peuvent contribuer à la dégradation du colorant, (1) l'attaque du radical hydroxyle, (2) l'oxydation directe par le trou positif et (3) la réduction directe de l'électron dans la bande conductrice [70]. La contribution de chacun dépend de la nature du substrat et du pH [116]. Le pH de la solution modifie la double couche électrique de l'interface électrolyte solide et affecte par conséquent les processus de sorption-désorption et la séparation des paires électrons-trous photogénérés à la surface des particules semi-conductrices. Le TiO_2 présente un caractère amphotère de sorte qu'une charge positive ou négative peut se développer sur sa surface [117] et ainsi une variation de pH peut influencer l'adsorption des molécules de colorant sur les surfaces de TiO_2 [118].

Bubacz et ses collaborateurs (2010) ont observé une augmentation de la vitesse de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène avec une augmentation du pH [119]. Selon Ling et ses collaborateurs (2004) [120], les interactions électrostatiques à pH basique entre le TiO^- et le bleu de méthylène conduisent à une forte adsorption avec un taux de dégradation élevé. Les propriétés de charge de surface du TiO_2 se sont également avérées changer avec un changement de la valeur du pH en raison du comportement amphotère du semi-conducteur TiO_2 [121–124].

3.4.5 Effet de la concentration du photocatalyseur

Le dosage de la concentration de TiO_2 peut affecter la vitesse de la photodégradation. Wei et Wan (1991) ont rapporté que la quantité de catalyseur a un impact à la fois positif et négatif sur la vitesse de photodécomposition [125]. Les vitesses de réaction initiales étaient directement proportionnelles à la concentration du catalyseur. Différentes concentrations de TiO_2 (Degussa P25) comprises entre 0,5 et 5 g/L ont été utilisées pour étudier l'effet de la concentration du photocatalyseur sur la cinétique de dégradation du violet de gentiane. Il a été constaté que la vitesse de dégradation pour la décomposition du colorant augmentait avec une augmentation de la concentration du catalyseur [106]. Qamar et ses collaborateurs (2005) ont constaté que la vitesse de dégradation pour la décomposition du chromotrope 2B et du noir amido 10B augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur. L'étude a été réalisée à différentes concentrations de TiO_2 (Degussa P25) variant de 0,5 à 5 g/L [126]. Hung et Yuan (2000) ont également constaté que le taux de dégradation du colorant azoïque orange G est proportionnel aux concentrations de TiO_2 [127]. Dans ce cas, les concentrations de TiO_2 variaient de 300 à 2000 mg/L. Ce résultat est également en accord avec les travaux de Saggioro et al. (2011) [93].

Zhang et ses collaborateurs (2002) [115] ont examiné la dépendance de la cinétique de photo-oxydation du bleu de méthylène en présence de TiO_2 et ont constaté que les vitesses augmentent avec l'augmentation de la teneur de TiO_2 jusqu'à une limite, puis diminuent jusqu'à une valeur constante. Dans d'autres recherches [110,113], ils ont également retrouvé les mêmes caractéristiques.

3.4.6 Choix du photocatalyseur

L'activité photocatalytique des photocatalyseurs varie en fonction des différences de mésappariement du réseau cristallographique et les impuretés à la surface du catalyseur. Ces

paramètres affectent le comportement d'adsorption du polluant et la vitesse de recombinaison des paires électron-trou. Une grande surface peut être le facteur déterminant dans certaines réactions de photodégradation, car une grande quantité de molécules organiques adsorbées favorise la vitesse de réaction [128–130]. D'un autre côté, le mode prédominant de recombinaison électron-trou peut être différent selon la taille des particules des photocatalyseurs [131].

Le dioxyde de titane (TiO_2) par exemple, est un matériau sous quatre formes minérales. La forme anatase, le rutile, la brookite et le dioxyde de titane (B). Il a été trouvé que l'anatase TiO_2 participe plus efficacement à la réaction photocatalytique que les autres formes de dioxyde de titane [132]. Cette supériorité provient de sa bande interdite, qui est de 3,2 eV, contre 3,0 eV de rutile. Cela signifie que la zone conductrice de type anatase est plus élevée de 0,2 eV et est donc plus favorable pour conduire des réactions conjuguées impliquant des électrons. Il existe également des études qui affirment qu'un mélange d'anatase (70-75%) et de rutile (30-25%) est plus actif que l'anatase pure [133,134].

Saquib et Muneer (2003) ont étudié l'influence de trois photocatalyseurs différents (TiO_2 P25, UV100 et PC500) sur la cinétique de dégradation du violet de gentiane [106]. Ils ont observé que la minéralisation du colorant se déroule beaucoup plus rapidement en présence de TiO_2 par rapport à d'autres photocatalyseurs. Une concentration plus élevée d'électrons et de trous est disponible pour que les réactifs appropriés initient la réaction photocatalytique due à une lente recombinaison de la paire (e^-/h^+) de TiO_2 .

3.4.7 Effet de l'intensité et de la longueur d'onde de la lumière

Le TiO_2 a une large bande interdite, ce qui limite son absorption dans la région UV du spectre solaire [135–137].

La longueur d'onde et l'intensité de la source d'irradiation de la lumière UV affectent la dégradation du colorant en solution aqueuse en présence du catalyseur TiO_2 dans un réacteur photocatalytique [138]. L'irradiation UV artificielle est plus reproductible que la lumière du soleil et peut apporter une plus grande efficacité dans la dégradation des colorants textiles. Cependant, l'énergie solaire, en raison de son abondance et de sa nature non dangereuse, devrait émerger comme une source lumineuse alternative rentable [112,139]. Habituellement, les réactions de dégradation photocatalytique solaire sont effectuées en utilisant directement l'illumination solaire [140] ou en utilisant des collecteurs paraboliques [109].

Ollis et ses collaborateurs (1991) [141] ont déclaré que :

- (1) À de faibles intensités lumineuses ($0-20 \text{ mW/cm}^2$), la vitesse augmenterait linéairement avec l'augmentation de l'intensité lumineuse (premier ordre).
- (2) À des intensités lumineuses intermédiaires au-delà d'une certaine valeur (environ 25 mW/cm^2), la vitesse dépendrait de la racine carrée de l'intensité lumineuse (demi-ordre).
- (3) À des intensités lumineuses élevées, la vitesse est indépendante de l'intensité lumineuse. Il y a plus de photons par unité de temps et par unité de surface ; ainsi, les chances d'activation des photons sur la surface du catalyseur augmentent et donc le pouvoir photocatalytique est plus fort. Cependant, à mesure que l'intensité lumineuse augmente, le nombre de sites d'activation reste le même, ainsi la vitesse de réaction n'atteint qu'un certain niveau même lorsque l'intensité lumineuse continue à augmenter.

Chanathaworn et collaborateurs (2012) [142] ont fait varier l'intensité d'irradiation de la lampe à lumière noire entre 0 et 114 W/m^2 et ont examiné les effets de l'intensité d'irradiation sur la décoloration de la Rhodamine B. Les résultats ont indiqué qu'une augmentation de l'intensité d'irradiation des lampes à lumière noire permet d'avoir une amélioration de la décoloration du colorant.

3.5 Avantages de la photocatalyse

Les photocatalyseurs hétérogènes présentent plusieurs avantages par rapport au système catalytique homogène classique (Figure I. 6). La stabilité chimique, le faible coût et l'activité catalytique non sélective sont quelques-unes des principales propriétés de la photocatalyse hétérogène par rapport à la photocatalyse homogène. La photocatalyse présente de nombreux avantages, c'est une méthode destructive et non sélective qui peut fonctionner à température et pression ambiante. Elle est aussi capable de conduire à une minéralisation totale pour donner de l'eau, le dioxyde du carbone et d'autres espèces chimiques. La réaction photocatalytique nécessite une très faible énergie, elle peut être faite en présence de photocatalyseurs non toxiques tel que le TiO_2 , et efficace pour de faibles concentrations en polluants [143,144].

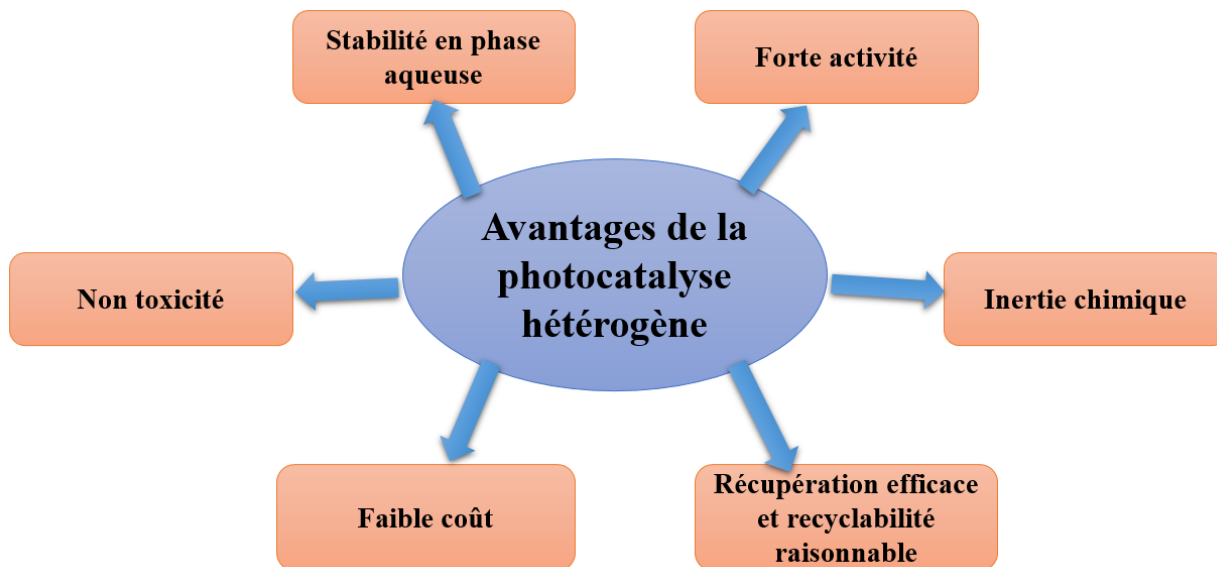


Figure I. 6. Avantages d'un photocatalyseur hétérogène [144].

4 Les pesticides

4.1 Historique des pesticides

Les premiers pesticides ont vu le jour dès 1000 ans avant J.-C avec l'utilisation du soufre comme agent de fumigation dans la Grèce antique [145]. L'essor de la chimie minérale au XIXe siècle, puis le développement considérable de la chimie organique de synthèse au XXe siècle a permis la mise au point de nouveaux pesticides dont le nombre n'a cessé de croître [146]. L'utilisation de ces pesticides à l'échelle mondiale a permis d'apporter des réponses concrètes aux problèmes de protection des cultures, de rendement de production et de satisfaction des besoins alimentaires des humains [147].

Au-delà de ces avancées louables, de nombreux scandales sanitaires sont venus émailler l'image de ces pesticides [145,148,149]. L'un des scandales sanitaires reste celui de l'utilisation de l'herbicide glyphosate ou de l'insecticide chlordécone [150,151]. Le glyphosate est l'herbicide organophosphoré le plus utilisé dans le monde [152]. Son potentiel de danger n'est pas clair, car il possède des structures semblables à des acides aminés qui pourraient interférer avec d'autres acides aminés et d'autres produits chimiques dans les plantes. Parmi les principales préoccupations, le glyphosate affecte le système hormonal humain, les modifications chromosomiques, les tumeurs du pancréas et le risque accru de cancer de la peau [150]. Son impact sanitaire et environnemental est aujourd'hui largement documenté et ses effets toxiques sont encore visibles en raison de sa persistance, il a été classé cancérigène pour l'homme par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) depuis mars 2015. Malgré cette

classification, les 28 États-membres de l'Union européenne étaient incapables de se mettre d'accord pour voter ou non le renouvellement de sa licence d'exploitation en Europe en 2016. La commission européenne a prolongé la licence du Gly pour 18 mois en 2016 et ont repoussé le vote en octobre 2017. Il existe de nombreux pesticides organophosphorés (POP) dont la plupart présentent une persistance élevée et une incidence avérée sur l'activité biologique humaine. Face aux impératifs de rentabilité économique des grands groupes industriels qui produisent ces pesticides, il existe une prise de conscience grandissante des pouvoirs publics afin d'améliorer la visibilité sur l'utilisation de ces pesticides et de préserver l'intégrité biologique des consommateurs, des utilisateurs et des écosystèmes. Le devenir de ces pesticides dans l'environnement est à ce titre une donnée essentielle pour mesurer leur impact sur les écosystèmes. Les eaux de surface, souterraines et domestiques sont des milieux privilégiés pour l'étude de la pollution par les pesticides en raison de leur implication directe et indirecte dans la chaîne alimentaire.

4.2 Définition d'ordre général sur les pesticides

Le terme pesticide signifie littéralement « tueurs de fléaux ». Il s'agit principalement de substances obtenues par voie de synthèse chimique, utilisées contre les organismes nuisibles et que l'on peut classer en deux catégories [153–155]. La première catégorie regroupe les produits phytosanitaires dont la communauté économique européenne CEE définit l'usage par la directive 91/414/CE [156]. Ces produits phytosanitaires sont utilisés pour la protection des végétaux. La deuxième catégorie de pesticides concerne les biocides et sont régis par la directive 98/8/CE [153,157]. Les biocides ne sont pas exclusivement dédiés à un usage agricole et peuvent notamment se retrouver dans la composition des produits de traitement du bois ou encore des répulsifs.

4.3 Classification des pesticides et leurs modes d'action

4.3.1 Classification suivant l'organisme nuisible ciblé

Le terme pesticide est un terme générique qui regroupe en réalité plusieurs classes de produits qui ont des destinations ciblées et des modes d'action biologique spécifiques pour un organisme nuisible donné ([Tableau I. 1](#)) [145,148,149,158].

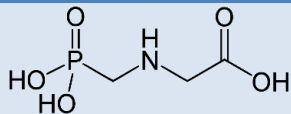
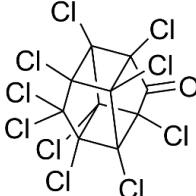
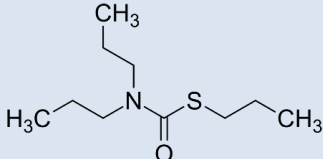
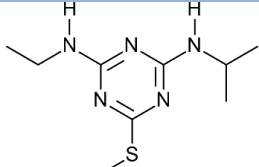
Tableau I. 1. Classification des pesticides suivant l'organisme nuisible ciblé et le mode d'action biologique engendré.

Classe	Cible	Mode d'action
Insecticides	Protection des plantes contre les insectes	-Neurotoxique -Régulation de croissance -Perturbation du métabolisme glucidique
Herbicides	Végétaux rentrant en concurrence avec les plantes à protéger	-Perturbation de l'auxine -Perturbation de la photosynthèse -Inhibition de la division cellulaire -Inhibition de la synthèse lipidique cellulosique
Fongicides	Prolifération des maladies des plantes, induites par les champignons et/ou les bactéries	-Inhibition respiratoire -Inhibition de la division cellulaire -Perturbation activités de biosynthèse -Perturbation du métabolisme glucidique
Acaricides	Lutte contre les acariens	-Perturbation de la respiration cellulaire -Perturbation de la croissance et du développement -Neurotoxiques

4.3.2 Classification chimique

En se basant sur les fonctions chimiques des substances actives des pesticides, il est possible d'opérer une autre classification des pesticides. Les quatre plus grandes familles chimiques de pesticides, les exemples de produits et les structures associées sont résumées dans le [tableau I. 2.](#)

Tableau I. 2. Classification selon les principales familles chimiques des pesticides, les exemples de composés et les structures associées.

Famille chimique	Exemple de composé	Structure	Référence
Organophosphorés	Glyphosate		[159]
Organochlorés	Chlordécone		[160]
Carbamates	Vernolate		[161]
Triazines	Amétryne		[162]

4.4 Problématique sanitaire et environnementale des pesticides

Les pesticides sont utilisés pour tuer ou nuire aux déprédateurs. Parce que leur mode d'action n'est pas spécifique à une espèce, ils tuent souvent des organismes autres que les déprédateurs, y compris les humains [148]. Une étude de Konradsen et ses collaborateurs publiée en 2005 estime qu'il y a plus de 3 millions de cas d'empoisonnement par les pesticides chaque année avec 220.000 décès à cause d'empoisonnement involontaire selon une étude de la banque internationale, principalement dans les pays en développement [163]. L'application de pesticides n'est souvent pas très précise, et des expositions involontaires se produisent à d'autres organismes dans la zone générale où les pesticides sont appliqués.

L'exposition aux pesticides selon plusieurs études menées par des équipes de recherche multi-universitaires peut causer une gamme d'effets neurologiques sur la santé tels que la perte de mémoire, la perte de coordination, une capacité visuelle réduite, une humeur et un comportement général altérés ou incontrôlables et une motricité réduite. Ces symptômes sont souvent très subtils et peuvent ne pas être reconnus par la communauté médicale comme un effet clinique. D'autres effets possibles sur la santé comprennent l'asthme, de la maladie de Parkinson, de leucémie infantile, de lymphome, les allergies et l'hypersensibilité, et l'exposition aux pesticides est également liée au cancer, à la perturbation hormonale et aux problèmes de reproduction et de développement fœtal [149,164,165].

Les enfants sont particulièrement sensibles aux dangers associés à l'utilisation de pesticides ; en particulier, ils n'ont pas complètement développé leur système immunitaire, leur système nerveux ou leurs mécanismes de détoxification, ce qui les rend moins capables de lutter contre l'introduction de pesticides toxiques dans leur système. Le bon nombre des activités auxquelles les enfants s'adonnent sont les jeux de plein air, notamment dans l'herbe, mettant des objets dans leur bouche et jouant même sur des tapis ; tout ceci augmente leur exposition aux pesticides toxiques. La combinaison d'une exposition probablement accrue aux pesticides et d'un manque de développement corporel pour lutter contre les effets toxiques des pesticides signifie que les enfants souffrent de manière disproportionnée de leurs impacts [166].

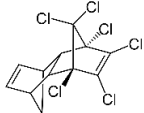
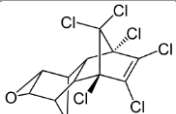
4.5 Toxicologie des pesticides

Afin d'évaluer les effets toxiques des pesticides sur les organismes vivants ainsi que leur niveau de persistance dans l'environnement, deux grandeurs doivent être caractérisées. Il s'agit de la dose létale médiane ou DL_{50} et la demi-vie DT_{50} des pesticides. La DL_{50} correspond à la

quantité en *mg* de substance par *kg* d'animal qui, lorsqu'elle est administrée, provoque 50% de décès dans la population d'animal testée. La DT_{50} des pesticides correspond au temps nécessaire pour observer une dégradation à hauteur de 50% de la substance considérée dans un milieu et dans des conditions données.

Certains pesticides tels que les pesticides organochlorés (POCs) sont métabolisés rapidement lorsqu'ils sont absorbés par les organismes vivants ciblés ou non. Néanmoins, les produits de dégradation ou métabolites peuvent eux-mêmes présenter une persistance et une toxicité élevée, à l'image de l'heptachlore et de l'aldrine [167]. Schématiquement, les POCs agissent sur le système nerveux central soit en inhibant le flux d'ions à travers la membrane des neurones, soit en se fixant directement sur les récepteurs neuronaux.

Tableau I. 3. Exemple de toxicologie de quelques pesticides : structure, utilisation, DL50 orale chez le rat, DT50, dangerosité et toxicité sur l'homme.

Composé	Structure	Utilisation	DL ₅₀ rat mg/kg	DT ₅₀	Danger	Toxicologie humaine - Aigue - Chronique
Aldrine C ₁₂ H ₈ C ₁₆		Insecticide	39-60	4-7 ans	Élevé	-nausées -troubles musculaires -neurotoxique -reprotoxique -mutagène -cancérogène -immunotoxique -anémie aplasique
Dieldrine C ₁₂ H ₈ C ₁₆ O		Insecticide	46	9 mois	Élevé	-nausées -troubles musculaires -neurotoxique -reprotoxique -mutagène -cancérogène -immunotoxique -anémie aplasique

4.6 Cycle de vie des pesticides

D'après une étude de David Pimentel en 1995 [168], seul 0,3% des pesticides appliqués sur les cultures sont absorbés par les organismes nuisibles ciblés. Les 99,7% restant se retrouvent disséminés dans les sols, les eaux de surface, les eaux souterraines, les sédiments et l'atmosphère.

Les POCs sont caractérisés par une faible polarité, un caractère lipophile qui implique une bioaccumulation et une semi-volatilité importante. Cette dernière caractéristique implique que les POCs peuvent se concentrer dans l'atmosphère de manière importante, parcourir de

grandes distances et finalement venir polluer des régions éloignées du point d'application initiale [169].

De leur application initiale à leur dissémination dans les différents compartiments de l'environnement, les pesticides suivent un parcours complexe. L'application d'un pesticide peut se faire d'une manière directe lorsqu'elle est accidentelle et proche du milieu aquatique, ou indirecte lorsqu'elle est éloignée du milieu aquatique [169]. Dans le cadre d'une application indirecte sur les cultures, les pesticides vont être en contact avec le sol et y être adsorbés. Les pesticides les plus volatils peuvent se retrouver dans l'atmosphère pour y être soit dégradés par photolyse, soit se concentrer dans l'atmosphère pour ensuite se condenser, retomber sur le sol et/ou les eaux de surface.

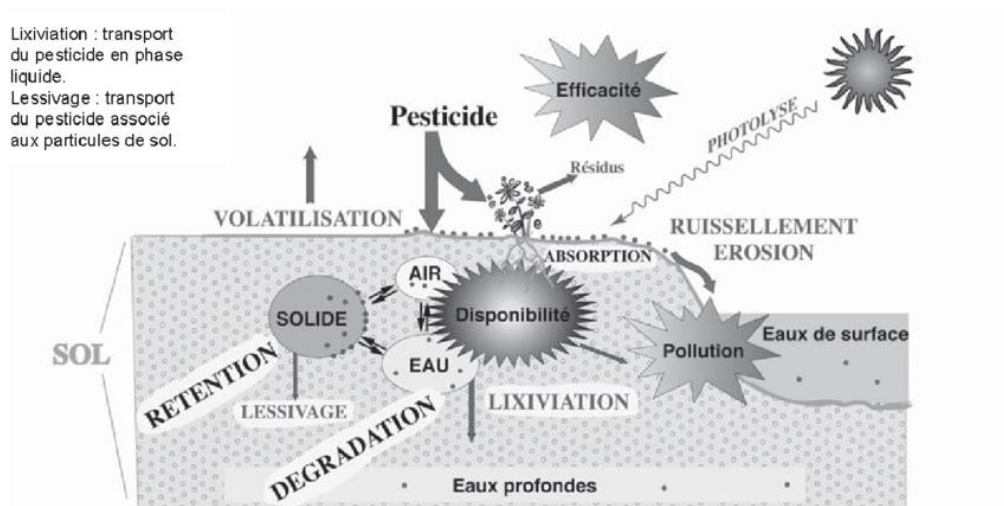


Figure I. 7. Processus impliqués dans le devenir des pesticides dans les sols [170].

Les pesticides les moins volatils peuvent être transportés par les eaux de ruissellement ou pénétrer plus profondément dans le sol et être transportés par les eaux de lessivage. Les pesticides présents dans les sols peuvent alors être métabolisés par des réactions d'oxydoréduction ou d'hydrolyse par les micro-organismes présents. Le cycle de vie des pesticides dans l'environnement, que nous venons de décrire, est illustré à la [figure I. 7](#).

Le milieu aquatique se trouve au premier plan de la contamination par les pesticides car il est le réservoir final du cycle de transport des pesticides qui peuvent se concentrer et s'accumuler dans les tissus adipeux des organismes vivants, ce qui aggrave l'effet écotoxicologique de ces substances.

4.7 Lois et règlements sur l'utilisation des pesticides

La sensibilité croissante aux problèmes associés à l'utilisation des pesticides a reconnu la nécessité d'une protection accrue des travailleurs contre l'exposition aux pesticides et le réexamen des pratiques d'utilisation des pesticides [171,172]. L'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) a élaboré le Code de conduite international (1985) et révisé en 2002 sur la distribution et l'application des pesticides dans le but d'harmoniser les pays exportateurs et importateurs de pesticides [173–175]. Pour créer des obligations juridiquement contraignantes pour la mise en œuvre de la procédure de consentement préalable en connaissance de cause (la procédure PIC), la Convention de Rotterdam (1998) a été adoptée, qui comprend 72 signataires. Il y a eu un développement significatif dans la réglementation des ventes, des importations et de l'utilisation de pesticides dans les pays en développement et développés après la convention.

À l'heure actuelle, de nombreux pays disposent d'organismes de réglementation et d'instituts chargés de la mise en œuvre des lois et règlements visant à contrôler et à surveiller l'utilisation des pesticides. Cependant, il y a toujours un manque de coordination entre les organisations régionales. Les pays d'une même région ont des législations similaires avec des buts et des objectifs presque identiques, par conséquent, la synchronisation de toutes les lois existantes dans un cadre régional unique et la compilation d'une base de données régionale peuvent s'avérer bénéfiques [176].

Dans l'Union Européenne, le règlement (CE) N° 1107/2009 contrôle la commercialisation des produits phytopharmaceutiques, y compris les pesticides [177]. L'objectif de ce règlement est de synchroniser l'autorisation des produits phytopharmaceutiques au sein de l'UE. En outre, le règlement (CE) N° 396/2005 prévoit un système harmonisé de fixation de limites maximales de résidus (LMR) pour tous les aliments traités avec des pesticides. La directive de l'UE sur l'utilisation durable des pesticides fournit un cadre pour l'utilisation durable des pesticides [178]. Dans l'UE, aucun produit phytopharmaceutique ne peut être utilisé à moins qu'il ne soit constaté que [176] :

- 1) Ils n'ont aucun effet nocif sur les consommateurs, les agriculteurs ou les passants ;
- 2) Ils ne provoquent pas d'effets inacceptables sur l'environnement ;
- 3) Ils sont suffisamment efficaces.

En décembre 2009, l'Union Européenne a publié quatre législations, qui constituent la stratégie thématique de l'UE sur les pesticides. Les législations sont [179,180] :

- 1) Règlement (CE) N° 1107/2009 sur les produits phytopharmaceutiques : règlement concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques ;
- 2) Directive d'utilisation durable 2009/128/CE : une directive sur l'utilisation durable des pesticides ;
- 3) Directive machines 2009/127/CE : établit des normes pour les nouveaux équipements ;
- 4) Règlement statistique (CE) N° 1185/2009 : les éléments clés de ce règlement sont la fourniture de données sur les ventes annuelles et la fourniture de données tous les 5 ans sur l'utilisation des cultures et les pesticides utilisés.

5 Lutter contre les pesticides

Les pesticides sont principalement utilisés pour prévenir, contrôler ou éliminer les ravageurs et les mauvaises herbes mais aussi pour stimuler la productivité agricole dans les pratiques exploitations modernes [181,182]. Selon la littérature [183,184], l'utilisation de pesticides contribue à garantir près d'un tiers de la production agricole dans le monde. Cependant, les résidus de pesticides, même à l'état de traces, provoquent non seulement une contamination alimentaire grave, mais également une dégradation grave de l'écosystème, ce qui représente un réel danger pour la vie quotidienne de la population [185–187]. En conséquence, la pollution par les pesticides suscite de plus en plus d'inquiétudes et devient l'un des défis les plus importants. Pour une bonne gestion des pesticides, les gouvernements ont établi de nombreuses politiques pour guider leur utilisation et ont réglementé les niveaux maximaux de résidus sur les aliments et les produits agricoles [182,188,189]. Bien que la plupart des pesticides aient été détectés dans les limites recommandées, l'effet d'une bioaccumulation et une exposition continue peuvent accroître les risques pour la santé humaine [190]. En outre, certains nouveaux types de pesticides à activité hautement efficace, dont le mécanisme toxique n'a pas été clairement compris, sont constamment mis sur le marché [191]. Par conséquent, l'analyse des résidus de pesticides est une demande urgente pour garantir la qualité et la sécurité des aliments, sauvegarder l'écosystème et protéger la santé humaine contre les dangers possibles.

La détection des pesticides a traditionnellement été effectuée en utilisant des techniques chromatographiques conventionnelles, notamment la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) [192,193], la chromatographie en phase gazeuse (CPG) [194,195] et la

spectrométrie de masse (SM) [196,197]. Bien que ces techniques offrent une analyse de trace puissante avec une excellente sensibilité et une reproductibilité élevée, de nombreux inconvénients, tels que des équipements sophistiqués, des étapes fastidieuses de préparation et de purification d'échantillons, ont évidemment limité leur application sur terrain et en temps réel, en particulier dans les cas d'urgence. Ainsi, de vastes efforts ont été consacrés à l'étude de stratégies alternatives pour détecter des pesticides d'une manière facile, rapide, sensible, sélective, précise et conviviale. En effet, pour l'analyse des pesticides, une myriade de stratégies a été utilisée comme des polymères à empreintes moléculaires pour identifier directement le pesticide cible.

5.1 Présentation des polymères à empreinte moléculaire (MIPs)

Les polymères à empreintes moléculaires (MIPs), avec une capacité de reconnaissance spécifique, sont facilement préparés par copolymérisation in situ de monomères fonctionnels autour d'une molécule cible au cours du processus de polymérisation. Ces cavités servent à reliair à nouveau, spécifiquement et sélectivement la molécule cible après son extraction du polymère fraîchement préparé. Le mécanisme de rétention concerné repose sur la reconnaissance moléculaire par recapture de molécules adaptées dans la forme et l'orientation des groupes spécifiques avec ceux à la surface des cavités créées. Pour cette raison, les MIPs sont également appelés « imitations d'anticorps » ou « anticorps » en plastique [198].

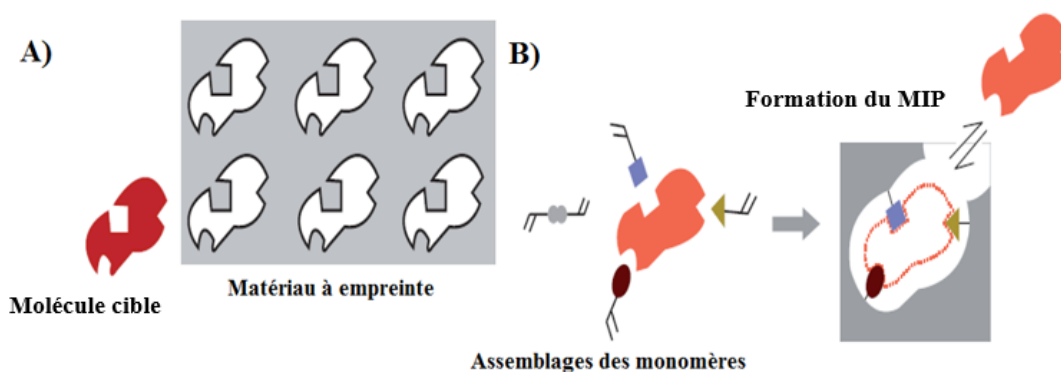


Figure I. 8. Polymères à empreintes moléculaires, **A)** concept **B)** fabrication d'une empreinte.

Les polymères à empreintes moléculaires sont obtenus par polymérisation d'une formulation composée d'un monomère fonctionnel, d'un agent réticulant ou agent chélateur si nécessaire et de la molécule cible dont on veut créer l'empreinte. Le procédé de synthèse associé est relativement simple à mettre en œuvre. Il comporte, en effet, trois étapes essentielles :

- Formation d'un complexe préassemblé issu de l'interaction entre les sites actifs des molécules cibles et des groupements fonctionnels du monomère, le plus souvent via la mise en place de liaisons non covalentes (liaisons hydrogène, interactions ioniques) (Figure I. 8).
- La copolymérisation du complexe préassemblé en présence d'un agent réticulant ou agent chélateur si nécessaire (Figure I. 8).
- L'élimination de la molécule cible laissant place à des sites actifs capables de re-capturer spécifiquement la molécule cible (Figure I. 8).

Ces propriétés de reconnaissance associées aux MIPs rendent ces matériaux particulièrement intéressants pour différents types d'applications dans le domaine de l'analyse, la préparation des échantillons, la chromatographie, la mise au point de tests d'affinité et de capteurs [198,199].

5.2 Approches de développement de MIPs

Actuellement, un certain nombre d'approches distinctes ont été utilisées pour préparer des matériaux à empreintes moléculaires. Il existe trois approches pour former le MIP, l'approche covalente, non covalente et semi-covalente (Figure I. 9). Le type d'approche utilisée régit sur les interactions qui existent entre la molécule cible et les monomères dans le mélange de prépolymérisation, ce qui a un impact directement sur la qualité du MIP [200,201].

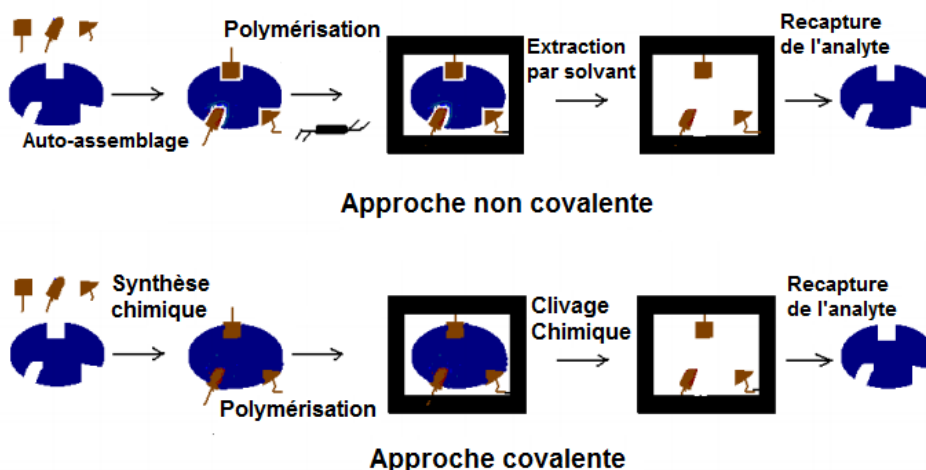


Figure I. 9. Représentation schématique des procédures d'impression moléculaire covalente et non covalente.

5.2.1 Approche covalente

L'approche covalente est une approche pré-organisée (empreinte covalente), qui implique la formation de liaisons covalentes entre les monomères fonctionnels et les molécules cibles avant la polymérisation. Ainsi, les molécules cibles doivent être modifiées chimiquement avec les monomères fonctionnels. Après polymérisation, la molécule cible est éliminée du polymère imprimé par clivage des liaisons covalentes par lesquelles elle est attachée au polymère. Lors de la recapture de la molécule cible (analyte), les liaisons covalentes sont reformées au sein de la matrice polymère [79,202,203].

Cette approche a été appliquée pour différents types de molécules comme les sucres [204], les cétones [205], les aldéhydes [206] et l'acide glycérique [207] etc. En plus de la fabrication stœchiométrique des sites récepteurs, l'avantage de cette technique est que le polymère obtenu possède une distribution homogène des sites de liaison [203]. Cependant, cette technique est toujours limitée aux modèles et aux monomères qui ont une cinétique de formation suffisamment élevée, de manière à être utilisée dans de nombreuses techniques de séparation courantes [201,208].

5.2.2 Approche non covalente

L'approche non covalente est la méthode la plus fréquemment utilisée pour préparer le MIP en raison de sa simplicité. Lors de cette approche, les sites de liaison spéciaux sont formés par l'autoassemblage entre la molécule cible et le monomère, suivi d'une copolymérisation réticulée [209,210]. Les molécules cibles interagissent, à la fois pendant la procédure d'impression et la recapture, avec le polymère via des interactions non covalentes telles que la liaison ionique, hydrophobe et hydrogène [201,211]. L'approche de l'impression non covalente semble avoir plus de potentiel pour l'avenir des polymères à empreintes moléculaires en raison du grand nombre de composés, y compris des composés biologiques, qui sont capables d'interactions non covalentes avec des monomères fonctionnels [212,213]. Plusieurs monomères fonctionnels peuvent être utilisés pour former la matrice polymère, cependant le monomère le plus largement utilisé dans cette technique est l'acide méthacrylique (AMA) $C_3H_5CO_2H$ [214,215]. La large utilisation du AMA en tant que monomère fonctionnel est due à sa capacité à interagir avec une variété de groupes fonctionnels, comme les esters, acides, amides et substituants amine [216]. Les acides aminés sont généralement utilisés pour les empreintes non covalentes car ils possèdent les groupes fonctionnels qui interagissent fortement avec le AMA [211]. Cette approche largement utilisée en raison de plusieurs avantages tels qu'une

préparation facile, un retrait facile de la molécule cible, la possibilité d'introduire une grande variété de fonctionnalités dans le MIP et une cinétique de recapture de la molécule cible plus rapide, etc. [201,217,218]. La préparation de l'empreinte moléculaire non covalente est influencée par des conditions de reconnaissances moléculaires particulières. Les interactions formées entre les monomères et la molécule cible sont stables dans des environnements hydrophobes, tandis que les environnements polaires les perturbent facilement. Une autre limite de cette technique est représentée par la nécessité de plusieurs points d'interactions distincts : certaines molécules caractérisées par un seul groupe interagissant, comme un groupement carboxyle isolé, donnent généralement des polymères imprimés avec des propriétés de reconnaissance moléculaire très limitées, qui ont peu d'intérêt dans les applications pratiques [201].

Prasad Taranekar et ses collaborateurs en 2006, ont préparé un polymère à empreinte moléculaire capable de détecter des organophosphonates neurotoxiques utilisés par des terroristes ou dans des armes chimiques en cas de guerre. Ils ont tout d'abord utilisé des monomères styréniques, qui ont été attachés de manière non covalente au pinacolyl méthylphosphonate (PMP), produit d'hydrolyse du Soman (agent neurotoxique utilisé comme cible). Après polymérisation, l'agent neurotoxique attaché est ensuite hydrolysé sélectivement en utilisant du fluorure de césium (CsF), créant ainsi une cavité d'empreinte à l'intérieur de la matrice polymère. Plusieurs groupes de recherche dans le passé ont montré d'autres MIPs avec l'approche d'impression non-covalente [219].

5.2.3 Approche semi covalente

L'approche semi-covalente tente de combiner les avantages des deux méthodes covalente et non covalente par la polymérisation d'une matrice polymère, liée de manière covalente à un monomère fonctionnel. L'élimination de la molécule cible, typiquement par hydrolyse, laisse une empreinte portant des groupes fonctionnels, qui sont capables d'interagir avec la cible dans un sens monovalent dans l'étape de recapture. En d'autres termes, l'empreinte est covalente, mais la recapture est de nature non covalente [220–222]. Les conséquences de cette méthode sont que :

- (i) Tous les groupes fonctionnels introduits dans l'étape d'impression sont associés à la molécule cible introduite ;
- (ii) Il n'y a pas de groupes fonctionnels distribués de manière aléatoire car aucun excès de monomère n'a été utilisé ;

- (iii) Les sites sont de nature plus uniforme ;
- (iv) La recapture de la cible n'est soumise à aucune restriction cinétique, à l'exception de la diffusion [220].

La première véritable approche semi-covalente a été rapportée en 1990 par Sellergren et Anderson [223]. Un autre exemple est celui de Klein et ses collaborateurs [221] qui ont réalisé un MIP à partir d'un monomère (4-vinylphénol) lié de façon covalente à la molécule cible (cholestérol) par une fonction carbonate, soit le (4-vinyl) phényl carbonate ester. Dans un second temps, une hydrolyse basique rompt alors la fonction ester carbonate assurant la libération de dioxyde de carbone et permettant l'élimination de la molécule cible par des lavages à l'éther. L'élimination d'un ester carbonate apporte alors suffisamment d'espace à la molécule cible pour s'insérer dans la cavité et créer une liaison hydrogène avec le site actif (dans ce cas il s'agit d'un phénol) lors des expériences de recapture.

5.3 Quelques applications des MIPs pour l'élimination des pesticides

De nombreuses recherches récentes ont rapportées des méthodes développées pour détecter et séparer les pesticides de l'environnement. Les biocapteurs et les capteurs dont les capteurs électrochimiques sont des excellents outils pour détecter les pesticides. Les polymères à empreintes moléculaires (MIPs) sont aussi utilisés pour reconnaître et séparer les pesticides en créant des sites récepteurs artificiels. Il existe de nombreux rapports récents de polymères à empreintes moléculaires, qui sont utilisés pour développer des systèmes de détection pour les contaminants pharmaceutiques et environnementaux [224–226].

5.3.1 Exemple de MIP pour la détection de l'endosulfan

L'endosulfan (Figure I. 10) est un insecticide artificiel. Il est utilisé dans le domaine de l'agriculture pour lutter contre un certain nombre d'insectes afin de protéger les produits alimentaires tels que les céréales, le thé, les fruits et les légumes et d'autres produits non alimentaires comme le tabac et le coton. Il est également utilisé comme agent de préservation du bois [227].

L'endosulfan est un insecticide et un acaricide organochlorés et agit comme un poison de contact chez une grande variété d'insectes et d'acariens [228]. Il est facilement absorbé par l'estomac, les poumons et la peau, ce qui signifie que toutes les voies d'exposition peuvent présenter un danger. Il agit comme un perturbateur endocrinien, provoquant la reproduction et les dommages au développement chez les animaux et les humains ainsi que provoquer le cancer

[229]. L'endosulfan est hautement toxique, il est interdit dans l'union européenne, aux Philippines et dans plusieurs pays. En raison de l'extrême toxicité de la bioaccumulation et de la pollution dans l'environnement, une interdiction mondiale d'utilisation et de production d'endosulfan est appliquée conformément à la Convention de Stockholm [230].

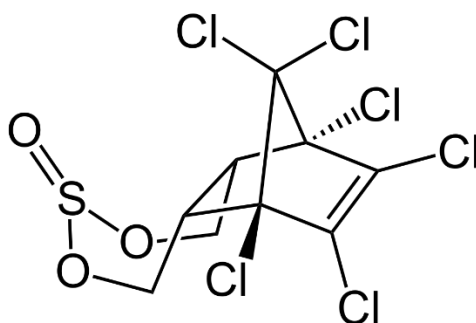


Figure I. 10. Formule chimique de l'insecticide endosulfan ($C_9H_6Cl_6O_3S$).

Yohandri Bow et ses collaborateurs [224] se sont intéressés à la détection de l'endosulfan dans l'eau par la technologie des polymères à empreintes moléculaires. Il s'agit d'une membrane à empreintes moléculaires fabriquée pour la reconnaissance spécifique en utilisant l'acide méthacrylique (AMA) comme monomère fonctionnel et le diméthylacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) comme réticulant.

5.3.2 Exemple de MIP pour la détection de sulfonylurée metsulfuron-méthyl

Le metsulfuron-méthyl (MSM) (Figure I. 11) est un herbicide à base de sulfonylurée largement utilisé en agriculture, en particulier dans les champs de riz et de soja [231]. La demi-vie du MSM dans le sol est de 30 jours et sa solubilité dans l'eau est de 9,5 mg/L [232]. La contamination aquatique par ce produit peut se produire dans et autour des zones agricoles et peut nuire à la faune aquatique [233].

Pour lutter contre le danger du MSM, Qing-Zhi Zhua et ses collaborateurs [234] ont préparé un MIP en utilisant du metsulfuron-méthyl (MSM) comme molécule cible, de l'acide 2-(trifluorométhyl) acrylique (TFMA) comme monomère fonctionnel et du divinylbenzène (DVB) comme monomère réticulant.

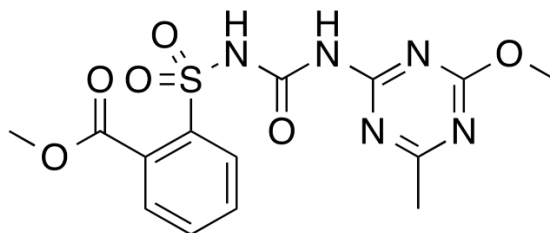


Figure I. 11. Formule chimique de l'herbicide sulfonylurée metsulfuron-méthyl ($C_{14}H_{15}N_5O_6S$).

5.3.3 Exemple de MIP pour la détection d'un pesticide organochloré (2,4-D)

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) est un pesticide généralement utilisé dans les eaux de surface et souterraines. Compte tenu de ses effets sur la santé et d'autres effets toxicologiques, l'organisation mondiale de la santé (OMS) a recommandé une concentration maximale de contaminants (CMC) de 20 g/L pour le 2,4-D dans l'eau potable [235].

Thayyath et ces collaborateurs [236] ont travaillé sur la détection de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique ou 2,4-D (Figure I. 12), dans les eaux du robinet et souterraines. Ils ont développé un capteur chimique-potentiométrique en fonctionnalisant des nanotubes de carbone multi-parois concentriques ou NTCMP par la modification d'un polymère à empreinte moléculaire inclus dans une matrice membranaire de polychlorure de vinyle ou PCV.

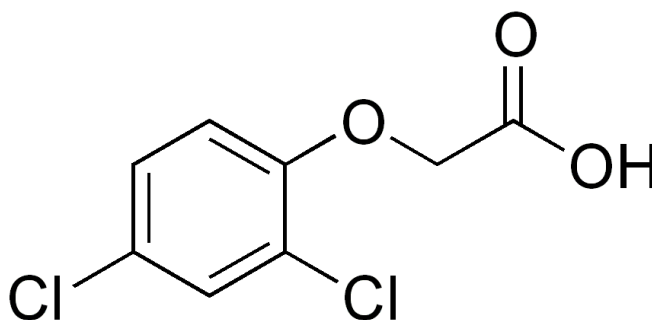


Figure I. 12. Formule chimique l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) ($C_8H_6Cl_2O_3$).

5.4 Paramètres et conditions expérimentales pour fabriquer les MIPs de pesticides

L'impression des empreintes des pesticides est assez difficile en raison de leur grande taille et de leur conformation susceptible de changer à cause des conditions expérimentales. Dans le cas d'une empreinte non covalente [200,211] par exemple, il est très difficile d'estimer quels et combien de sites de liaison sont accessibles pour la reconnaissance de la molécule cible dans la matrice polymère. Pour cela, la sélection d'un rapport molaire approprié aux monomères

fonctionnels dans la solution de polymérisation semble être cruciale. C'est-à-dire qu'une concentration trop élevée du monomère fonctionnel conduirait à l'apparition des fonctionnalités de reconnaissance non liées à la cible et distribuées de manière aléatoire dans le MIP. Cette randomisation se traduirait par un faible facteur d'impression et une faible sélectivité d'une part, cependant, d'autre part, un rapport trop faible conduirait à un nombre inférieur de sites de reconnaissance dans les cavités moléculaires et, par conséquent, une affinité plus faible pour la molécule cible. Par conséquent, l'optimisation de la composition de la solution de pré-polymérisation pour l'impression des empreintes moléculaires demande du temps et du travail pour optimiser les conditions expérimentales. Il est aussi important d'étudier les interactions intermoléculaires entre la molécule cible et le monomère fonctionnel avant la polymérisation pour sonder le mécanisme de reconnaissance du polymère imprimé et la liaison entre la molécule cible et le monomère fonctionnel [234].

6 Métaux lourds

6.1 Définition

Les éléments métalliques existent dans la nature sous différentes formes à l'état de traces. Leur présence est indispensable et obligatoire aux êtres vivants [237]. Les éléments chimiques dont la masse volumique est supérieure à 5 g/cm^3 avec un numéro atomique supérieur à 20 qui aussi capable de former des précipités insolubles avec les sulfures sont appelés dans la littérature « métaux lourds » (Figure I. 13) [238].

TABLEAU DE MENDELEIEV

■ Métaux de transition
■ Halogènes
■ Métaux pauvres
■ Non-métaux
■ Gaz rares
■ Lanthanides
■ Actinides
■ Métaux alcalins
■ Métaux alcalino-terreux

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H ₁																	He ₂	
2	Li ₃	Be ₄											B ₅	C ₆	N ₇	O ₈	F ₉	Ne ₁₀	
3	Na ₁₁	Mg ₁₂											Al ₁₃	Si ₁₄	P ₁₅	S ₁₆	Cl ₁₇	Ar ₁₈	
4	K ₁₉	Ca ₂₀	Sc ₂₁	Ti ₂₂	V ₂₃	Cr ₂₄	Mn ₂₅	Fe ₂₆	Co ₂₇	Ni ₂₈	Cu ₂₉	Zn ₃₀	Ga ₃₁	Ge ₃₂	As ₃₃	Se ₃₄	Br ₃₅	Kr ₃₆	
5	Rb ₃₇	Sr ₃₈	Y ₃₉	Zr ₄₀	Nb ₄₁	Mo ₄₂	Tc ₄₃	Ru ₄₄	Rh ₄₅	Pd ₄₆	Ag ₄₇	Cd ₄₈	In ₄₉	Sn ₅₀	Sb ₅₁	Te ₅₂	I ₅₃	Xe ₅₄	
6	Cs ₅₅	Ba ₅₆	La ₅₇	Hf ₇₂	Ta ₇₃	W ₇₄	Re ₇₅	Os ₇₆	Ir ₇₇	Pt ₇₈	Au ₇₉	Hg ₈₀	Tl ₈₁	Pb ₈₂	Bi ₈₃	Po ₈₄	At ₈₅	Rn ₈₆	
7	Fr ₈₇	Ra ₈₈	Ac ₈₉	Rf ₁₀₄	Db ₁₀₅	Sg ₁₀₆	Bh ₁₀₇	Hs ₁₀₈	Mt ₁₀₉	Uu ₁₁₀	Uu ₁₁₁	Uu ₁₁₂	Uu ₁₁₄	Uu ₁₁₆	Uuo ₁₁₈				
			Ce ₅₈	Pr ₅₉	Nd ₆₀	Pm ₆₁	Sm ₆₂	Eu ₆₃	Gd ₆₄	Tb ₆₅	Dy ₆₆	Ho ₆₇	Er ₆₈	Tm ₆₉	Yb ₇₀	Lu ₇₁			
			Th ₉₀	Pa ₉₁	U ₉₂	Np ₉₃	Pu ₉₄	Am ₉₅	Cm ₉₆	Bk ₉₇	Cf ₉₈	Es ₉₉	Fm ₁₀₀	Md ₁₀₁	No ₁₀₂	Lr ₁₀₃			

Figure I. 13. Tableau périodique des éléments chimiques conçu Dmitri Mendeleïev.

6.2 Source des métaux lourds

Les sources signalées de métaux lourds dans l'environnement comprennent les effluents géogéniques, industriels, agricoles, pharmaceutiques, domestiques et atmosphériques [239]. La pollution de l'environnement est très importante dans les zones de source ponctuelle telles que les mines, les déchets des centrales thermiques, des fours à ciment, des usines de chlore-alcali, des mines d'or et des incinérateurs de déchets (déchets dangereux, déchets médicaux, ordures ménagères, etc.) [239–243]. L'exposition aux métaux lourds, même à faible dose, peut entraîner de graves problèmes du système nerveux central et des dommages aux organes humains vitaux [243–245]. Bien que les métaux lourds soient des éléments naturels que l'on retrouve dans la croûte terrestre, la plupart de la contamination environnementale et de l'exposition humaine résultent d'activités anthropiques telles que les opérations d'extraction et de fusion, la production et l'utilisation industrielle et utilisation domestique et agricole des métaux et des composés contenant des métaux [239,246].

Tableau I. 4. Exemple quelques sources industrielles et agricoles des métaux lourds.

Métaux	Utilisations
Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni	Batteries et autres appareils électriques
Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe	Pigments et peintures
Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu	Alliages et soudures
As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn	Biocides (Pesticides, herbicides)
Ni, Hg, Pb, Cu, Sn	Agents de catalyse
As, Sn, Mn	Verre
Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn	Engrais
Cd, Sn, Pb	Matières plastiques
Sn, Hg	Produits dentaires et cosmétiques
Cr, Fe, Al	Textiles
Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn	Raffineries
Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd	Carburants

La contamination de l'environnement peut également se produire par la corrosion des métaux, les dépôts atmosphériques, l'érosion du sol des ions métalliques et la lixiviation des métaux lourds, la remise en suspension des sédiments et l'évaporation des métaux des

ressources en eau vers le sol et les eaux souterraines [247]. Des phénomènes naturels tels que l'altération et les éruptions volcaniques auraient également contribué de manière significative à la pollution par les métaux lourds [239,247,248]. Les sources industrielles comprennent le traitement des métaux dans les raffineries, la combustion du charbon dans les centrales électriques, la combustion du pétrole, les centrales nucléaires et les lignes à haute tension, les plastiques, les textiles, la microélectronique, la préservation du bois et les usines de transformation du papier [249–251]. Le rejet des métaux lourds dans l'environnement a été interdit par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (APE), l'Union Européenne (UE) et l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). La surveillance environnementale des métaux lourds est très importante pour éviter de nouveaux dommages à l'écosystème [252].

6.3 Danger des métaux lourds sur la santé et l'environnement

6.3.1 Effets sur la santé

Il y a 35 métaux qui nous préoccupent en raison de l'exposition résidentielle ou professionnelle, dont 23 sont des métaux lourds : antimoine, arsenic, bismuth, cadmium, cérium, chrome, cobalt, cuivre, gallium, or, fer, plomb, manganèse, mercure, nickel, platine, argent, tellure, thallium, étain, uranium, vanadium et zinc [253]. Ces métaux lourds se trouvent couramment dans l'environnement et l'alimentation. En petites quantités, ils sont nécessaires pour maintenir une bonne santé, mais en plus grandes quantités, ils peuvent devenir toxiques ou dangereux. L'effet toxique des métaux lourds peut endommager le fonctionnement des poumons, du cerveau, du foie, des reins, de la composition sanguine et d'autres organes importants (Figure I. 14) et peut abaisser aussi les niveaux d'énergie [254,255].



Figure I. 14. Lésions de la peau dues à l'empoisonnement à l'arsenic [256,257].

Une exposition à long terme peut entraîner une progression progressive des processus dégénératifs physiques, musculaires et neurologiques qui imitent des maladies telles que la maladie de Parkinson, la sclérose en plaques, la dystrophie musculaire et la maladie d'Alzheimer. Une exposition répétée à long terme de certains métaux et de leurs composés peut même provoquer le cancer [255,258]. Le niveau de toxicité de quelques métaux lourds peut être juste au-dessus des concentrations de fond naturellement présentes dans l'environnement. Par conséquent, une connaissance approfondie des métaux lourds est assez importante pour permettre de fournir des mesures défensives appropriées contre leur contact excessif [259].

6.3.2 Effets sur l'environnement

La contamination par les métaux lourds peut avoir des effets dévastateurs sur l'équilibre écologique de l'environnement récepteur et sur une diversité d'organismes aquatiques [260–263]. Parmi les espèces animales, les poissons sont les habitants qui ne peuvent échapper aux effets néfastes de ces polluants [262,264,265]. Les poissons sont largement utilisés pour évaluer la santé des écosystèmes aquatiques car les polluants s'accumulent dans le sol et dans la chaîne alimentaire et sont responsables des effets néfastes et de la mort dans les systèmes aquatiques ainsi que la perturbation des équilibres, des mécanismes biologiques et l'écosystème forestier par la décomposition de la matière organique [266,267].



Figure I. 15. Rejets des effluents contenant du méthylmercure de l'usine pétrochimique Chisso de Minamata (gauche) et enfant atteint du syndrome de Minamata (droite) [268].

Les métaux lourds pénètrent généralement dans l'environnement par dépôt atmosphérique, érosion de la matrice géologique ou en raison d'activités anthropiques causées par les effluents industriels, les eaux usées domestiques et les déchets miniers ou bien les rejets des usines pétrochimiques telles que l'usine pétrochimique Chisso de Minamata a rejeté

directement et sans discontinuer dans la baie de Minamata entre 1932 et 1968 des polluants hautement toxiques contenant du méthylmercure (Figure I. 15) qui a pollué la chaîne alimentaire des pêcheurs et rendu gravement malades des milliers de personnes [269,270]. L'accumulation progressive et irréversible de ces métaux dans divers organes entraîne à long terme des maladies liées aux métaux en raison de leur toxicité, mettant ainsi en danger le biote aquatique et d'autres organismes [259,265,271].

6.4 Normes et réglementation

La pollution par les métaux lourds est un défi mondial qui nécessite des efforts conjoints des gouvernements, des scientifiques et des communautés. Les réglementations gouvernementales sont essentielles à la fois pour le contrôle des sources et la dépollution. Des normes réglementaires pour les niveaux de métaux lourds ont été établies pour l'eau potable (Tableau I. 5).

Tableau I. 5. Normes réglementaires (Concentrations) pour les métaux et métalloïdes fixées par l'organisation mondiale de santé (OMS) et législation française.

Élément	Décret n°2001-1220	Recommandations OMS
As	10 µg/l	10 µg/l
Cr	50 µg/l	50 µg/l (Chrome total)
Cd	5,0 µg/l	3,0 µg/l
Cu	2,0 mg/l	2,0 mg/l
Hg	1,0 µg/l (Mercure total)	1,0 µg/l (Mercure total)
Ni	20 µg/l	20 µg/l
Pb	10 µg/l	10 µg/l
Se	10 µg/l	10 µg/l

L'évaluation de la pollution du sol, de l'eau et de l'air par les métaux lourds implique l'échantillonnage de sols, des eaux ou bien de l'air représentatifs dans une zone à problème, l'analyse des métaux et des paramètres connexes (tel que le pH) et la comparaison de la contamination du sol-eau-air/quantification de la pollution par rapport aux normes réglementaires [272].

Il est évidemment difficile de contrôler les différents aliments que nous consommons, mais on peut diminuer le risque en lavant soigneusement les légumes et les fruits achetés pour éliminer les pesticides qui pourraient contenir quelques métaux lourds ou d'autres produits nocifs [273].

7 Détection des ions lourds

Dans le large éventail de contaminants environnementaux, les ions de métaux lourds ont suscité des préoccupations majeures en raison de leur persistance dans les écosystèmes et des effets graves sur le système métabolique humain en raison de la bioaccumulation à l'état de traces. Par conséquent, leur non-biodégradabilité amplifie les risques et les inquiétudes, car les métaux lourds peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et se biotransformer. Les ions lourds donc exigeant une plus grande attention pour trouver des méthodes de détection efficaces pour éviter les problèmes environnementaux et sanitaires [274]. Cela a conduit à rechercher un meilleur suivi et une meilleure gestion des ressources naturelles en utilisant des méthodes sensibles, rapides, simples et sélectives pour la détection des ions de métaux lourds, afin de parvenir à une solution durable pour améliorer leur suivi à l'état de trace dans l'eau potable, les denrées alimentaires, et les ressources naturelles.

7.1 Quelques techniques de détection des ions lourds

Les techniques les plus traditionnelles pour la détection des ions de métaux lourds sont la chromatographie liquide haute performance (CLHP) couplée à des détecteurs électrochimiques ou UV-Vis, la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (SM-PCI), la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAET), spectrométrie d'absorption atomique de flamme (SAA-flamme). Il existe aussi des méthodes chimiques humides telles que la colorimétrie, la titrimétrie et la gravimétrie, et d'autres techniques électrochimiques [275–284]. Malgré la précision et la sensibilité élevées atteintes par ces méthodes, la plupart d'entre elles nécessitent un équipement coûteux, complexe et sophistiqué qui nécessite un personnel formé, ce qui les rend difficiles à utiliser dans les mesures sur terrain pour une détection portable, facile à utiliser.

7.2 Polymères à empreintes ioniques (IIPs)

Les techniques traditionnelles décrites précédemment ne présentent pas toujours une facilité d'utilisation pour la détection et/ou l'élimination des ions lourds. La technique d'impression moléculaire utilisée pour détecter des molécules pourra être aussi utilisée pour imprimer les ions lourds.

Les polymères à empreintes moléculaires (MIPs) se basent sur une technique de synthèse d'adsorbants sélectifs qui possèdent des groupes de liaison dans la structure polymère poreuse qui sont adaptés à la forme et aux fonctionnalités tridimensionnelles (3D) de la molécule cible

[285,286] ; tandis que dans pour la synthèse des polymères à empreintes ioniques (IIPs) on se base sur la spécificité du monomère fonctionnel, la géométrie de coordination, la charge et la taille des ions cibles ainsi que leur affinité vis-à-vis des ligands immobilisés [287,288]. La préparation des IIPs se fait en suivant le même principe de préparation du MIP, la seule différence c'est qu'on utilise un ion cible au lieu d'une molécule lors de l'étape de pré-polymérisation (Figure I. 16).

Les IIPs possèdent des capacités de reconnaissance remarquables, ils se caractérisent par une affinité élevée, une sélectivité pour l'ion cible, des coûts faibles, préparation facile et, une réutilisabilité, un stockage facile et une longue durée de vie [289].

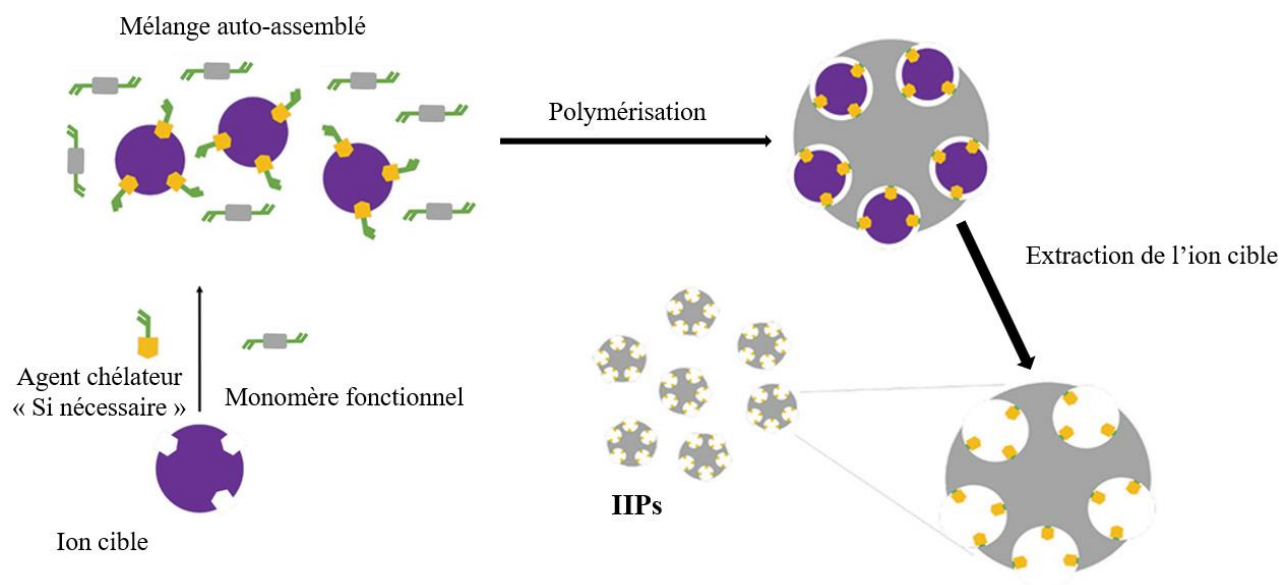


Figure I. 16. Étapes de préparation des polymères à empreintes ioniques.

Les IIPs sont préparés avec un mélange réactionnel composé d'un monomère fonctionnel, d'un réticulant ou agent chélateur si nécessaire et d'un ion cible [290–292]. La procédure générale de synthèse des IIPs se compose de trois étapes [293] :

- Complexation de l'ion cible ;
- Polymérisation de ce complexe (ion-ligand) ;
- Extraction de l'ion cible après polymérisation afin de générer les empreintes ioniques.

Lors de la polymérisation, une création d'un complexe se produit entre le monomère et l'ion cible. Dans l'étape suivante, le complexe est entouré par le monomère, formant un réseau de polymère tridimensionnel où les ions cibles sont piégés. Par la suite, ces ions sont éliminés pour laisser des sites de reconnaissances artificiels servant à leur détection à nouveau. Les IIPs peuvent être classés en fonction des approches d'élaboration, du type de polymérisation et du type d'interaction entre les sites de liaison et l'ion cible [294].

7.2.1 Différentes approches d'élaboration des IIPs

La réticulation est l'étape principale de la synthèse des IIPs, elle peut être réalisée de plusieurs manières. Rao et ses collaborateurs ont classé ces différents mécanismes dans les quatre groupes suivants [295] :

- (i) Réticulation des polymères à chaîne linéaire portant des groupes qui forment des liaisons avec les métaux ;
- (ii) Immobilisation chimique par formation de complexes binaires de ligands vinyles avec des ions métalliques et polymérisation avec des monomères ;
- (iii) Interface aqueuse-organique réalisée par impression sur surface ;
- (iv) Piégeage du ligand non fonctionnalisé à l'intérieur du réseau polymère.

Ces différentes approches d'élaboration des IIPs sont résumées dans la [figure I. 17](#).

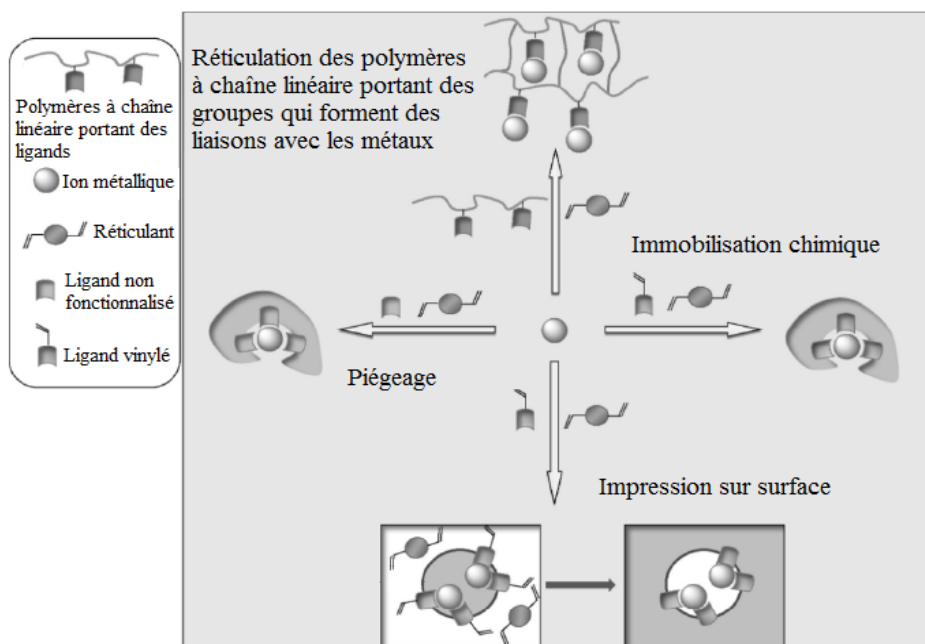


Figure I. 17. Différentes approches d'élaboration des polymères à empreintes ioniques (IIPs).

7.2.2 Différents composants des IIPs

La synthèse des IIPs comprend le choix des composants appropriés pour le processus de polymérisation : ligand, monomères fonctionnels, réticulant, solvant et initiateur. La quantité et la nature de ces composants déterminent les propriétés du polymère à empreinte ionique.

➤ Ligands ou agents chélateurs

Étant donné que le processus de reconnaissance des ions comprend la complexation des ions, le rôle du ligand ou agent chélateur est très important. Les ligands les plus populaires ont

un ou plusieurs groupes fonctionnels riches en électrons, qui peuvent interagir avec la matrice polymère et les ions cibles des liaisons électrostatiques grâce aux hétéroatomes (Oxygène, azote, soufre, phosphore ou encore les halogènes).

➤ **Monomères fonctionnels**

Le choix des monomères fonctionnels est essentiel dans la préparation des IIPs, ce choix a un impact direct sur la sélectivité de l'IIP, car ils sont responsables des interactions à l'intérieur de la matrice polymère.

➤ **Initiateur**

Le rôle de l'initiateur dans le cas de la polymérisation radicalaire est bien connu car il est responsable de la création de radicaux monomères afin de propager la formation du polymère. L'initiateur est clivé de manière homolytique par décomposition thermique, photolyse ou rayonnement ionisant. Ces deux dernières techniques sont rarement utilisées pour la préparation de l'IIP.

➤ **Solvants**

Un bon solvant doit dissoudre tous les composants utilisés dans la synthèse : monomères fonctionnels, réticulant ou agent chélateur, initiateur et l'ion cible. Les propriétés importantes du solvant sont la constante diélectrique, les caractéristiques de la liaison hydrogène, la solubilité et la polarité, car elles influencent la durabilité du polymère [293]. Les solvants couramment utilisés sont le toluène, le chloroforme, l'acétonitrile, le DMSO, le méthanol etc. [296].

7.2.3 Méthodes de polymérisation

Il existe quatre méthodes principales utilisées dans la préparation des IIPs :

- Polymérisation en masse ;
- Polymérisation par précipitation ;
- Polymérisation en suspension ;
- Polymérisation en émulsion.

Ces méthodes peuvent être divisées en deux groupes : 2D et 3D. Dans le premier groupe, les côtés de liaison sont localisés uniquement sur la surface du polymère (Polymérisation en émulsion). Dans le groupe 3D, les sites actifs sont situés dans tout le réseau polymère (Polymérisation en masse et en suspension).

7.2.4 Cas d'un IIP préparé par polymérisation électrochimique

En plus de ces différentes méthodes de polymérisation, il y a aussi la méthode électrochimique qui est très utilisée pour préparer les IIPs [283,297,298]. Cette électropolymérisation peut se faire par voie cathodique ou par voie anodique. La préparation de l'IIP par électropolymérisation est influencée par la nature des électrodes (électrode de travail, contre électrode et électrode de référence), l'électrolyte, le potentiel appliqué lors de la formation du polymère ainsi que la méthode de synthèse (méthode potentiostatique ou galvanostatique).

7.3 Exemple des IIPs pour la détection des ions lourds

7.3.1 Extraction des ions Ni²⁺

Pour l'extraction du Ni²⁺, Saraji et Yousefi [294] ont préparé un IIP en utilisant la 4-vinylepyridine (4-VP) comme monomère, le diméthylacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) comme réticulant et le complexe Ni²⁺-dithizone en présence de 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) comme initiateur. Par la suite, les ions Ni²⁺ sont éliminés de l'IIP pour libérer les cavités qui vont servir à la recapture des ions Ni²⁺ dans échantillons d'eau.

7.3.2 Détection des ions Hg²⁺

Singh et Mishra [299] ont préparé un polymère à empreinte d'ion Hg²⁺ par formation d'un complexe binaire de mercure avec du 4-(2-thiazolylazo)-résorcinol (TAR). La polymérisation a été faite thermiquement en utilisant l'acide méthacrylique (Monomère) et du diméthylacrylate d'éthylène glycol (Réticulant) et le 2,2'-azobisisobutyronitrile comme initiateur dans le cyclohexanol comme porogène. L'IIP a été utilisé pour détecter les ions Hg²⁺ dans des échantillons d'eau de rivière et d'eau du robinet.

7.3.3 Détection des ions Pb²⁺

Un autre exemple de l'IIP est celui de Msaadi et ses collaborateurs [289] qui ont combiné entre le prétraitement de l'argile par le sel de diazonium et la photopolymérisation radicalaire *in-situ* de l'acrylamide et du bisacrylamide pour la synthèse d'un IIP pour la détection sélective de Pb²⁺. La photopolymérisation a été réalisée en présence de Pb²⁺ et d'un agent chélateur de la dithizone dans du diméthylsulfoxyde (DMSO).

Conclusion

Les préoccupations d'ordre environnemental prennent une place de plus en plus importante dans la sphère publique et privée. La sensibilisation et l'aspiration des êtres humains pour faire attention aux différents types de polluants (colorants, ions lourds et pesticides).

Bien que l'utilisation de la plupart des polluants soit fortement réglementée, voir interdite en Europe, les pays en voie de développement continu à largement les utiliser dans différents secteurs y compris l'agriculture locale. Dès lors, il paraît indispensable de développer des moyens de détection et de quantification, capables de répondre rapidement et à moindre coût, aux besoins d'analyse *in-situ*, particulièrement dans les eaux qui sont les vecteurs communs à de nombreux polluants. Nous avons montré dans cette partie bibliographique la définition, la source, le danger sur l'environnement et sur la santé des trois polluants qui ont fait l'objet de notre étude. Nous avons aussi montré les différentes méthodes utilisées dans la littérature pour lutter contre ces polluants. À la périphérie des méthodes traditionnelles d'analyses, sont apparues des méthodes de détections qui ont bénéficié des avancées technologiques dans le domaine des nanomatériaux, des couches minces et de la chimie supramoléculaire. De ces recherches, sont nés plusieurs méthodes telles que la photodégradation en présence des photocatalyseurs et les capteurs électrochimiques sensibles, spécifiques, capables de détecter et de quantifier de façon reproductible des polluants dans l'eau. Sur la base d'interactions chimiques faibles ou de réactions d'oxydoréduction entre l'analyte (molécule ou ion cible) et le capteur électrochimique, il est possible de jouer sur la variété des processus de transduction du signal analytique afin de concevoir des capteurs électrochimiques performants. En plus de présenter les avantages des méthodes traditionnelles en termes de sensibilité et de limites de détection basses, ces capteurs électrochimiques sont relativement faciles de conception, d'emploi, et ne nécessitent qu'une préparation limitée des échantillons.

Par ailleurs on a essayé de notre part de répondre à ce défi en élaborant un capteur électrochimique qui permet de détecter le pesticide glyphosate et un autre capable de détecter le mercure d'une manière efficace et sélective ainsi qu'un système de tissu recouvert de nanoparticules de TiO_2 pour la photodégradation des colorants rhodamine 6G et bleu de méthylène.

**Chapitre II : Immobilisation,
adhérence et activité photocatalytique
de nanoparticules de TiO₂ sur fibres
tissées de coton**

Fiche synoptique du Chapitre II

Contexte et objectifs

Ce chapitre est le fruit d'une étude sur la photodégradation de colorants qui a été déjà publiée à la revue internationale **Cellulose** (Facteur d'impact **4,210** en **2019**) :

Ait Touchente, Z., Khalil, A.M., Simsek, S. et al. Ultrasonic effect on the photocatalytic degradation of Rhodamine 6G (Rh6G) dye by cotton fabrics loaded with TiO₂. *Cellulose* 27, 1085–1097 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02817-y>

Nous nous sommes proposés d'utiliser un tissu en coton recouvert de nanoparticules de TiO₂, ayant subi un post-traitement hydrothermal, pour photocatalyser la dégradation de colorants organiques complexes, tels que la Rh6G. Par ailleurs, nous avons planifié d'étudier l'adhérence des nanoparticules de TiO₂ aux fibres tissées de coton.

Méthode

Pour ce faire, le tissu en coton a été fonctionnalisé chimiquement par la génération *in situ* de nanoparticules de TiO₂ greffées chimiquement sur les sites hydroxylés des tissus ; ce système de textile hybride a montré une bonne activité photocatalytique pour la dégradation d'un colorant organique, Remazol Brilliant Blue R [300]. Ce procédé de préparation de tels tissus spécifiques est fiable, facile à produire et réutilisable. Bien que de nombreux progrès ont été réalisés dans la production de textiles intelligents modifiés au TiO₂, les propriétés photocatalytiques du produit final ainsi que l'adhérence des NPs de TiO₂ aux tissus restent deux aspects importants de l'industrie textile. Une telle combinaison de tests (étude d'adhérence et stabilité de l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO₂) n'a pas encore été abordée dans la littérature, ce qui souligne l'originalité de notre étude.

Résultats

Les échantillons de coton nanostructurés ont été caractérisés par plusieurs techniques (Microscopie électronique à balayage "MEB", spectrométrie photoélectronique X "SPX", spectroscopie UV-Vis, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier "IR-TF", spectroscopie de réflectance diffuse "SRD" et luminescence Induite par Laser "LIL"). Le tissu final/TiO₂ a été utilisé pour dégrader la Rh6G. La photodégradation des molécules de colorant dans des solutions contenant le tissu/TiO₂ exposées à un simulateur solaire a été contrôlée par le changement de couleur observé à l'œil nu et par les spectres d'absorption UV-vis.

Importance

Le travail démontre que le traitement ultrasonore peut mieux répartir les nanoparticules photocatalytiques immobilisées sur le tissu et obtenir ainsi un meilleur effet photocatalytique.

Retombées

Le travail ouvre la voie à la réalisation de tissus décorés de nanoparticules catalytiques actives dans le domaine visible et dont l'activité photocatalytique pourrait être améliorée par les vibrations aux ultrasons.

1 Textiles photocatalytiques

1.1 Généralités sur les textiles photocatalytiques et contexte de l'étude

Actuellement, il existe une demande croissante pour conférer aux textiles une propriété technique en plus de leur fonction intrinsèque : l'habillement. En effet, les textiles fonctionnalisés [301,302], sont utilisés pour différentes applications telles que le confort (élimination des odeurs) [303,304], le biomédical (prothèses, implants, bandages...) [305], le génie civil (composites, géotextiles...) [306] et la protection des personnes (vêtements de protection [307], vêtements militaires [308] ou pompiers [309]...). Des vêtements prêt-à-porter pour le public peuvent être également protégés à l'aide de textiles contenant des nanoparticules protectrices de TiO₂. Ces nanomatériaux protègent la peau contre les régions UV-B (290-320 nm) et UV-A (320-400 nm) du spectre solaire [310] qui se compose de trois gammes: UV-A, UV-B et UV-C [311]. Les rayons UV-C (100 à 290 nm) sont presque complètement absorbés par la couche d'ozone située dans la partie supérieure de l'atmosphère terrestre. Les rayons UV-B provoquent des coups de soleil, des cancers de la peau et des mélanomes, tandis que les rayons UV-A font bronzer la peau [312].

En plus de ces caractéristiques remarquables résumées ci-dessus, il est également possible de concevoir des textiles possédant des propriétés photocatalytiques conférées par la fixation des nanoparticules de TiO₂ [300,313–315], destinées à l'élimination des colorants, des graisses, des bactéries et des virus [316]. Il est bien connu que le dioxyde de titane sous sa forme cristalline anatase est considéré comme l'oxyde semi-conducteur ayant l'activité photocatalytique la plus élevée et le meilleur rendement quantique (vitesse de réaction en moles par seconde) [317].

Les colorants ou les pigments utilisés dans l'industrie textile sont soumis à de nombreux tests. Le plus important est probablement la solidité des couleurs [318,319]. Il est donc important d'étudier l'adhérence des NPs de TiO₂ au textile en coton afin de comprendre la durée de conservation de ce dernier et son utilisation à long terme pour catalyser la dégradation des colorants. En ce qui concerne les textiles techniques décorés avec du TiO₂ immobilisé pour un but photocatalytique, nous avons envisagé de tester la stabilité des nanocatalyseurs immobilisés en termes de (i) adhérence et (ii) photoactivité. À l'échelle des laboratoires universitaires, la sonication reste une procédure simple pour nettoyer les surfaces ou disperser les particules d'une suspension colloïdale. Pour notre part, nous exploitons les ultrasons pour tester l'adhérence des nanoparticules au support textile. Cependant, il était également nécessaire d'étudier la photoactivité de réminiscence des textiles après les tests d'adhérence.

Dans la littérature récente, des expériences d'essai d'adhérence à l'échelle du laboratoire ou, en termes techniques, de « solidité des colorants » ont été menées par (i) exposition à la lumière [320], (ii) lavage et souplesse [321], et (iii) frottement [322]. Dans ce contexte, nous avons souhaité contribuer à ce sujet en combinant l'aspect d'adhérence et activité photocatalytique. En étudiant l'adhérence des nanoparticules de TiO₂ aux textiles par un test des ultrasons (solidité des couleurs par ultrasons), nous avons découvert de manière surprenante que les ondes sonores augmentaient l'activité photocatalytique des NPs de TiO₂. Ce parfait exemple de sérendipité nous a incités à passer de l'éventualité à une étude plus approfondie de l'effet ultrasonore sur les propriétés photocatalytiques des textiles décorés aux nanoparticules de TiO₂.

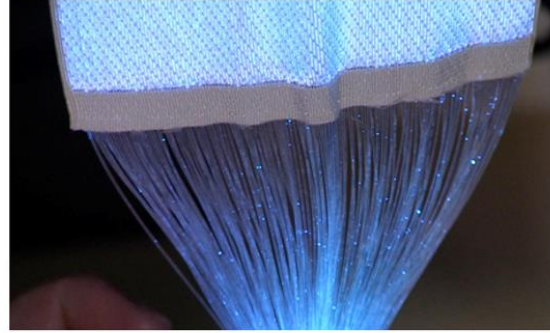
1.2 Quelques applications de textiles photocatalytiques

Les textiles sont devenus un support de semi-conducteurs photoactifs pour avoir des textiles photocatalytiques sous la lumière du soleil ou sous une lampe UV-visible. Les textiles obtenus peuvent être utilisés pour l'élimination des colorants, graisses, odeurs, inactivation des virus et des bactéries et d'autres applications évoquées précédemment [300,313–316,323,324].

De nombreuses applications ont été déjà commercialisées comme les t-shirts anti-UV, t-shirts anti-odeurs, couvertures textiles pour les stades tels que le stade Nagai situé à Osaka au Japon, faites par la société japonaise Taiyo Kogyo spécialisée dans la production des équipements des stades, aéroports, entrepôts, dans des pays à fort ensoleillement (Figure II. 1).



Couverture du stade Nagai à Osaka



Tissus lumineux capables d'absorber certains polluants



T-shirt hydrophobe autonettoyant

Figure II. 1. Exemples d'applications de textiles photocatalytiques [325–327].

1.3 Méthodes de modification des textiles

Différentes méthodes sont utilisées pour la modification de surface des textiles. D'un point de vue pratique, l'objectif principal du scientifique est d'augmenter la stabilisation des nanoparticules à la surface des textiles sans aucune réduction des propriétés de traction, douceur, changement de couleur et autres propriétés pratiques des textiles. De nombreuses approches ont été utilisées pour immobiliser les photocatalyseurs à la surface des textiles, tels que : l'enduction par trempage (dip-coating) ; sol-gel ; immersion dans une solution contenant le photocatalyseur ; la pyrolyse ; méthode hydrothermale ; pulvérisation cathodique etc. [328].

Le traitement sol-gel est un moyen efficace de réaliser la fonctionnalisation des textiles par enduction. Cette méthode est une approche chimique humide par laquelle la fabrication de matériau, généralement de l'oxyde métallique (**I**), est possible. Les sols inorganiques sont préparés soit par acide ou par hydrolyse catalysée par un alcali des alcoolates métalliques correspondants dans l'éthanol ou l'eau (**Figure II. 2**). Les nanosols (**II**) sont normalement transparents et stables avec une taille de particules inférieure à 50 nm. Les nanoparticules se condensent à la surface des textiles avec un réseau 3D en traitant des substrats textiles avec une solution contenant des nanosols d'oxyde métallique. Ils forment initialement un solvant contenant une couche de gel sur la surface textile. Ensuite, le gel est séché et chauffé pour

éliminer le solvant du revêtement. Enfin une couche (III) est obtenue avec une structure poreuse.

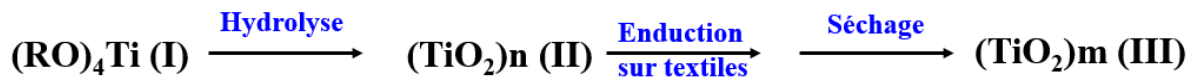


Figure II. 2. Préparation d'un revêtement nanosol de dioxyde de titane [328].

1.4 Photocatalyseur TiO₂

L'oxyde de titane ou titane (TiO₂) est couramment utilisé comme pigment dans la production des produits cosmétiques ou de peintures, en raison de son indice de réfraction très élevé [329]. Au cours des dernières décennies, le TiO₂ a été largement utilisé comme l'un des photocatalyseurs les plus efficaces pour de nombreuses applications environnementales [330], depuis la découverte de l'utilisation de la photoanode du TiO₂ pour une photolyse réussie de l'eau sous lumière UV avec une longueur d'onde inférieure à 190 nm par Fujishima et ses collaborateurs en 1972 [331]. Jusqu'à présent, le TiO₂ a un large éventail d'applications dans de nombreux domaines, tels que la décomposition photocatalytique des polluants organiques dans les processus de purification de l'environnement, le fractionnement photoélectrochimique de l'eau pour la production d'hydrogène gazeux, la décomposition des gaz d'acide carbonique et les cellules solaires sensibilisées aux colorants [83]. Ces dernières années, la recherche la plus intensive sur le TiO₂ est son utilisation pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques dans les systèmes de nettoyage de l'environnement.

1.4.1 Structure cristalline du TiO₂

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui cristallise en huit polymorphes dans différentes conditions. Parmi eux, les nanocristaux de rutile, d'anatase et de brookite sont les trois polymorphes existant naturellement. La phase anatase et brookite sont généralement métastables thermodynamiquement et, lors d'un recuit à des températures élevées, pourraient se transformer en phase rutile très stable [332]. L'anatase et le rutile sont les phases les plus courantes et de nombreuses recherches ont été menées sur leur synthèse et leurs applications. En revanche, la brookite est la phase la plus rare dans la nature et est très difficile à synthétiser en laboratoire [333]. Ainsi, peu d'informations sur les propriétés de la brookite pure sont connues.

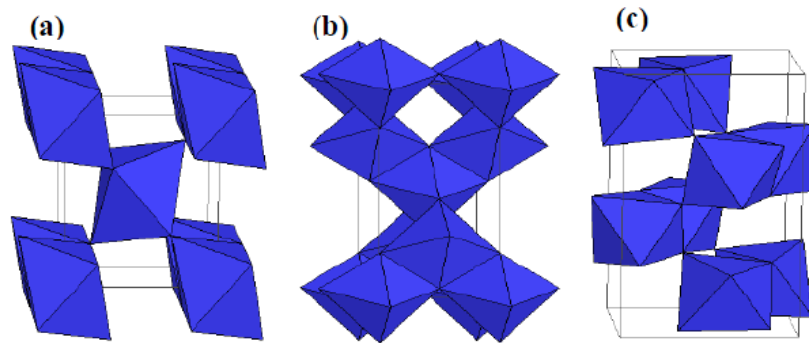


Figure II. 3. Structures cristallines du TiO₂ : (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite [334].

Comme le montre la [figure II. 3](#), le rutile et l'anatase ont une structure tétragonale, tandis que la brookite est orthorhombique [335]. Bien qu'ils soient tous constitués d'octaèdres TiO₆, différents mécanismes de formation de liaisons distinguent ces trois phases. Dans la structure cristalline rutile ([Figure II. 3\(a\)](#)), seuls deux des douze bords de chaque octaèdre sont connectés pour former une chaîne linéaire grâce au partage d'atomes d'oxygène au coin. Pour l'anatase ([Figure II. 3\(b\)](#)), quatre bords de chaque octaèdre sont connectés pour former la structure cristalline sans partage d'atomes d'oxygène. Dans la brookite ([Figure II. 3\(c\)](#)), trois arêtes par octaèdre sont partagées [31]. Une analyse plus détaillée des trois phases est présentée dans le [tableau II. 1](#) ci-dessous.

Tableau II. 1. Propriétés des trois différentes structures cristallines de TiO₂ [335].

Structure cristalline	Système réticulaire	Constantes du réseau (nm)			Volume molaire	Densité (Kg/m ³)
		a	b	c		
Rutile	Tétragonal	0,4584	-	0,2953	18,693	4240
Anatase	Tétragonal	0,3733	-	0,937	20,156	3830
Brookite	Orthorhombique	0,5436	0,9166	0,5135	19,377	4170

1.4.2 Performances photocatalytiques de TiO₂

Le TiO₂, en tant que photocatalyseur semi-conducteur, a une absorption de lumière UV élevée et une stabilité élevée, et a été largement utilisé dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques dans les systèmes de nettoyage de l'environnement. Il peut être utilisé sous forme de suspension aqueuse ou de film mince dans le traitement des eaux usées, et présente différentes structures cristallines. Dans les applications photocatalytiques, il a été rapporté que l'anatase est plus photo-efficace que le rutile en raison de sa structure plus ouverte, mais

l'anatase n'est pas stable et peut facilement se transférer dans la phase rutile moins efficace lors du chauffage à des températures supérieures à 70 °C [332].

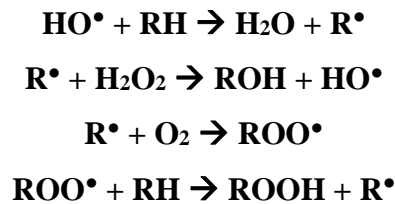
Depuis que Frank et Bard ont étudié pour la première fois la possibilité d'utiliser du TiO₂ pour décomposer le cyanure dans l'eau en 1977, les recherches se sont de plus en plus concentrées sur les applications environnementales. Par exemple, Zhang et ces collaborateurs ont rapporté une photodégradation complète du colorant rhodamine B (RhB) sur des films bicouches TiO₂ sous la longueur d'onde de 365 nm [336], Dolamic et ces collaborateurs ont fait une photodégradation efficace des acides aminés sur les nanoparticules de TiO₂ [337]. Afin d'éviter le processus de séparation post-traitement des poudres de TiO₂ de l'eau, les chercheurs ont commencé à essayer d'immobiliser les particules de TiO₂ sur des substrats, comme sous forme de film mince [338].

L'activité photocatalytique de TiO₂ repose sur son excitation avec de la lumière dont l'énergie $h\nu \geq E_g$ (énergie de la bande interdite) pour créer un couple d'électrons (e^-)/trous (h^+) par le transfert d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Cet électron réagira avec l'oxygène adsorbé à la surface du TiO₂, tandis que h^+ réagira avec les ions OH⁻ superficiels pour former des radicaux hydroxyles hautement oxydants (OH[•]), responsables de la dégradation des polluants [339–342]. Le TiO₂ est également très utilisé dans l'industrie en raison de sa stabilité chimique, de sa non toxicité et de son faible coût.

1.5 Photodégradation des colorants par les textiles photocatalytiques

La photodégradation est une transformation photochimique d'une molécule photodégradable provoquée par la lumière solaire (rayons IR, rayons UV ou lumière visible ou d'autres formes de rayonnement électromagnétique) absorbée par cette espèce chimique permettant la décomposition de molécules complexes en fragments plus petits ou la photodissociation par des photons [343]. Ces différentes réactions d'oxydation qui peuvent conduire à une oxydation totale et une minéralisation des polluants organiques pour donner du CO₂, H₂O et ions minéraux sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POAs) [343,344].

Les POAs sont basés sur les radicaux hydroxyles (HO[•]) qui sont très réactifs, ces radicaux peuvent attaquer des molécules organiques en extrayant un atome d'hydrogène de la molécule [345]. Le mécanisme proposé pour la dégradation des matières organiques par les radicaux hydroxyles est le suivant [346] :



Les POAs peuvent être soit photochimiques ou non photochimiques. Les processus photochimiques permettent une production continue des HO[•] par photolyse de l'eau, H₂O₂, O₃ ou bien par l'excitation d'un photo-catalyseur (Figure II. 4) tels que : TiO₂ ; CeO₂ ; ZrO₂ ; ZnO...

Parmi les POAs, la photocatalyse hétérogène par le TiO₂ s'est avérée être un outil efficace pour la dégradation des contaminants organiques aquatiques et atmosphériques [347].

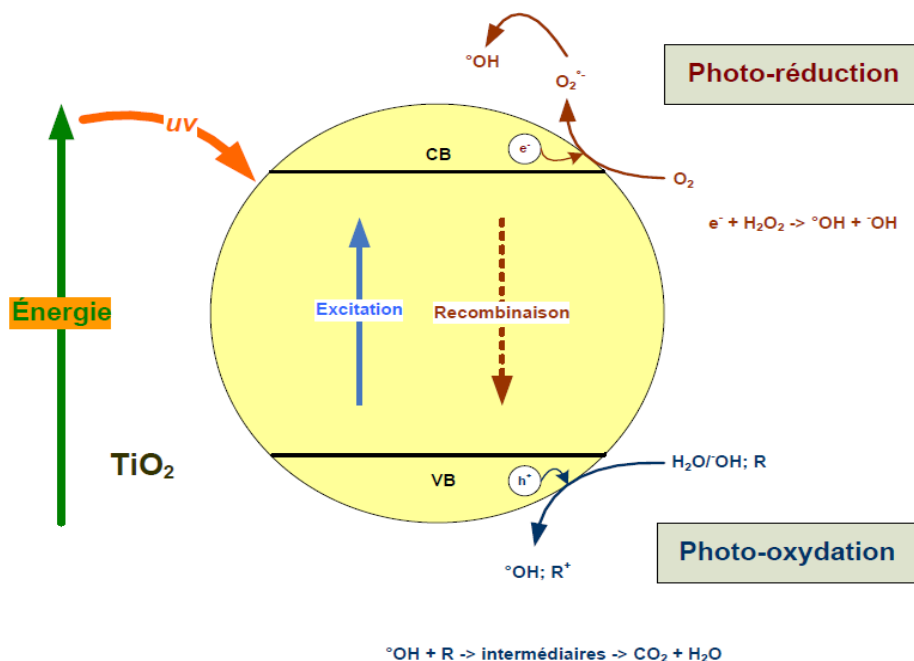


Figure II. 4. Excitation du photo-catalyseur TiO₂ [348].

2 Photodégradation des colorants par des nanoparticules de TiO₂ immobilisées sur un tissu en coton (application sur la Rh6G et BM)

Les échantillons de tissu/TiO₂ ont été préparés en suivant le protocole et les différentes étapes du travail réalisé par nos collaborateurs tunisiens et portugais [300] dans le cadre du projet CATALTEX (*SFP-984842*) financé par l'Organisation du Traité de l'Atlantique Nord (OTAN). Il s'agit d'un procédé sol-gel non hydrolytique suivi d'un traitement hydrothermal à des températures entre 50 et 140 °C. Nous avons préparé quatre échantillons 50, 110, 120 et 140 °C.

Les différentes étapes séquentielles du travail, de la préparation jusqu'aux tests de l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO₂ ainsi que l'adhérence de ces dernières sur les fibres de coton sont présentées dans la [figure II. 5](#).

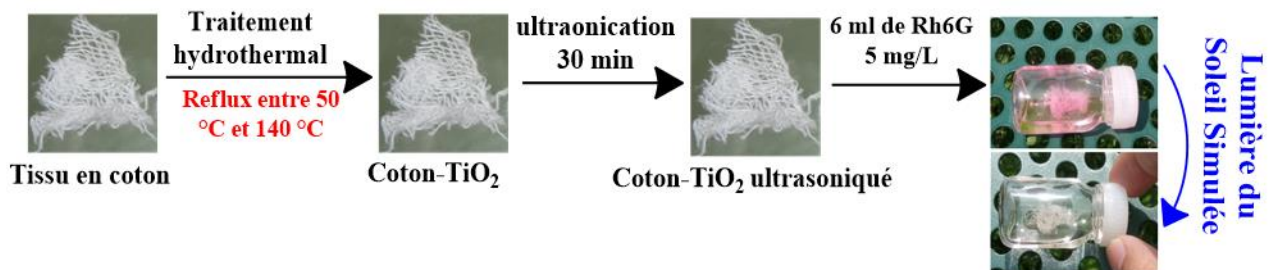


Figure II. 5. Illustration des différentes étapes du travail : préparation des échantillons tissus/TiO₂ ; sonication et photodégradation de la Rh6G.

2.1 Préparation des tissus hybrides de coton/TiO₂

Les échantillons de tissus en coton ont d'abord été séchés à 70 °C pendant 4 heures pour éliminer l'eau adsorbée et immédiatement plongés dans une solution à 1% (poids/volume) de butoxyde de titane Ti(OBu)₄ avec la présence du tert-butanol, ou bien en présence d'un mélange de tert-butanol et d'acide acétique (90/10% en poids) pendant 12 heures à température ambiante. Compte tenu de la multitude de paramètres susceptibles d'affecter le déroulement du processus de fonctionnalisation, le même temps de contact du coton avec Ti(OBu)₄ a été maintenu (12 h), on modifie seulement la température du traitement hydrothermal entre 50 et 140 °C.

Les tissus en coton ont été ensuite prélevés et séchés à 60 °C pendant 2 heures dans un four, pour évaporer le solvant, puis transférés dans un autoclave en acier inoxydable doublé de téflon de 200 ml, rempli à moitié d'eau, qui a ensuite été placé dans un four maintenu à la température requise pour le traitement hydrothermal pendant 3 heures pour cristalliser la couche de TiO₂ générée à la surface des fibres de coton. Enfin, les échantillons ont été séchés à 50 °C pendant 2 heures ([Figure II. 6](#)).

Les nanoparticules de TiO₂ peuvent se lier avec les fibres de la cellulose par des liaisons covalentes grâce au traitement hydrothermal entre les groupements OH de la surface de TiO₂ et les groupements OH de la cellulose de la façon montrée sur la [figure II. 6](#) proposée par Hesham Hamad et ces collaborateurs [349].

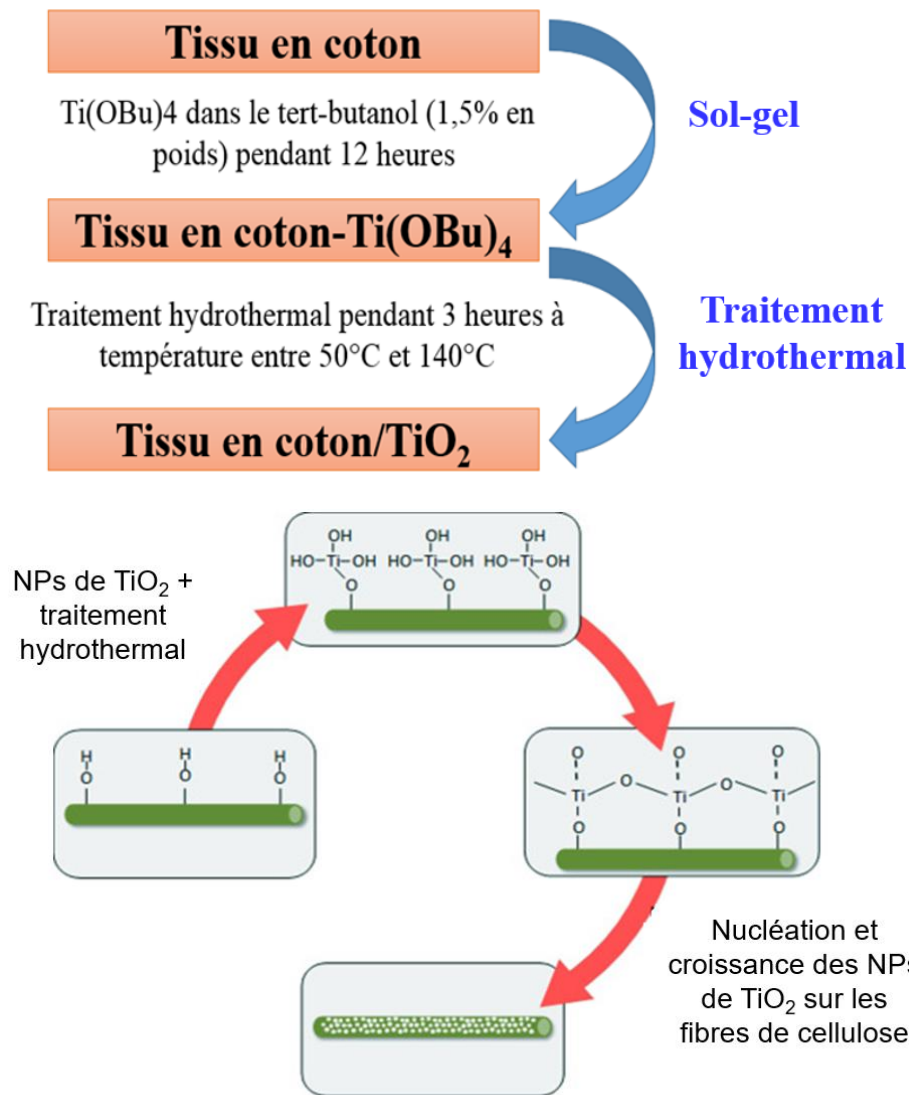


Figure II. 6. Illustration des différentes étapes adoptées pour préparer le matériau hybride coton/TiO₂ et mécanisme de dépôt de nanoparticules de TiO₂ à la surface de fibres de cellulose par voie hydrothermale [349].

2.2 Caractérisation des échantillons

Trois techniques ont été utilisées afin de caractériser les différentes étapes ainsi que la fixation de nanoparticules de TiO₂ : la diffraction des rayons X (DRX) qui permet d'identifier les matériaux préparés et de révéler la phase cristalline de l'oxyde de titane, la microscopie électronique à balayage (MEB) qui permet d'avoir une information visuelle des échantillons de voir la répartition des nanoparticules de TiO₂ sur les fibres en coton et la spectroscopie de photoélectrons X (SPX) pour faire l'analyse élémentaire de surface des échantillons.

2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Des diagrammes de diffraction des rayons X ont été effectués en utilisant un diffractomètre Bruker AXS (Bruker AXS, Madison, WI) avec un rayonnement Cu K α , généré à 30 kV et un courant de 100 mA, incident sur de petits morceaux de la suspension de nanofibres après séchage dans l'air. La région angulaire (2θ) de 5° à 55° a été balayée en utilisant des pas de 0,05° avec un temps de pas de 10 secondes [300].

L'analyse de la structure cristalline des fibres par DRX avant et après fonctionnalisation avec TiO₂ n'a révélé aucune évolution du polymorphe de la cellulose I (Figure II. 7), ce qui indique que la génération de TiO₂ s'est produite à la surface des microfibrilles de cellulose. Tous les échantillons ont montré un diagramme de diffraction typique de la cellulose I, avec un pic de diffraction majeur situé à 2θ égal à 22,6° et deux pics mineurs à 15° et 16,7°. Après le traitement hydrothermal, les pics typiques d'anatase apparaissent à 25,5°, 38° et 47,9°, correspondant aux plans cristallins [101], [004] et [200].

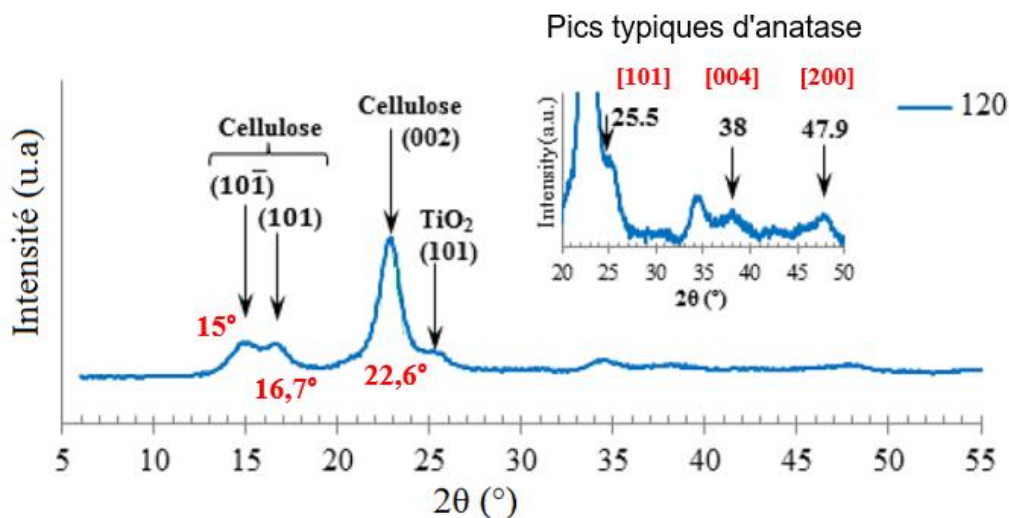


Figure II. 7. Spectre de diffraction aux rayons X de tissu en coton avant et après immobilisation de TiO₂.

2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des échantillons (tissu en coton et coton/TiO₂) a été suivie par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB-EC) ZEISS SUPRA40. Les différents clichés obtenus sont présentés dans la figure II. 8.

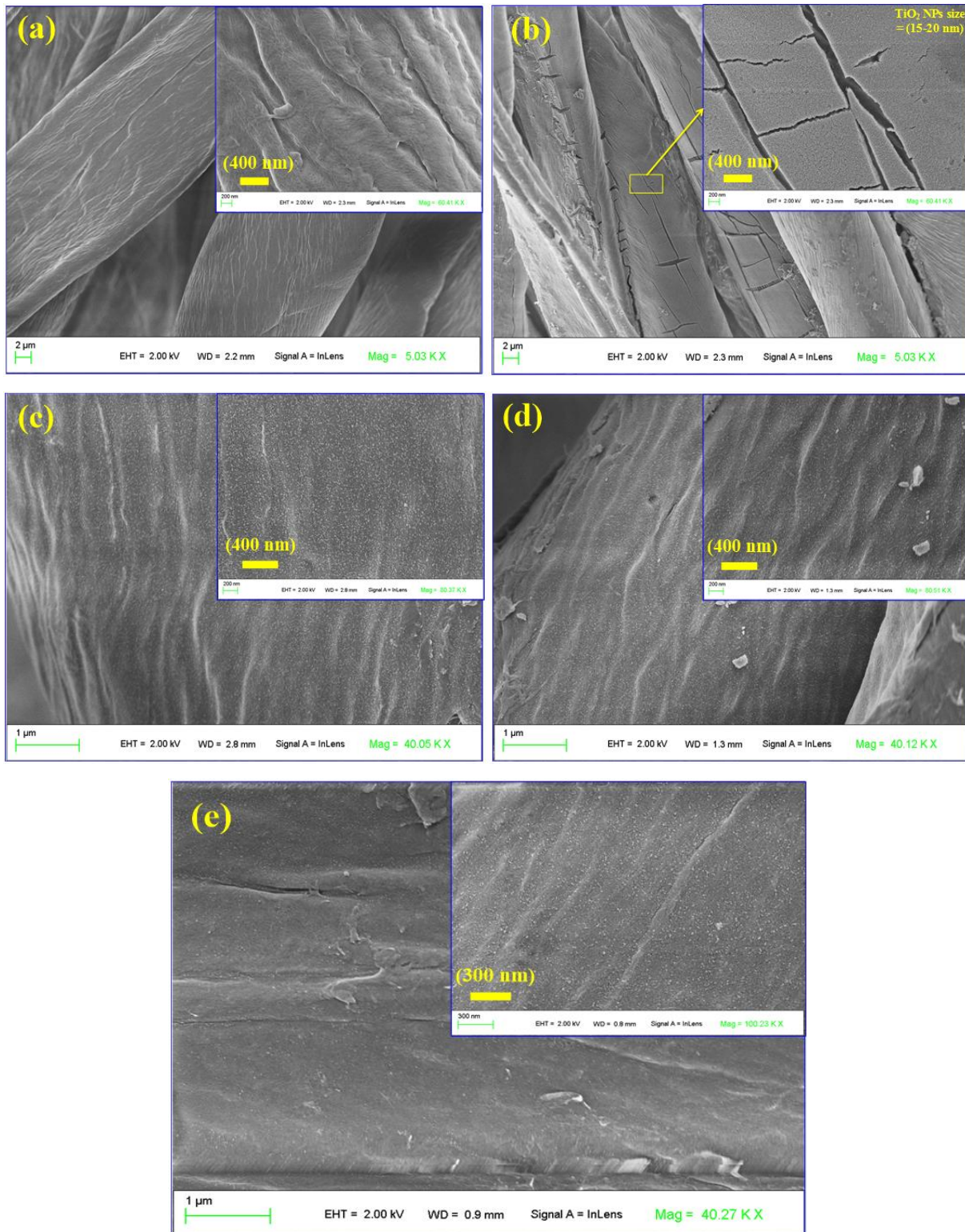


Figure II. 8. Images MEB : (a) tissu en coton vierge ; (b) tissu/TiO₂-120 °C ; (c) tissu/TiO₂ à 120 °C traité aux ultrasons-5 min ; (d) tissu/TiO₂ à 120 °C traité aux ultrasons-30 min et (e) tissu/TiO₂ à 120 °C après 4 heures et 30 minutes d'exposition à la lumière du photoréacteur.

Les fibres de cellulose de coton avant traitement hydrothermal sont présentées dans la [figure II. 8\(a\)](#). Après immobilisation *in-situ* des nanoparticules de TiO₂ sur les tissus en coton, on peut remarquer qu'on a formé une couche mince recouvrant les fibres de coton ([Figure II.](#)

8(b)). La taille des nanoparticules de TiO₂ est inférieure à 20 nm pour le traitement hydrothermal effectué à 120 °C. Des échantillons de tissu en coton/TiO₂ ont été soumis aux ultrasons pendant 5, 15 et 30 minutes pour tester l'adhérence entre la couche des NPs de TiO₂ et la surface de coton tissée. La [figure II. 8\(c\)](#) représente le tissu/TiO₂-120 °C après 5 minutes de sonication ; on peut noter que la couche des NPs de TiO₂ résiste aux vibrations des ultrasons même après 30 minutes de sonication. Une autre observation importante concerne la distribution homogène des NPs de TiO₂ sur l'ensemble du tissu après sonication ([Figure II. 8\(c et d\)](#)) par rapport à la surface représentée à la [figure II. 8\(b\)](#), ce qui est dû à l'effet des vibrations des ultrasons.

Afin d'étudier la robustesse de la propriété catalytique du tissu contenant du TiO₂ par rapport à la lumière solaire simulée, nous avons utilisé le réacteur UVACUBE400. En effet, l'exposition du tissu/TiO₂ pendant une heure dans le simulateur solaire correspond à environ 9 jours et 2 heures d'exposition au soleil. Nous avons mis le tissu/TiO₂ seul dans un tube transparent sous insolation pendant 4 heures et 30 minutes dans le photoréacteur, ce qui correspond à 40 jours et 9 heures. L'image MEB sur la [figure II. 8\(e\)](#) montre que la surface traitée à la lumière solaire simulée reste identique à la surface traitée aux ultrasons ([image \(d\)](#)).

2.2.3 Spectroscopie de photoélectrons X (SPX)

L'analyse élémentaire de la surface des échantillons a été faite par SPX, Les mesures de spectroscopie photoélectronique aux rayons X (SPX) ont été enregistrées en utilisant un système K Alpha (Thermo Fisher Scientific) équipé d'une source de rayons X en Al ($h\nu=1486,6$ eV ; taille du spot=400 μ m) et d'un canon à électrons. La composition de la surface a été déterminée en utilisant les facteurs de sensibilité du fabricant. Les spectres obtenus sont représentés dans la [figure II. 9](#). Les spectres SPX (a, c, e et g) concerne le coton avant traitement (échantillon vierge) et les spectres (b, d, f et h) représentent le tissu en coton décoré par les NPs de TiO₂ à température de reflux de 120 °C. Les raies principales sont : C1s, O1s et Ti2p (haute résolution).

Les spectres généraux (surveys) sont indiqués à la [figure II. 9\(a\)](#) (coton non traité) et [\(b\)](#) (tissu/TiO₂-120 °C) ; et les raies principales sont C1s (285 eV), Ti2p (459 eV) et O1s (532 eV). Le coton non traité ne contient pas de pic qui correspond aux NPs de TiO₂, ce qui a été confirmé par l'analyse de la raie Ti2p ([Figure II. 9\(g\)](#)), alors que le tissu/TiO₂-120 °C a donné un pic à 459 eV correspondant à Ti2p ([Figure II. 9\(h\)](#)), cela prouve que l'étape d'immobilisation des NPs de TiO₂ sur les tissus en coton est efficace.

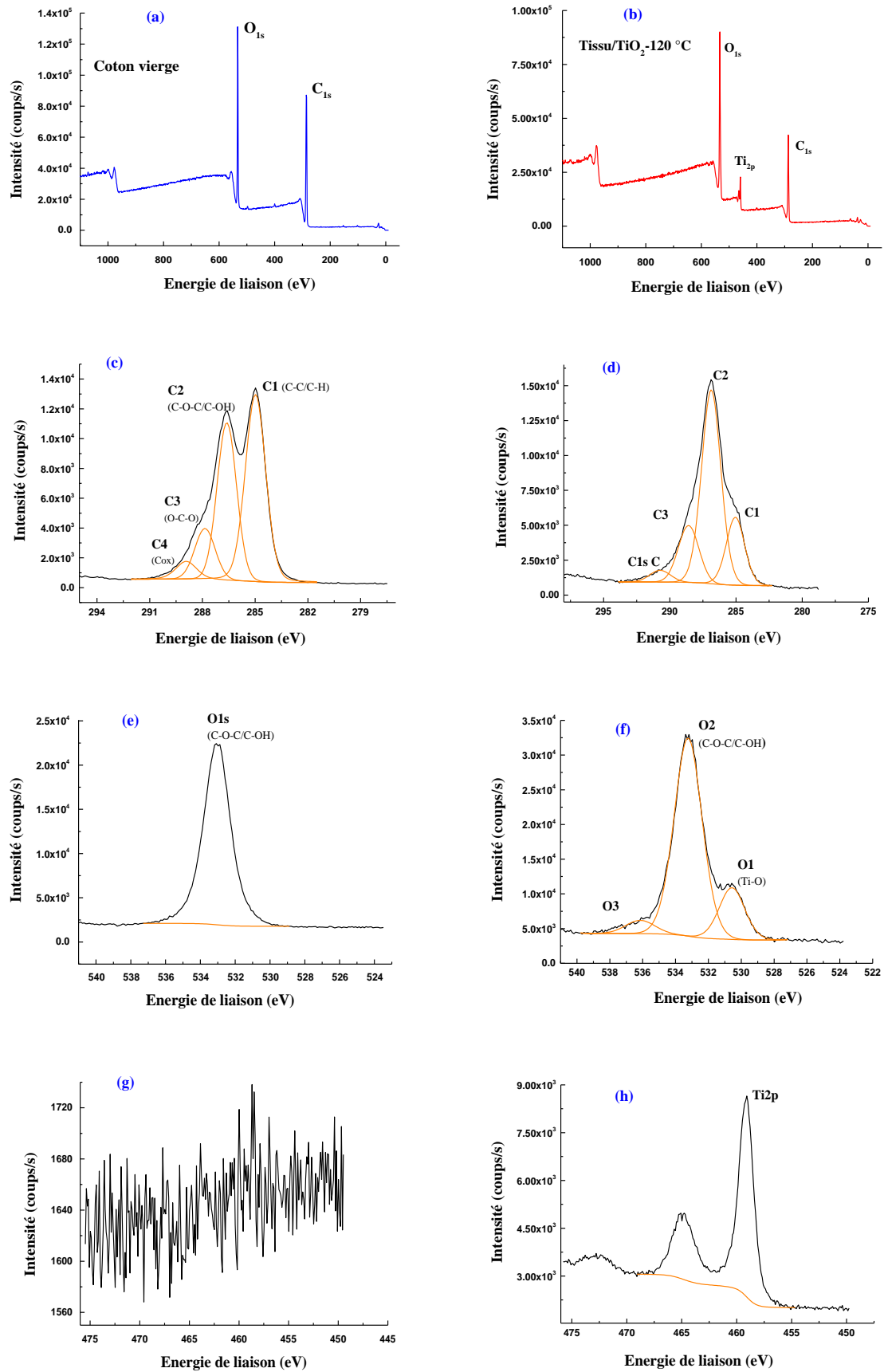


Figure II. 9. Spectres SPX du tissu en coton vierge (a, c, e et g) et tissu/TiO₂-120 °C (b, d, f et h).

La raie du carbone présentée à la [figure II. 9\(c et d\)](#) est reconstruite avec 4 composantes centrées à 285 (notée C1) ; ~286,6 (notée C2) ; ~288,3 (notée C3) et ~289,5 eV (notée C4). Les trois dernières composantes ont des positions qui fluctuent légèrement d'un matériau à un autre, ce qui reflète également la complexité de la reconstruction des signaux avec le logiciel Advantage. Ces composantes sont attribuées, respectivement, aux liaisons C-C/C-H provenant de la contamination hydrocarbonée, les liaisons C-O, O-C-O qui est le groupe hémiacétal caractéristique de la liaison glycosidique dans la cellulose, et enfin un pic d'oxydation sous forme ester ou éventuellement carbonate adsorbé. Étant donné qu'un motif de cellulose ne comporte qu'un seul atome de carbone hémiacétalique (liaison glycosidique), nous choisirons donc cet atome comme élément marqueur de la cellulose dans tout ce qui suivra [350,351].

En ce qui concerne l'oxygène, la raie O1s du coton vierge ([Figure II. 9\(e\)](#)) est symétrique et centrée à 533 eV (position caractéristique des liaisons C-O dans un composé organique), alors que les tissus imprégnés de TiO₂ présentent tous une raie supplémentaire centrée à 530,5±0,2 eV caractéristique des oxydes métalliques [352], dans notre cas TiO₂ ([Figure II. 9\(f\)](#)). On peut noter dans la [figure II. 9\(f\)](#) l'existence d'une composante à très haute énergie de liaison, centrée à 536 eV ; elle pourrait être attribuée à de l'eau adsorbée.

Nous avons effectué la même analyse SPX pour le tissu/TiO₂-(50, 110 et 140 °C). Le [Tableau II. 2](#) indique la composition chimique des tissus en coton avant et après immobilisation des NPs de TiO₂. Le tissu en coton utilisé est contaminé même s'il s'agit d'un échantillon stérile. En effet, la contamination hydrocarbonée contribue à 33,2% à la composition apparente (sans tenir compte de l'hydrogène). Toutefois, le traitement qui permet de déposer TiO₂ diminue cette contribution de manière substantielle.

Tableau II. 2. Composition chimique (% atomique) de surface des matériaux vierge et imprégnés de TiO₂.

Échantillons	C1 (C-C/C-H)	C2 (C-O-C/C-OH)	C3 (O-C-O)	C4 (Cox)	O1 (TiO ₂)	O2 (org)	Ti
Tissu vierge	33,20	25,90	8,86	3,51	-	28,60	-
Tissu/TiO ₂ -50 °C	11,23	29,75	12,74	2,52	3,72	38,11	1,92
Tissu/TiO ₂ -110 °C	14,64	30,16	10,06	2,13	7,56	33,10	2,45
Tissu/TiO ₂ -120 °C	11,01	32,89	10,20	2,10	7,42	12,30	3,14
Tissu/TiO ₂ -140 °C	18,75	25,34	9,54	3,11	6,24	34,10	3,01

En ce qui concerne le pourcentage atomique du titane, on peut noter qu'il fluctue fortement et que le traitement hydrothermal est le seul responsable de cette forte variation. Ce

pourcentage atomique de Ti est plus élevé pour l'échantillon de tissu en coton traité à une température de reflux de 120 °C.

Afin d'étudier l'effet du test d'adhérence (vibrations des ultrasons) sur le tissu/TiO₂ ainsi que l'effet de l'insolation sur la stabilité de l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO₂, nous avons utilisé 4 échantillons de 30 mg de tissu/TiO₂-120 °C pour le post-traitement aux ultrasons pendant 5, 15 et 30 min ; et le 4ème échantillon a été placé dans le réacteur UV pour une insolation de 4h30, sachant qu'une heure d'exposition à la lumière du photoréacteur UVACUBE400 (figure II. 10) est l'équivalent d'exposition 9 jours et 2 heures sous la lumière du soleil.



Figure II. 10. Chambre d'irradiation UV (UVACUBE 400) utilisée pour étudier l'activité photocatalytique des échantillons.

Ces échantillons ont ensuite été analysés par SPX. Nous avons comparé le rapport Ti/C3 (Figure II. 11), car Ti est l'élément marqueur de l'oxyde de titane et C3 est l'élément marqueur de la cellulose. Le pourcentage atomique de Ti augmente pour le tissu/TiO₂-120 °C en fonction du temps passé sous les vibrations des ultrasons (de gauche à droite de la figure II. 11). Cela peut être dû au fait que la sonication rend la distribution des NPs de TiO₂ homogène à la surface des fibres de coton, ce qui permet à la SPX de voir une longue couche de TiO₂ moins épaisse comparée à celle de l'échantillon non traité aux ultrasons. Le rapport Ti/C3 pour l'échantillon insolé pendant 4 heures 30 minutes, contient encore un pourcentage important de Ti, ce qui montre que nous avons toujours de l'oxyde de titane sur notre échantillon malgré cette longue durée à l'intérieur de ce puissant réacteur à UV, c'est-à-dire que la forte insolation n'a aucun effet sur la liaison TiO₂-cellulose.

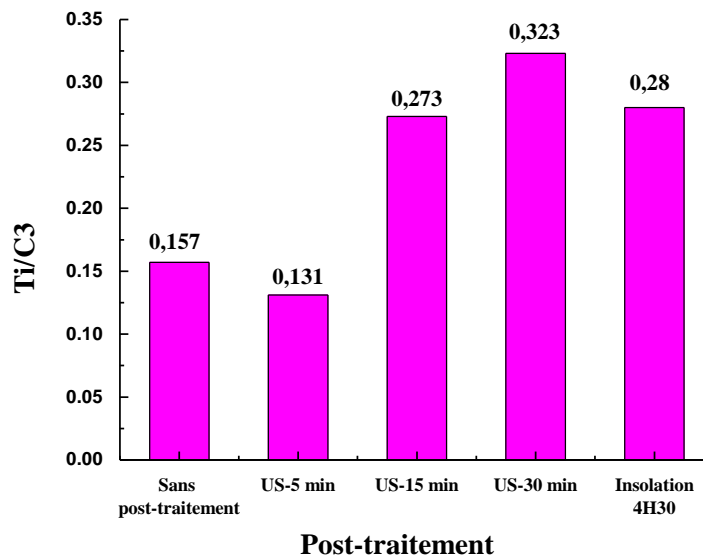


Figure II. 11. Rapports atomiques (Ti/C3) en fonction du post-traitement (ultrasons et insolation) subi par le tissu/TiO₂-120°C.

2.3 Photoactivité des tissus en coton/TiO₂ sur la photodégradation de la Rh6G

Les tests d'irradiation ont été effectués à l'aide d'un photoréacteur UVACUBE400 (Figure II. 10), produisant une lumière solaire simulée ; ce dispositif a été utilisé pour tester l'activité photocatalytique des échantillons de tissus en coton/TiO₂ en regardant si les NPs de TiO₂ ne perdent pas l'effet photocatalytique après une longue insolation au photoréacteur. Toutes les mesures ont été effectuées avec 30 mg (par étape) de tissu/TiO₂ dans 6 ml d'une solution de Rh6G (5 mg/L) stockée dans l'obscurité pendant 45 min pour atteindre l'équilibre d'adsorption. L'absorbance de la solution de Rh6G a été contrôlée en utilisant un spectrophotomètre UV-visible Varian Cary 50 Bio contrôlé par le logiciel CaryWinUV.

2.3.1 Stabilité du colorant et temps de la photodégradation

Avant tout test photocatalytique, une solution aqueuse du colorant modèle rhodamine 6G (Rh6G) d'une concentration de 5 mg/L a été exposée à la lumière solaire simulée durant 2 heures en absence du tissu pour voir si ce colorant est stable et qu'il ne se dégrade pas tout seul pour ne pas fausser les résultats. Cette étape a été suivie par spectroscopie UV-vis. De manière similaire, nous avons enregistré les spectres UV-vis des solutions de Rh6G exposées au réacteur UV en présence du tissu/TiO₂-120 °C pour vérifier la dégradation du colorant avant et après contact avec le textile photocatalytique.

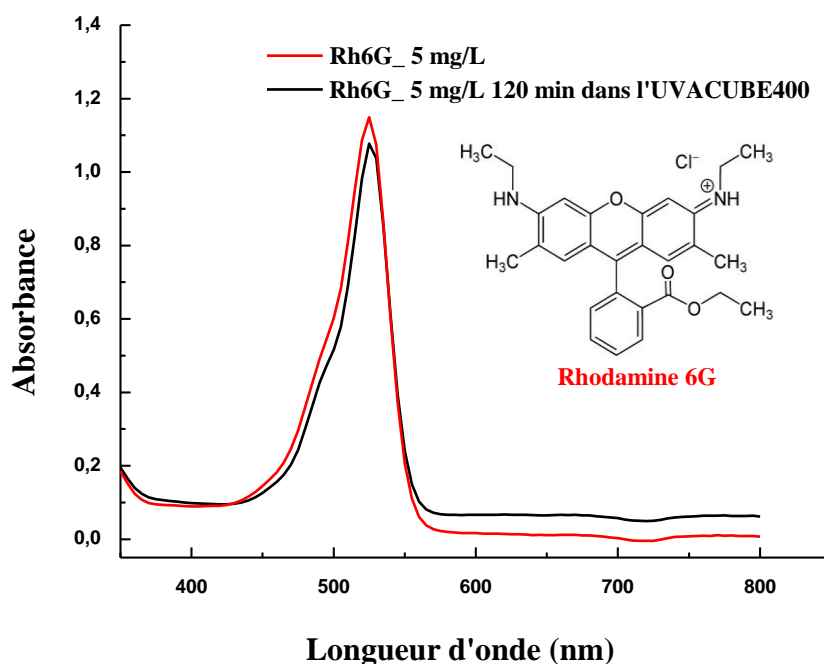


Figure II. 12. Spectres d'absorption UV-vis de la Rh6G sans tissu, avant et après irradiation UV dans l'UVACUBE400.

Les spectres UV-vis enregistrés de ce test ainsi que la formule chimique du colorant Rh6G sont représentés dans la [Figure II. 12](#). Il convient de noter que la solution aqueuse de Rh6G donne un pic à 525 nm et qu'après contact avec la lumière solaire simulée l'absorbance reste la même, c'est-à-dire que la Rh6G ne s'est pas dégradée sous irradiation au photoréacteur UV malgré 2 heures d'insolation.

Dans le but d'optimiser le temps d'exposition du mélange colorant/textile à la lumière. Nous avons effectué plusieurs tests à différents intervalles de temps (20, 40, 60 et 120 min) en considérant que le temps de départ est $t_0=45$ min (temps de contact entre le textile catalytique et la solution aqueuse dans l'obscurité). La [figure II. 13](#) représente les différents spectres UV-vis enregistrés. Ces résultats montrent une diminution progressive de l'intensité maximale de la solution initiale de la Rh6G en présence du tissu/TiO₂-120 °C à partir du début de l'exposition à la lumière solaire simulée jusqu'à deux heures d'exposition.

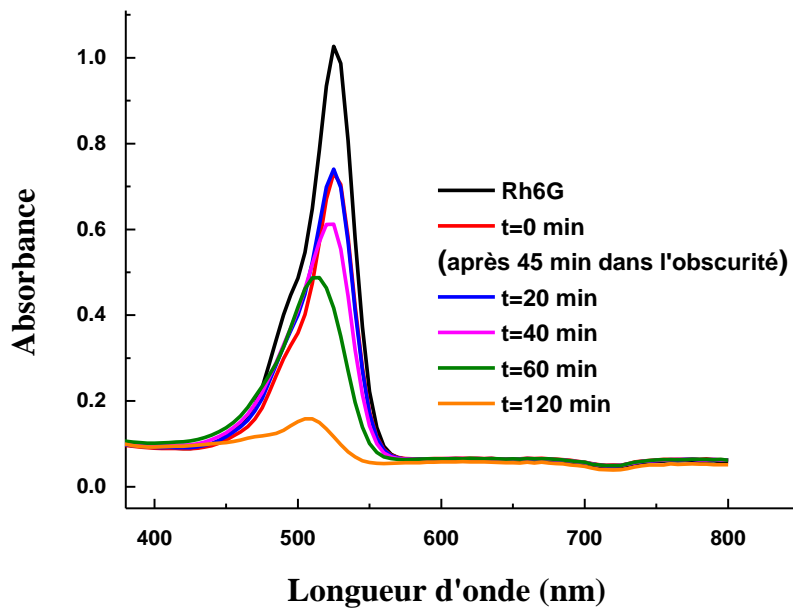


Figure II. 13. Spectres d'absorption UV-vis de la Rh6G avec et sans tissu/TiO₂-120 °C à différents intervalles de temps sous irradiation UV.

Après 120 min d'exposition du colorant Rh6G à la lumière, la solution aqueuse devient incolore grâce à l'activité du textile photocatalytique. Cela prouve encore l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO₂ immobilisées sur les fibres de coton. L'activité photocatalytique peut diminuer après plusieurs utilisations de TiO₂. Cela peut être corrélé à la présence de sous-produits d'agrégation à la surface du photocatalyseur [353]. D'une part, la Rh6G est stable après une longue exposition à la lumière solaire simulée, et le textile photocatalytique est actif et induit la disparation de la couleur de la Rh6G, d'autre part.

2.3.2 Double effet hydrothermal et post-sonication

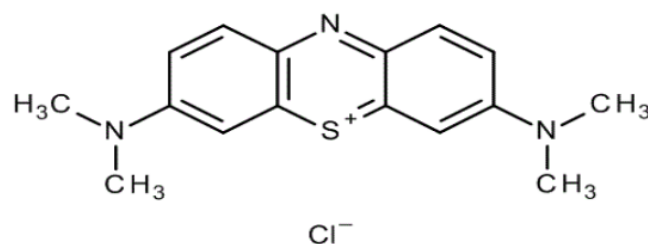
Les nanocomposites hybrides de tissu/TiO₂ ont été préparés à différentes températures de reflux (50, 110, 120 et 140 °C), puis introduits dans une solution aqueuse de la Rh6G avant exposition à la lumière solaire simulée. Après une irradiation à la lumière du soleil pendant 2 heures, tous les flacons sont devenus incolores, ce qui indique l'activité photocatalytique effective des NPs de TiO₂ immobilisées sur les tissus en coton. La forte diminution de l'absorbance après exposition des mélanges colorant/textile à la lumière sur la [figure II. 14\(a\)](#) affirme le succès de la dégradation photocatalytique de la Rh6G en présence des tissus catalytiques après une irradiation au photoréacteur de 2 heures. De plus, le traitement hydrothermal effectué à différentes températures subies par le tissu/TiO₂ influence le pouvoir catalytique des NPs de TiO₂. Il est noté que la température optimale pour la photodégradation

de la Rh6G est de 120 °C (Figure II. 14(a)). À température plus élevée ; à savoir 140 °C, nous avons une valeur d'absorbance plus importante que celle obtenue pour le tissu préparé à 120 °C, indiquant une diminution de l'activité photocatalytique à des températures supérieures à 120 °C, comme indiqué précédemment [300].

Une approche par ultrasons (US) a été tentée avec le tissu/TiO₂ pour tester l'adhérence des NPs de TiO₂ sur les fibres de coton. Trois flacons ; contenant chacun 30 mg de tissu/TiO₂ ont été ultrasoniqués pendant 5, 15 et 30 min. Ensuite, les échantillons ont été lavés 3 fois avec de l'eau distillée. Nous avons plongé chaque échantillon dans 6 ml de la Rh6G pour les exposer à la lumière de soleil simulée pendant 2 heures. L'effet de la post-sonication est illustré dans la Figure II. 14(a) (barres rouges).

Comme on peut le constater, il existe une diminution importante de l'absorbance par rapport aux échantillons non ultrasoniqués. Cela signifie que malgré l'élimination partielle des nanoparticules de TiO₂, les tissus conservent une forte activité photocatalytique. De manière surprenante, la diminution de l'absorbance est systématiquement plus faible pour les tissus post-soniqués, à l'exception des tissus préparés à 140 °C. La différence est significative (très faibles barres d'erreur pour être représentées), ce qui témoigne du véritable effet des ultrasons sur le tissu.

Pour confirmer que les vibrations des ultrasons augmentent l'effet photocatalytique des nanoparticules de TiO₂, nous avons répété une expérience similaire avec un tissu/TiO₂-120 °C mais cette fois-ci la photodégradation a été faite sur un autre colorant BM. Trois échantillons de ce tissu ont été post-soniqués pendant 5, 15 et 30 min, puis utilisés pour catalyser la dégradation du BM (Figure II. 14(b)). Il est clair que le tissu agit comme un véritable photocatalyseur après la sonication puisque l'absorbance maximale du BM diminue de 60% par rapport à la solution du BM pure (4 mg/L) après une courte période de sonication (5 minutes). En revanche, après une sonication de 30 minutes on arrive à atteindre 90% de dégradation du BM.



Structure moléculaire de bleu de méthylène

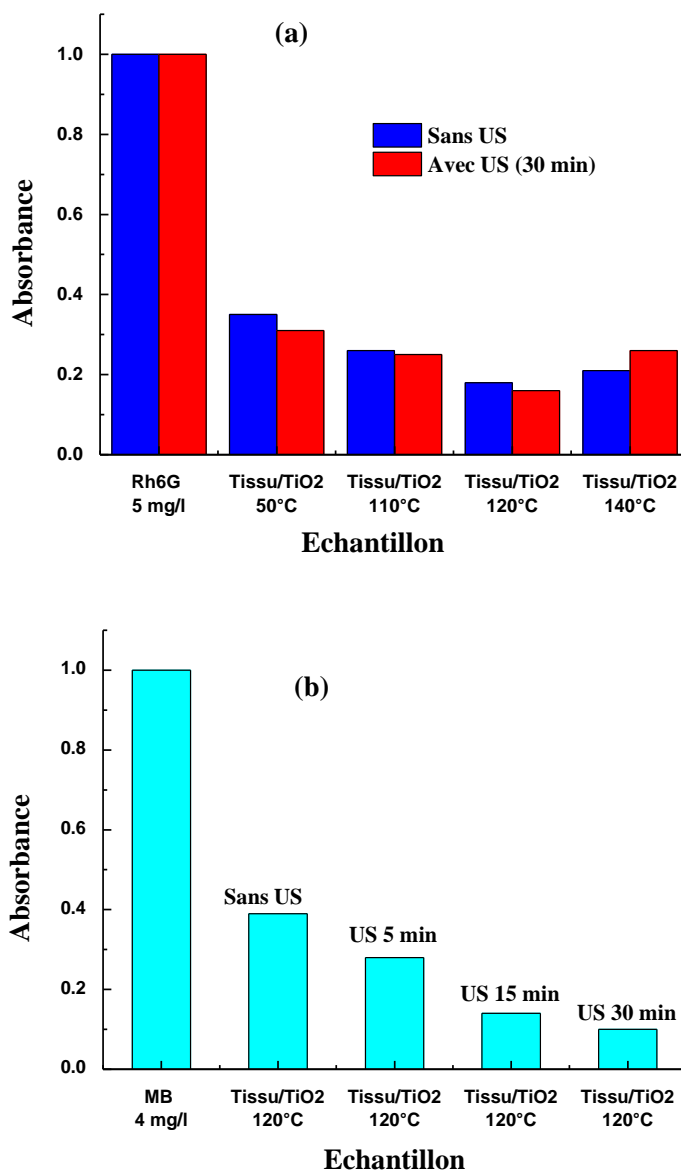


Figure II. 14. (a) Spectres d'absorption UV-vis de la Rh6G après photodégradation en présence de tissu/TiO₂ (50, 110, 120 et 140 °C) avec et sans USs ; (b) Spectre de photodégradation du bleu de méthylène (BM) avec tissu/TiO₂-120 °C, avec et sans sonication ; Structure moléculaire de BM.

Les résultats présentés à la [figure II. 14](#) démontrent l'amélioration importante des performances photocatalytiques des tissus/TiO₂. Ce résultat inattendu explique la morphologie affichée dans les clichés MEB et montre qu'après la sonication, la surface du tissu en coton devient homogène. Probablement, avec une bonne distribution des NPs de TiO₂ sur le coton avec l'ultrason, on obtient une plus grande surface spécifique.

2.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

L'adhérence entre les fibres de coton et les NPs de TiO₂ après sonication a été aussi étudiée par IR-TF. Ainsi, les tissus/TiO₂ ont été lavés 3 fois avec de l'eau distillée et séchés

pour les analyser par spectroscopie IR-TF, en utilisant un spectromètre IR Bruker Tensor 27 dans la gamme de 400 à 4000 cm⁻¹ comme région spectrale.

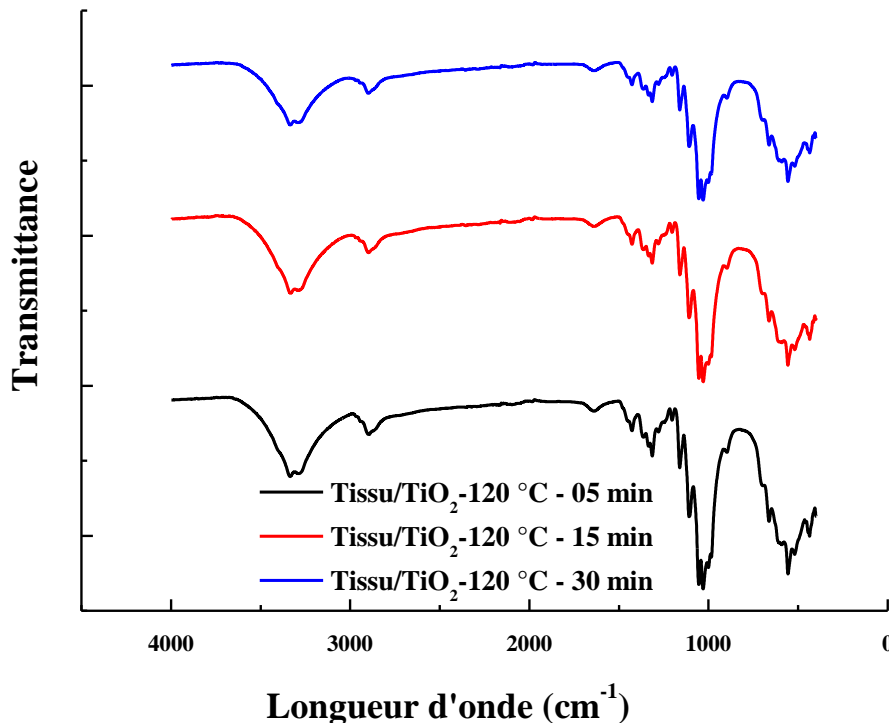


Figure II. 15. Spectres IR-TF des tissus/TiO₂-120 °C ultrasoniqués pendant 5, 15 et 30 minutes.

La [figure II. 15](#) illustre les spectres IR du tissu/TiO₂, ce résultat ne montre aucune modification des nombres d'ondes des pics caractéristiques des trois échantillons analysés après une sonication de 5, 15 et 30 minutes. Les chaînes cellulosiques sont caractérisées par une large bande d'élongation O-H située à 3320 cm⁻¹, C-H centrée à 2886 cm⁻¹ avec une flexion correspondante de C-H à 1430 cm⁻¹, -O-H en flexion à 1630 et vibration d'étirement à 1418 cm⁻¹. De plus, le pic à 1031 cm⁻¹ fait référence à des élongations symétrique et asymétrique des liaisons C-O-C. Un autre pic apparaît à 690 cm⁻¹ est attribué à la liaison Ti-O-O et explique la présence de TiO₂ après la sonication. Ce résultat IR montre que malgré ce fort test de sonication, nous avons toujours le pic caractéristique des NPs de TiO₂.

2.3.4 Spectroscopie de Réflectance Diffuse (SRD)

Les spectres d'absorption de la réflectance diffuse à l'état fondamental (SRD) ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre OLIS 14 avec une fixation de réflectance diffuse. Plus de détails sur les mesures et les paramètres de l'appareil sont donnés ailleurs [354,355].

Les spectres de réflectance diffuse à l'état fondamental du tissu en coton/TiO₂ avant et après vibration des ultrasons sont présentés à la [figure II. 16](#). La bande d'absorption UV à environ 310 nm correspond à TiO₂, cela a été déjà étudié et rapporté au précédent travail [300]. Cette bande d'absorption prouve l'existence des NPs de TiO₂ sur les fibres de coton.

La présence du même pic à environ 310 nm après traitement aux ultrasons montre que la sonication ne détache pas les NPs de TiO₂ du substrat en coton, c'est-à-dire que la liaison est forte entre les NPs de TiO₂ et fibres du tissu.

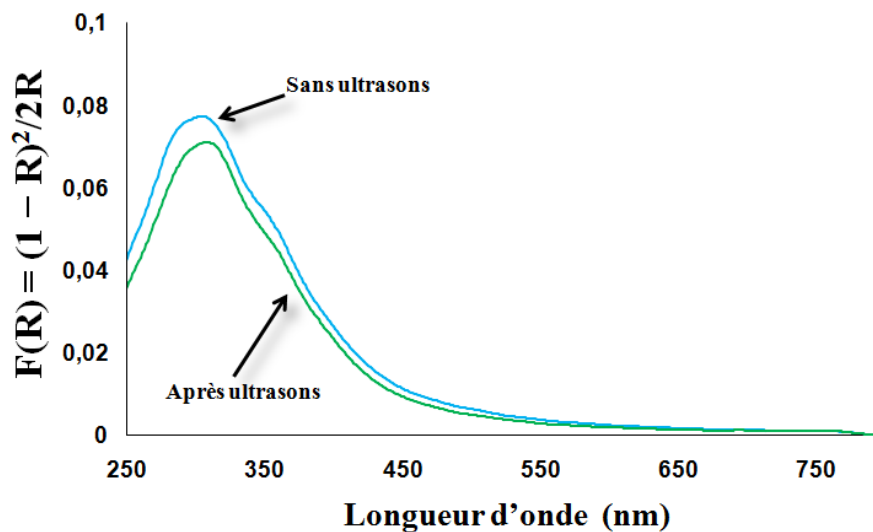


Figure II. 16. Spectre de réflectance diffuse de l'état fondamental (SRD) du tissu/TiO₂, avec et sans traitement aux ultrasons.

2.3.5 Luminescence Induite par Laser (LIL)

La configuration de la luminescence induite par laser (LIL) a été décrite dans la littérature [355]. Des spectres d'émission résolus en temps ont été réalisés dans la gamme des nanosecondes à la seconde avec un laser N2 (longueur d'onde d'excitation=337 nm, modèle PTI 2000, largeur à mi-hauteur (LMH) environ 600 picosecondes (ps), environ 1 mJ (par impulsion)). Les spectres d'émission ont été obtenus à 77 K, du fait qu'à la température ambiante, l'intensité de luminescence est négligeable pour la forme anatase du TiO₂. Les spectres de luminescence induite par laser pour les échantillons de tissu en coton/TiO₂ sont illustrés dans la [Figure II. 17](#).

La courbe initiale a été obtenue après une impulsion laser, et les courbes suivantes ont été obtenues par pas de 1000 ns. Le temps de mesure (G) était de 10 ms. L'émission maximale de TiO₂ immobilisé sur le textile non ultrasoniqué a été obtenue avec un maximum à environ

533 nm (Figure II. 17(a)) et une intensité de luminescence d'environ 150.000 (unité arbitraire). Ces spectres reflètent une émission simultanée de coton et de TiO₂ avec une contribution plus importante de ce dernier.

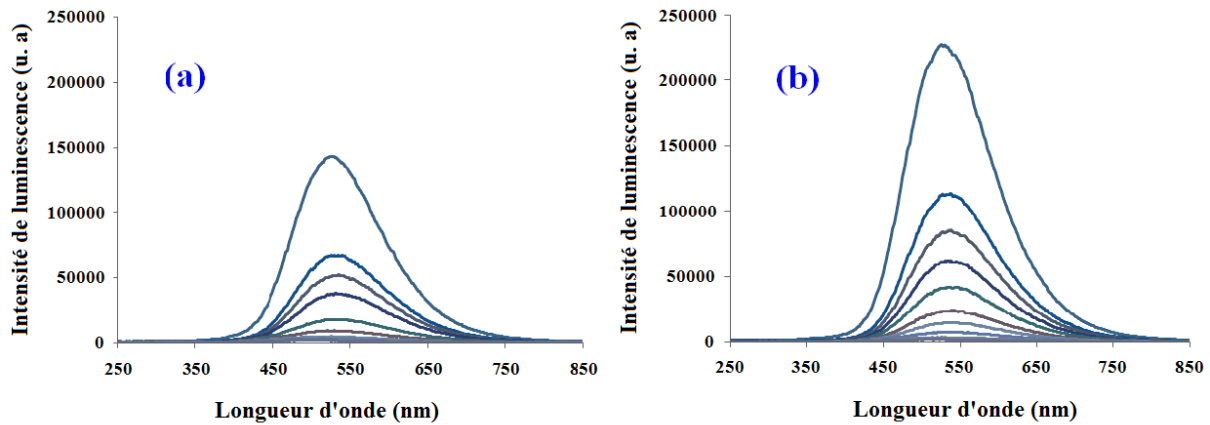


Figure II. 17. Spectres de luminescence induite par laser (LIL), obtenus à 77 K, du tissu/TiO₂. (a) avant la sonication et (b) après traitement aux ultrasons.

Après le traitement aux ultrasons le tissu/TiO₂-120 °C, l'intensité de luminescence augmente jusqu'à environ 230.000 (unité arb.) (Figure II. 17(b)). Cette grande différence entre les deux spectres peut être due à l'effet des ultrasons sur la distribution et les défauts dans l'organisation des NPs de TiO₂ immobilisées sur le tissu. Le tissu/TiO₂-120 °C ultrasoniqué présente donc une décroissance avec un pic à 535 nm, indiquant une émission plus élevée, chevauchant la luminescence de la cellulose. Toutes ces données montrent clairement que le traitement aux ultrasons ne détache pas les NPs de TiO₂.

Conclusion

Les tissus en coton décorés avec des nanoparticules de TiO₂ ont subi un traitement hydrothermal à une température allant de 50 °C à 140 °C. La présence de TiO₂ sur les échantillons a été vérifiée par plusieurs techniques de caractérisation et l'activité photocatalytique a été optimisée pour un traitement hydrothermal à 120 °C, cela a été jugé par les résultats obtenus avec un colorant modèle, la rhodamine 6G (Rh6G). Dans notre étude sur la solidité de NPs de TiO₂, nous avons soumis les échantillons aux ultrasons pour vérifier leur capacité à rester attachés à la surface. De manière fortuite, nous avons découvert que la sonication renforçait l'effet photocatalytique malgré l'élimination partielle de quelques nanoparticules de TiO₂. L'étude a été répétée avec le bleu de méthylène (BM) et un effet similaire a été observé, car la dégradation photocatalysée du BM entraînait une perte de coloration de 90% en présence du tissu/TiO₂-120 °C ultrasoniqué pendant 30 minutes. Comparée au tissu non traité aux ultrasons, la dégradation photocatalysée à l'aide d'un tissu catalytique traité aux ultrasons est 4 fois meilleure, car le tissu non traité aux ultrasons dégrade par exemple le BM mais laisse 40% du colorant dans la solution.

Ce travail montre de manière concluante que des tissus photocatalytiques sont capables de dégrader des polluants organiques complexes et que la sonication augmente l'activité photocatalytique du TiO₂. Le processus pourrait être étendu à d'autres types de nanocatalyseurs tels que les oxydes mixtes ou le TiO₂ décoré avec un métal noble. Le processus est simple et pourrait être généralisé pour des tests pilotes.

**Chapitre III : Polypyrrole à
empreintes ioniques/moléculaires
pour la détection des ions mercure
(Hg²⁺) et de glyphosate**

Fiche synoptique du Chapitre III

Contexte et objectifs

Ce dernier chapitre est consacré à la détection de métaux lourds et polluants organiques tel que les pesticides en utilisant l'impression moléculaire et l'impression ionique. Ces polluants seront traités à travers des MIPs et IIPs. L'ensemble des résultats obtenus présentés dans ce chapitre sur la détection du mercure et le glyphosate ont fait l'objet des publications suivantes :

- (1) <https://doi.org/10.3390/app10197010>;
- (2) <https://doi.org/10.3390/proceedings2131004> et
- (3) <https://doi.org/10.3390/proceedings1040483>.

Méthode

Pour détecter les ions mercure, nous avons préparé un polymère à empreinte de Hg^{2+} sur des électrodes d'or modifiées par les sels de diazonium et greffées avec des nanobâtonnets de ZnO. L'électropolymérisation a été faite par chronoampérométrie en présence du pyrrole (monomère), la L-cystéine (agent chélateur) et les ions Hg^{2+} (ion cible). Les mêmes étapes ont été suivies pour préparer un polypyrrole à empreinte de glyphosate en absence de la L-cystéine sur des films d'ITO flexible.

Résultats

Loin de la méthode classique utilisée par de nombreux chercheurs pour former des MIPs ou des IIPs, nous avons combiné le pouvoir des sels de diazonium et les nanobâtonnets de ZnO pour avoir une très grande surface spécifique. Ces deux étapes ont permis d'atteindre une très faible limite de détection pour les ions Hg^{2+} et le glyphosate. Les capteurs électrochimiques formés ont été caractérisés par plusieurs techniques de caractérisation telles que la SPX, MFA et d'autres techniques électrochimiques.

Importance

Les électrodes ZnO-MIPs/ZnO-IIPs ainsi développées sont jugées spécifiques par rapports aux MIPs/IIPs préparés sans diazonium et sans ZnO et sélectives à l'ion ou la molécule cible ce qui montre que ces deux étapes (diazonium et croissance de nanobâtonnets de ZnO) sont importantes pour améliorer les performances du capteur.

Retombées

Cette stratégie d'impression testée pour les ions Hg^{2+} et le glyphosate pourra être utilisée pour de nombreux ions lourds et d'autres polluants organiques.

Introduction

On s'intéresse dans cette dernière partie de la thèse à expliquer la méthode et les différentes étapes suivies pour mettre au point un capteur électrochimique simple en utilisant la technologie d'impression ionique, sélectif et efficace pour la détection électrochimique des ions Hg^{2+} . Il s'agit d'un polymère à empreintes de mercure préparé sur une électrode d'or. Nous avons combiné le rôle important de la modification de surface par les sels de diazonium avec la nanostructuration de la surface par des nanobâtonnets de ZnO afin d'augmenter la surface spécifique et ainsi d'améliorer les performances du capteur.

Le capteur électrochimique préparé a été caractérisé par plusieurs techniques de caractérisation, les tests de détection ont montré que la limite de détection (LOD) était de l'ordre de 1 pM, la valeur la plus basse jamais rapportée dans la littérature pour la détection du mercure. La sélectivité pour le Hg^{2+} a été évaluée avec des ions cadmium, plomb et cuivre. Au-ZnO-IIP s'est révélé hautement sélectif envers le Hg^{2+} et sensible. Cette stratégie de conception de capteurs pourrait ouvrir de nouveaux horizons dans la surveillance des ions de métaux lourds toxiques dans l'eau. La même procédure a été utilisée pour la détection du glyphosate, en changeant le Hg^{2+} (ion cible) par le glyphosate durant l'étape de l'électropolymérisation.

1 Pollution du mercure

Le mercure (Hg) est l'un des métaux lourds les plus toxiques que l'on trouve couramment dans tous les compartiments de l'environnement mondial : atmosphère, lithosphère, hydrosphère, cryosphère et biosphère. Le Hg émis dans l'environnement peut être transporté dans l'atmosphère sur de longues distances en raison de son existence en tant que gaz dans des conditions naturelles, et il attire donc beaucoup l'attention en tant que polluant mondial [356].

Trois états d'oxydation du Hg (0, I et II) existent dans l'environnement [357]. Les espèces de Hg les plus courantes, et que l'on rencontre dans pratiquement tous les milieux environnementaux à l'exception de l'air, sont le HgCl_2 , le $\text{Hg}(\text{OH})_2$, le HgS et le composé organomercurique méthylmercure (CH_3Hg^+), avec d'autres organomercuriels (c'est-à-dire : le diméthylmercure et le phénylmercure) existant en petites fractions [356].

1.1 Sources du mercure

Le mercure, qui provient des sources naturelles et anthropiques de notre environnement, circule continuellement dans le milieu marin de l'estuaire [358,359]. Le cycle du mercure dans

l'environnement marin implique différentes formes et espèces de mercure résultant de réactions à la fois chimiques et biologiques dans des micro-environnements aérobies et anoxiques. La majeure partie du mercure est normalement présente sous forme de Hg^{2+} dans les premiers stades de dépôt, mais au fil du temps, il est probablement converti par des réactions chimiques inorganiques en cinabre plus insoluble (HgS) [359].

1.1.1 Sources naturelles

Le mercure se produit naturellement dans l'environnement et a donc une concentration de fond indépendante des rejets de l'homme [360]. Le mercure peut se produire naturellement dans une variété d'états de valence et de conjugaisons, tels que Hg^0 (mercure élémentaire), Hg^{2+} (dissous dans l'eau de pluie, ou sous forme de cinabre, HgS), et sous une forme organométallique comme le méthylmercure (CH_3Hg et $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$). De plus, par des réactions chimiques et biologiques naturelles, des changements de mercure se forment parmi ces espèces, devenant alternativement plus ou moins solubles dans l'eau, plus ou moins toxiques, et plus ou moins biologiquement disponibles [270,361].

- **Source volcanique :** le mercure est initialement libéré dans la biosphère par l'activité volcanique. Il est présent dans la croûte terrestre à une concentration de 0,5 ppm. Il forme généralement le sulfure (HgS) en raison de la prévalence des sulfures dans les gaz volcaniques. De cette façon, il se trouve naturellement dans les gisements comme le minerai de sulfure rouge, le cinabre. Il est exploité commercialement sous cette forme. Les sources volcaniques émettent un total mondial estimé à 60000 kg de mercure par an [359,360,362,363].
- **Feux de forêt :** la biomasse, en particulier les arbres et les broussailles, s'accumule et abrite une fraction substantielle du mercure de la biosphère. Lorsque les incendies de forêt chauffent ces combustibles à des températures bien supérieures au point d'ébullition du mercure (357 °C), le mercure peut être rejeté dans l'atmosphère sous forme de Hg^{2+} ou de Hg^0 décomposé. Le Hg^0 libéré pourra être oxydé dans l'atmosphère au fil du temps en Hg^{2+} qui est également très soluble dans l'eau et se dissout ainsi dans l'humidité de l'air lorsqu'il est libéré de cette façon. Les incendies de forêt et la pluie sont responsables du transport et du dépôt de mercure sur une grande partie de la surface du monde, quelle que soit sa source [364–367].
- **Océans :** le mercure est également présent dans l'eau de mer et est libéré naturellement par l'évaporation du mercure élémentaire de la surface de l'océan. Le mercure

élémentaire et ionique sont solubles dans l'eau, bien que le mercure élémentaire à un degré beaucoup plus faible. À mesure que le mercure élémentaire moins soluble s'évapore, la réaction d'équilibre est tirée vers plus de mercure élémentaire, qui libère alors plus de mercure élémentaire de la surface de l'océan [359,368,369].

1.1.2 Sources anthropiques

Le mercure est utilisé dans un large éventail de plus de 2000 industries manufacturières et produits [370,371]. Il s'agit notamment des baromètres, des thermomètres, des hydromètres, des pyromètres, des lampes à arc au mercure, des interrupteurs, des lampes fluorescentes, des chaudières au mercure, des sels de mercure, des miroirs, des catalyseurs pour l'oxydation des composés organiques, l'extraction de l'or et de l'argent des minerais, des redresseurs, des cathodes en électrolyse/électroanalyse, et dans la production de chlore et de papier caustique, piles, amalgames dentaires, comme réactif de laboratoire, lubrifiants, produits de calfeutrage et revêtements, dans les produits pharmaceutiques comme slimicide, dans les colorants, les produits de préservation du bois, la cire à plancher, le poli à meubles, les assouplissants et le chlore l'eau de Javel [372–374]. Toutes ces nombreuses utilisations diversifiées participent à l'augmentation du risque sanitaire dû au mercure, à l'échelle planétaire.

Les caractéristiques chimiques et physiques uniques du Hg en ont fait un composant favorable dans de nombreuses applications industrielles et agricoles. Par exemple, c'est le seul métal qui peut exister sous forme liquide et gazeuse à température ambiante et il a la capacité de former des alliages avec plusieurs autres métaux (par exemple l'or, l'argent, l'étain, le cuivre, etc.). Les rejets provenant de la combustion de combustibles fossiles (c'est-à-dire des chaudières à charbon et des incinérateurs) sont censés émettre plus de Hg dans l'atmosphère que toutes les autres sources ponctuelles combinées [375,376].

1.2 Exposition au mercure

Les trois voies d'exposition au mercure sont : l'inhalation, l'absorption et l'ingestion [359]. L'exposition au mercure peut se produire dans des environnements d'eau salée ou d'eau douce. L'exposition peut être due aux rejets directs de l'industrie et des ménages, aux rejets indirects via les systèmes de traitement des eaux usées, aux dépôts de mercure dans l'air, au ruissellement de surface du sol avec des dépôts de mercure et aux fuites d'eau du sol et des décharges contaminées au mercure [377]. Le mercure dans l'eau peut être une source d'exposition humaine mais la principale préoccupation est la biotransformation du mercure dans le milieu aquatique.

Dans ce processus, le mercure dans un environnement aquatique peut être converti sous forme organique en méthylmercure par certaines bactéries et processus chimiques abiotiques. Ce processus, appelé biométhylation, est influencé par des facteurs ambiants, notamment la température, le pH de l'eau environnante, le potentiel redox et les substances complexantes [378]. Le MeHg est généralement considéré comme la forme la plus toxique du Hg et est la forme dominante dans les poissons. Le pourcentage du MeHg dans les poissons serait compris entre 72 et 100% [379,380]. Puisque le MeHg se bioaccumule, le niveau de MeHg dans les poissons est principalement déterminé par son niveau trophique [381]. Il est également influencé par l'âge et la taille des poissons [382]. La concentration du MeHg est plus élevée chez le prédateur que chez ses proies, et l'accumulation de mercure augmente dans la chaîne alimentaire [383] et cette accumulation ne peut pas être éliminée par la cuisson [384].

1.3 Effets toxiques du mercure et ses implications pour la santé

Les effets de l'exposition au mercure (Hg) sur la santé représentent une menace importante pour les écosystèmes et le bien-être humain dans le monde [385], mais la compréhension des risques associés à cette exposition est compliquée par le devenir environnemental varié de cet élément et les influences globales de l'environnement, moteurs biologiques et socio-économiques. Sous ses différentes formes, le Hg provoque une immunotoxicité [386–390] et la néphrotoxicité [391], diminue la capacité neurologique et la fonction neurocomportementale [392–399], altère le fonctionnement de trois grands axes endocriniens [400,401], et altère la reproduction et altère la qualité de la progéniture [402–407]. Les nombreux effets néfastes du Hg sur la santé, associés aux diverses sources environnementales, à la propension au transport à longue distance, au cycle biogéochimique complexe et aux diverses voies d'exposition à travers les réseaux trophiques et des activités industrielles présentent des défis importants pour caractériser et gérer le risque d'exposition au Hg écologique et santé publique.

À la périphérie des méthodes d'analyses traditionnelles utilisées pour lutter contre les risques du mercure et pour détecter ses ions, se sont développées des méthodes qui ont bénéficié de l'essor des nanomatériaux et de la chimie des polymères et de leurs applications en électrochimie. Les recherches en la matière ont permis l'émergence de capteurs électrochimiques qui allient sensibilité, sélectivité, reproductibilité, réversibilité et une relative simplicité d'utilisation.

Dans l'objectif de détecter le mercure, nous nous sommes basés sur ces avantages de la chimie des polymères, nanomatériaux et de l'électrochimie pour une détection sélective des ions de mercure dans l'eau en utilisant les polymères à empreinte ionique (IIPs), ce qui était l'objectif des différents travaux de recherche présentés dans la partie suivante de ce chapitre.

2 Polypyrrole à empreintes ioniques dopé de nanobâtonnets d'oxyde de zinc pour la détection électrochimique des ions mercure (Hg^{2+})

Un IIP à base de polypyrrole a été préparé en présence de Hg^{2+} comme matrice et de L-cystéine comme agent chélatant déposé sur une électrode en or fonctionnalisée avec les sels de diazonium et nanostructurée avec des nanobâtonnets de ZnO afin d'avoir une rugosité très élevée pour l'élimination sélective des ions mercure dans un milieu échantillon (solution KCl). Les étapes de préparation de ce capteur sont illustrées dans la [Figure III. 1](#).

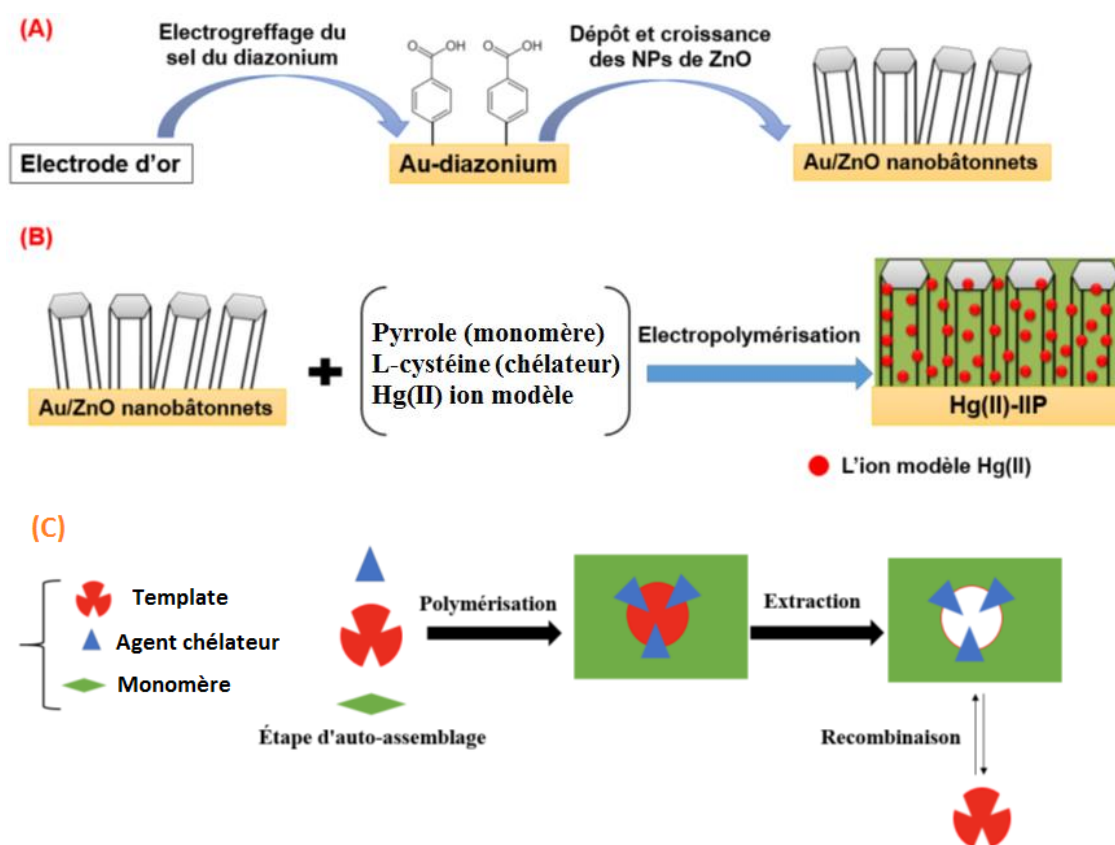


Figure III. 1. Représentation schématique de la procédure expérimentale. (A) : Conception de nanobâtonnets de ZnO ; (B) : électropolymérisation de polypyrrole en présence de Hg^{2+} et (C) : formation des empreintes ioniques au sein de la matrice de Ppy par extraction des ions Hg^{2+} .

Les différentes étapes suivies pour la formation des cavités ioniques sont illustrées dans la [figure III. 1\(C\)](#) [408]. L'élimination de l'ion cible par lavage, adapté à la nature de la liaison fonctionnelle monomère-ion cible, laisse des sites artificiels capables de recapter sélectivement l'ion cible.

À titre de comparaison, et pour montrer l'importance de la nanostructuration de surface par l'oxyde de zinc, un IIP sur une électrode en or nu (sans ZnO) a été préparé. Un polymère non imprimé a également été préparé dans les mêmes conditions de IIP mais en absence de Hg^{2+} . Le temps d'électropolymérisation, le temps d'extraction/incubation, le nombre de cycles d'électrodeposition du sel de diazonium, etc. ont été étudiés et optimisés. Les matériaux ont été caractérisés par différentes techniques afin de prendre en compte les structures morphologiques des nanocomposites et la composition élémentaire de la surface. Des expériences de voltamétrie à vagues carrées (ou square wave voltammetry, SWV) ont permis de déterminer les paramètres optimaux pour la réalisation de l'IIP, la gamme de réponse linéaire et la limite de détection du capteur Au-ZnO/IIP. La sélectivité et la compétitivité entre le mercure et d'autres ions ont été étudiées en examinant les réponses électrochimiques en présence de cuivre, de plomb et de cadmium.

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un potentiostat portable Bio-Logic (modèle PG581). Une cellule classique à trois électrodes a été utilisée. Une électrode au chlorure d'argent ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$, +0,222 V par rapport à ESH), une grille en platine et un substrat d'or étaient respectivement les électrodes de référence, de compteur et de travail (Figure III. 2).

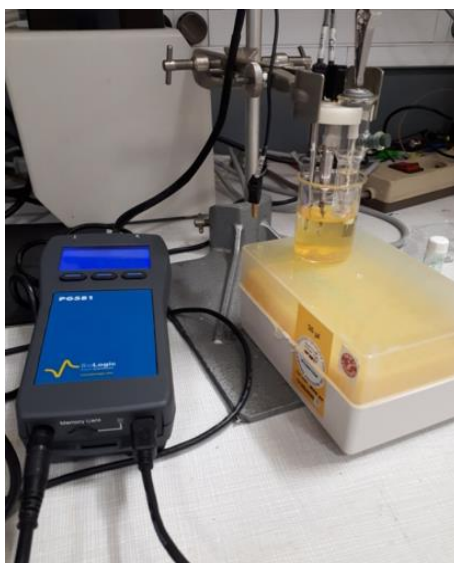


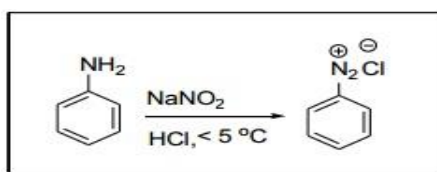
Figure III. 2. Potentiostat portable Bio-Logic (modèle PG581) et cellule classique utilisée à trois électrodes.

La caractérisation topographique a été réalisée par microscopie à force atomique (MFA, MFP-3 Asylum Research). L'analyse de surface a été effectuée par spectrométrie photoélectronique à rayons X (SPX) en utilisant un appareil K Alpha (Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, Royaume-Uni) équipé d'une source de rayons X monochromatique Al (1486,6 eV ; taille du spot=400 μm).

2.1 Préparation du polypyrrole à empreintes ioniques (Hg^{2+} -IIP)

2.1.1 Fonctionnalisation de surface par le sel de diazonium

Les sels de diazonium aromatiques ont été découverts en 1858 par Johann Peter Griess [409] (1828-1886) et leur usage en synthèse s'est rapidement élargie [410]. Ils sont communément préparés à partir de l'arylamine correspondante en présence d'une source de nitrite [411]. Lorsque la réaction est effectuée en milieu aqueux, le sel de diazonium est généralement préparé en employant le nitrite de sodium en milieu acide fort. Ce mécanisme de formation est détaillé dans la [Figure III. 3](#) [412].



Mécanisme de formation :

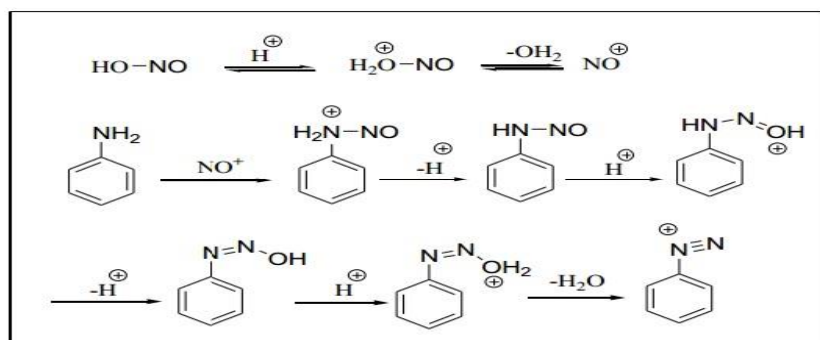


Figure III. 3. Mécanisme de la formation de sels de diazonium.

Nous avons opté pour la modification de surface par le sel de diazonium pour les substrats d'or utilisés. Cette modification vise à améliorer davantage la qualité de l'adhérence entre le nanocomposite élaboré et l'électrode d'or, ainsi que le contrôle de l'orientation des croissances des nano-bâtonnets en direction verticale sur le plan du substrat [413–415]. Les électrodes d'or ont été d'abord nettoyées et activées par une goutte d'une solution de piranha (98% H_2SO_4 /30% H_2O_2 2 : 1 V/V), pendant 20 min. La modification de surface des électrodes d'or nues a été réalisée par le tétrafluoroborate de 4-carboxybenzènediazonium ; ce sel a été synthétisé en utilisant de l'acide 4-aminobenzoïque [416] et a été caractérisé par IR-TF et RMN du carbone 13 (^{13}C). L'électroréduction du sel de diazonium sur les électrodes d'or a été réalisée par voltamétrie cyclique à une vitesse de balayage de 100 mV/s entre -1,0 et 0,0 V/Ag-AgCl/Cl⁻ en 20 cycles dans une solution d'acétonitrile contenant 1 mM de sel de diazonium et 0,1 M de tétrabutylammonium tétrafluoroborate ([Figure III. 4\(A\)](#)).

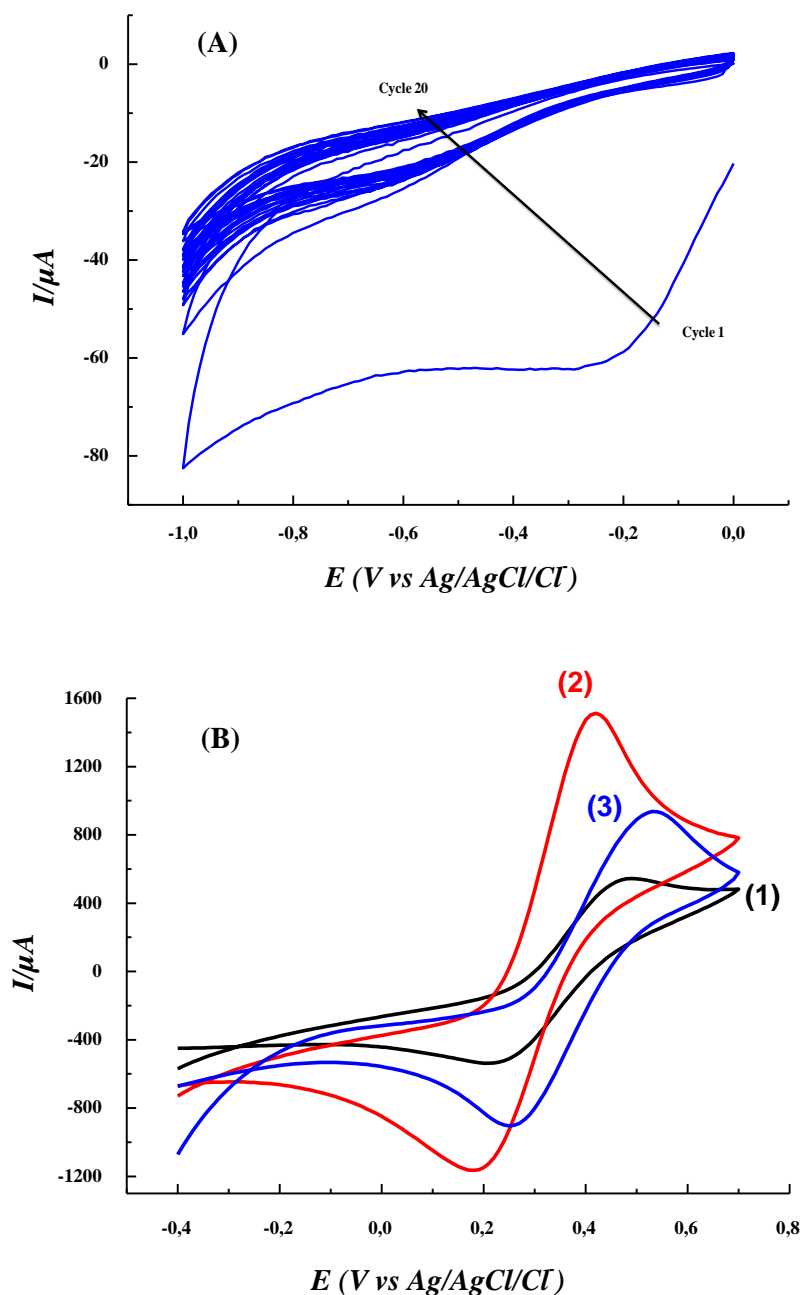


Figure III. 4. Voltamogrammes d'électrodeposition de sel de diazonium en 20 cycles. (A) Électroréduction ; (B) Test ferrocyanure dans une solution H_2O/KCl 0,1 M, contenant 0,01 M de $K_3[Fe(CN)_6]$ et 0,01 M de $K_4[Fe(CN)_6]$: (1) : électrode d'or nue ; (2) : électrode nettoyée et (3) : après électrodeposition du sel de diazonium. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

Cette modification a donné un courant de réduction pratiquement nul résultant d'un greffage des groupes aryles sur l'électrode d'or (formation de liaisons covalentes Au-diazonium). Le pic d'électroréduction est centré à -0,2 V (vs Ag/AgCl/Cl⁻). Les électrodes modifiées ont ensuite été rincées à l'eau ultrapure, à l'éthanol et séchées. Le nombre de cycles a été optimisé et contrôlé par le test au ferrocyanure.

Le greffage des groupes aryles sur l'électrode d'or a été suivie d'une voltamétrie cyclique en présence de 0,01 M de $K_3[Fe(CN)_6]$ et 0,01 M de $K_4[Fe(CN)_6]$. Les résultats présentés dans la [Figure III. 4\(B\)](#) indiquent que l'électrode a été passivée tout en conservant son caractère conducteur (**Courbe rouge**). Cette étape de fonctionnalisation de surface par le sel de diazonium permet d'avoir une bonne adhérence des nanoparticules de ZnO sur la surface de l'électrode de travail d'une part, et la croissance verticale des nanobâtonnets de ZnO d'autre part. Nous avons montré dans un travail antérieur que la croissance des nanobâtonnets de ZnO sur une surface non modifiée par les sels de diazonium donne une orientation des nanobâtonnets dans toutes les directions et de manière aléatoire [415]

2.1.2 Synthèse, dépôt et croissance verticale des nanobâtonnets de ZnO

Un processus en deux étapes a été suivi pour faire croître les nanobâtonnets de ZnO à partir des particules de ZnO à basse température [415,417,418]. La procédure de greffage de ZnO a été réalisée en trois étapes : (i) synthèse de nanoparticules de ZnO à partir de l'acétate de zinc $[Zn(CH_3COO)_2]$ et l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour les utiliser comme couche de germination sur un substrat d'au-diazonium, (ii) le dépôt de ces nanoparticules en surface, et (iii) la croissance verticale des nanobâtonnets de ZnO à partir des NPs déposées.

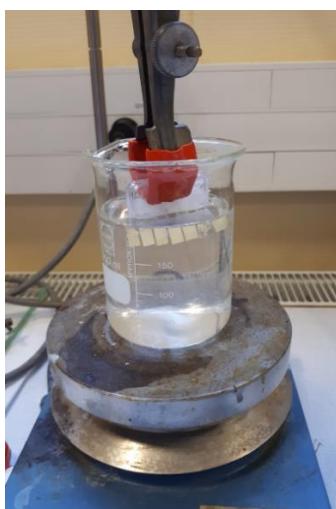
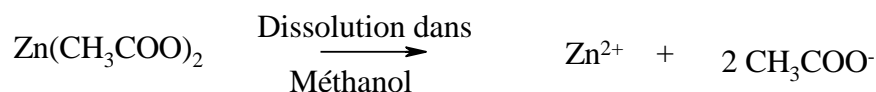


Figure III. 5. Étape de croissance des nanobâtonnets de ZnO par immersion des électrodes dans la solution de nitrate de zinc hexahydraté et de l'hexaméthylènetétramine (HMT).

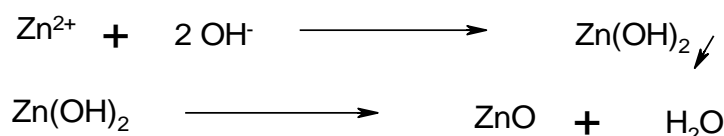
✓ i) Synthèse de nanoparticules

Dans le méthanol, 0,1 M d'acétate de zinc $[Zn(Ac)_2]$ et 0,03 M de NaOH ont été mélangés sous agitation constante et chauffage à 60 °C pendant une heure. Les différentes étapes de synthèse réalisées sont détaillées ci-dessous. La première étape correspond à une dissolution de $[Zn(Ac)_2]$ dans l'éthanol (C_2H_5OH).

La deuxième étape est une réaction chimique entre les espèces présentes en solution pour former la précipitation d'hydroxyde métallique. La dernière étape est relative au traitement thermique pour convertir les particules d'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc.



L'hydroxyde de sodium se dissout dans la solution pour donner Na^+ qui va se fixer sur l'acétate, le groupement OH^- va se précipiter avec le Zn^{2+} qui est dans la solution, avant d'obtenir le monoxyde de zinc qui a une couleur blanche.



✓ ii) Dépôt de nanoparticules de ZnO sur la surface d'Au-diazonium

Les nanoparticules synthétisées ont été ensuite déposées par spin-coating sur les électrodes d'or modifiées par le sel de diazonium. Les substrats ont été traités thermiquement après le dépôt pendant 1 heure à 125 °C pour avoir une bonne adhérence entre les NPs de ZnO et l'électrode d'Au-diazonium.

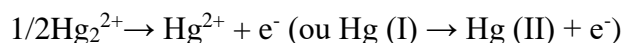
✓ iii) Croissance verticale des nanobâtonnets de ZnO

Les électrodes d'Au/diazonium/NPs de ZnO ont été immergés dans un bêcher contenant une solution 30 mM du nitrate de zinc hexahydraté $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ et 30 mM de l'hexaméthylènetétramine (HMT) dissouts dans l'eau distillée (Figure III. 5), le mélange a été maintenu à 95 °C pendant 5 heures sous agitation constante. Étant donné que les particules agissent comme site de nucléation, après les cinq heures de croissance, les échantillons ont été retirés de la solution, rincés à l'eau distillée et séchés dans un four réglé à 125 °C pendant 1 heure.

2.1.3 Préparation de l'IIP et NIP

✓ Électropolymérisation du pyrrole

Les voltamogrammes d'oxydation du mercure sur les électrodes d'or produisent deux pics ; le premier pic est attribué à la réaction d'oxydation du Hg^0 en $\text{Hg}(\text{I})$ (vraie forme : Hg_2^{2+}), tandis que le second pic est dû à la transformation de Hg_2^{2+} en Hg^{2+} [419–421].



Avant de préparer les films sur des électrodes d'or, nous avons d'abord caractérisé la signature du mercure avec une électrode de travail à disque d'or dans une solution contenant du mercure et du KCl 0,1 M. La réponse obtenue par SWV montre que l'oxydation du mercure sur l'or donne deux pics à 0,061 et 0,71 V (vs Ag/AgCl/Cl⁻) (Figure III. 6). La position des deux pics dépend du pH de la solution, de la nature de l'électrode de travail, de l'électrolyte et de la couche ou du film déposé sur l'or. Dans la suite, nous considérerons le pic le plus intense situé à 0,71 V (vs Ag/AgCl/Cl⁻) qui correspond à Hg²⁺. Ce pic dominant signifie que la majeure partie du mercure est convertie en Hg²⁺.

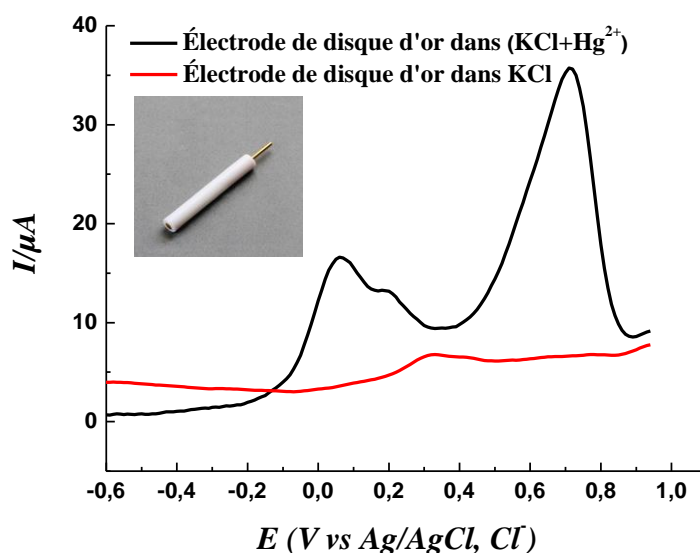


Figure III. 6. Pics caractéristiques d'oxydation du mercure sur électrode d'or dans une solution de H₂O/KCl 0,1 M. Conditions : impulsion : 0,01 V, saut de potentiel : 0,01 V, fréquence : 25 Hz, temps d'équilibrage : 2 sec.

Le ZnO-IIP et le ZnO-NIP ont été tous les deux préparés par chronoampérométrie (Figure III. 7(A)), puis comparés en utilisant la voltamétrie la technique SWV (Figure III. 7(B)).

Ces deux configurations ont été réalisées en deux étapes ; la première, une fine couche protectrice du Ppy a été déposée par chronoampérométrie en 2 secondes à un potentiel appliqué de 1,05 V (vs Ag/AgCl/Cl⁻) dans une solution de KCl contenant 10⁻² M de pyrrole purifié (monomère) et 10⁻⁴ M de L-cystéine (courbe noire, figure III. 7(A)). La deuxième étape en 8 secondes par chronoampérométrie en appliquant le même potentiel (1,05 V) dans une solution de KCl contenant 10⁻² M de pyrrole purifié, 10⁻⁴ M de L-cystéine et 10⁻³ M de Hg²⁺ (ion cible) (courbe rouge, figure IV. 7(A)). Le polymère non imprimé (Au-ZnO-NIP) a également été préparé dans les mêmes conditions en absence des ions mercure (Hg²⁺).

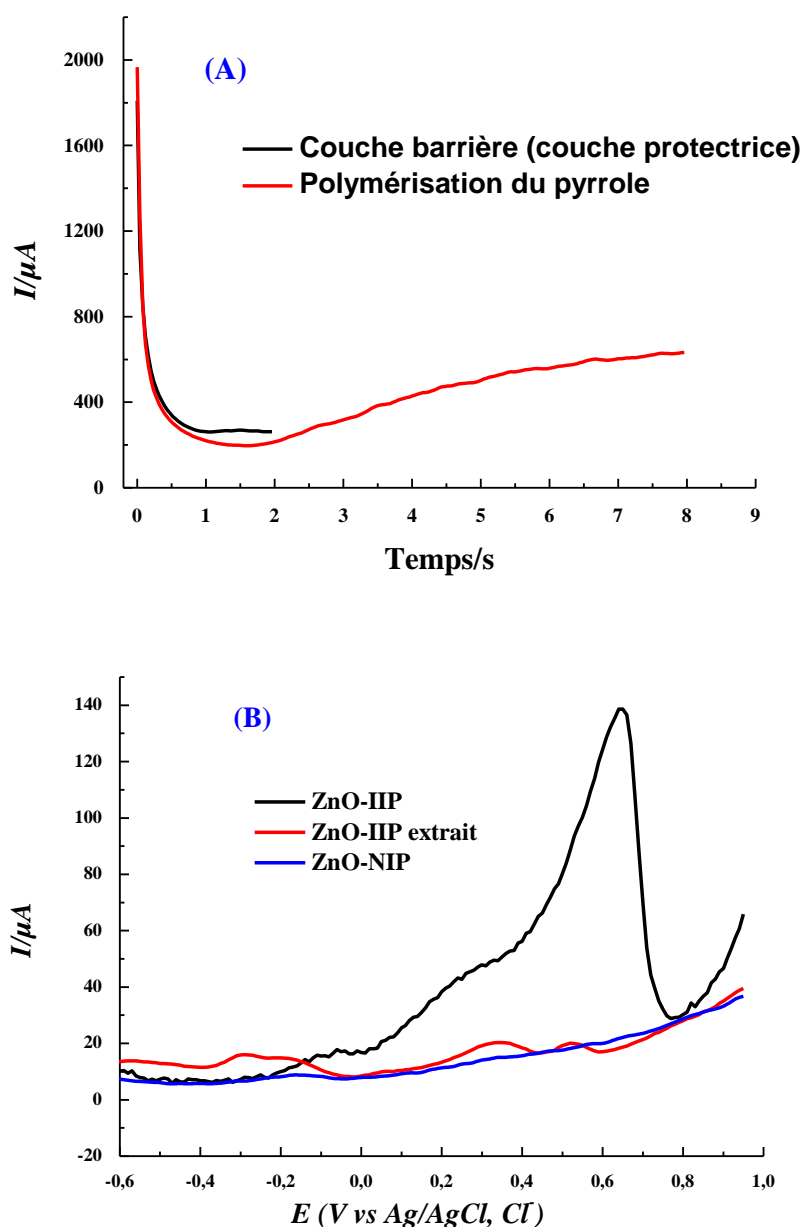


Figure III. 7. (A) : Électropolymérisation du pyrrole par chronoampérométrie à un potentiel constant de 1,05 V/Ag/AgCl/Cl⁻ : (noir) Couche protectrice, (rouge) Polymérisation du pyrrole en présence de L-cystéine et de Hg²⁺ ; (B) : SWV de l'IIP et NIP dans une solution 0,1 M de H₂O/KCl.

On peut remarquer une nette différence entre les deux configurations, principalement pour le courant de crête correspondant à un potentiel autour de 0,62 V (vs Ag/AgCl/Cl⁻), qui sera pris en compte pour identifier le mercure. L'extraction des ions cibles Hg²⁺ de ZnO-IIP préparé par EDTA conduit à une réponse SWV (courbe rouge, figure III. 7(B)) proche de celle de ZnO-NIP de la courbe bleue (Figure III. 7(B)). Cela signifie que quasiment tous les sites récepteurs ont été libérés et peuvent donc être réutilisés pour la recapture des ions mercure.

✓ Rôle des nanobâtonnets de ZnO

Afin de montrer l'importance des nanobâtonnets de ZnO, nous avons préparé deux IIPs différents, le premier a été préparé directement sur une électrode d'or nue et le second IIP a été préparé sur Au-ZnO. Après extraction de ces deux IIPs dans l'EDTA, ils ont été incubés dans une solution de mercure 10^{-3} M pendant 20 minutes.

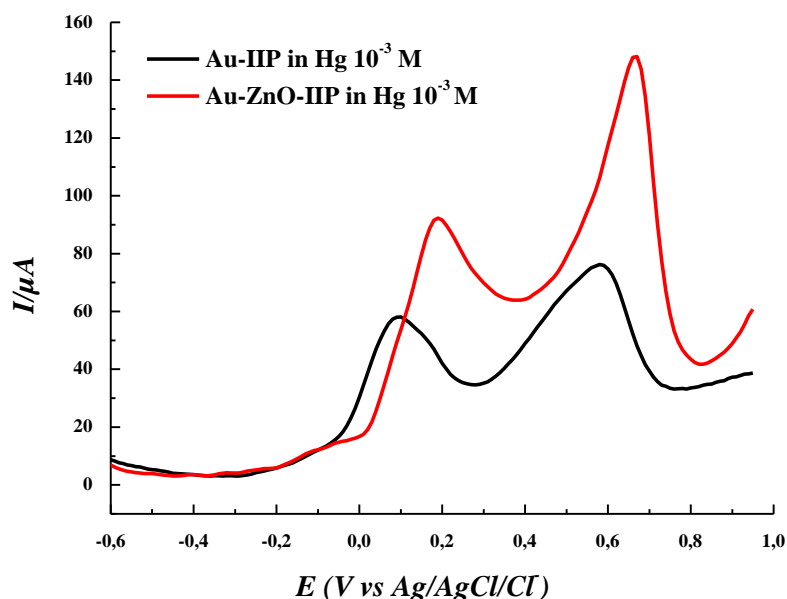


Figure III. 8. Voltamogrammes SWV dans une solution de $\text{H}_2\text{O}/\text{KCl}$ 0,1 M après incubation de Au/Hg-IIP et Au-ZnO/Hg-IIP dans 10^{-3} M Hg^{2+} . Conditions : impulsion : 0,01 V, saut de potentiel : 0,01 V, fréquence : 25 Hz, temps d'équilibre : 2 sec.

Les voltamogrammes SWV présentés dans (Figure III. 8) montrent que l'intensité du courant de l'IIP préparé sur des nanobâtonnets de ZnO est deux fois plus élevée que celle de l'IIP préparé sur Au nu. Cela est peut-être lié à l'augmentation de la surface spécifique grâce aux nanobâtonnets de ZnO, ce qui permet de former plus de sites récepteurs artificiels dans la couche du polypyrrole qui permettent de capter plus d'ions Hg^{2+} .

2.1.4 Choix de l'agent chélateur

La formation de sites récepteurs du mercure dans le ZnO-IIP a été effectuée en utilisant la L-cystéine comme agent chélatant du mercure. Ce choix a été conduit par la thiophilicité des ions métalliques [421–423], et en particulier la forte affinité de la L-Cys pour le Hg^{2+} [424].

La L-cystéine est un composé idéal, portant des groupes fonctionnels riches en électrons tels que $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ et $-\text{SH}$, qui permettent d'avoir un complexe Hg-cystéine [425–427]. La combinaison de la L-cystéine/ Hg^{2+} dans la matrice du polypyrrole est susceptible de se produire

via des liaisons électrostatiques entre le groupe carboxylique des L-cystéine et l'azote du pyrrole (Figure III. 9) [427].

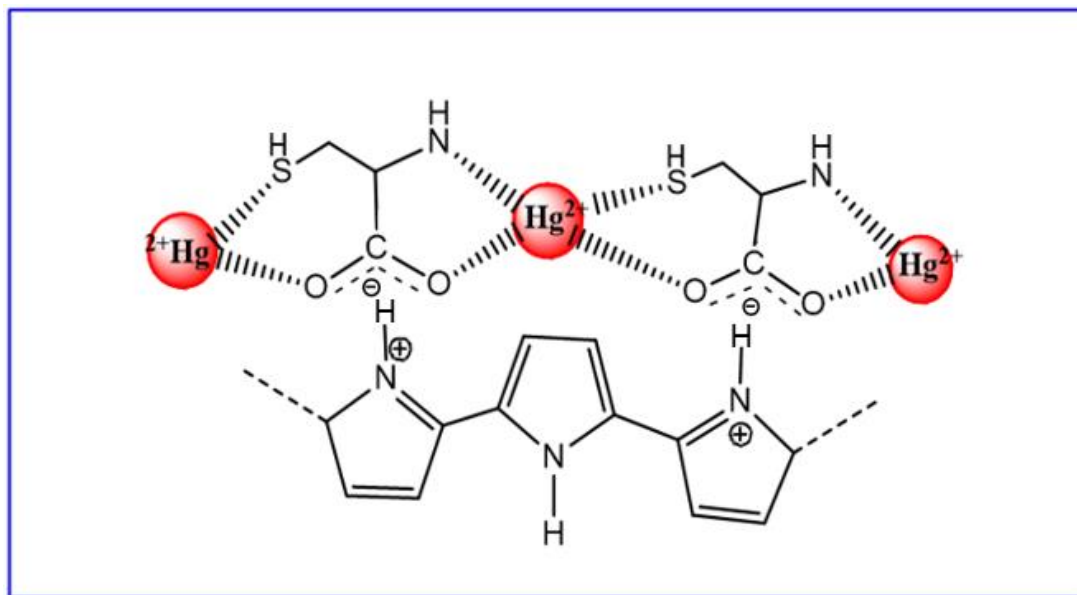


Figure III. 1. Représentation schématique de la complexation du Hg²⁺ par la L-cystéine dans la matrice de polypyrrole [427].

2.2 Caractérisations des échantillons

2.2.1 Spectroscopie de photoélectrons X (SPX)

Les spectres généraux obtenus en SPX pour l'électrode d'or nu, Au-diazo, Au-diazo-ZnO NPs, Au-diazo-ZnO nanobâtonnets, ZnO-IIP et ZnO-NIP sont représentés dans la Figure III. 10.

Premièrement, la comparaison du spectre SPX d'au nu avec Au-diazo confirme que la réaction d'électrogreffage du sel de diazonium sur les substrats d'or est efficace. En effet, on constate la présence de signaux caractéristiques du groupement -COOH du sel de diazonium, à savoir des pics C1s et N1s centrés respectivement à 285 eV et 400 eV (Figure III. 10). Il convient de noter que la couche greffée en surface semble être relativement mince (moins de 10 nm), cela a également été confirmé par les pourcentages atomiques indiqués dans le Tableau III. 1

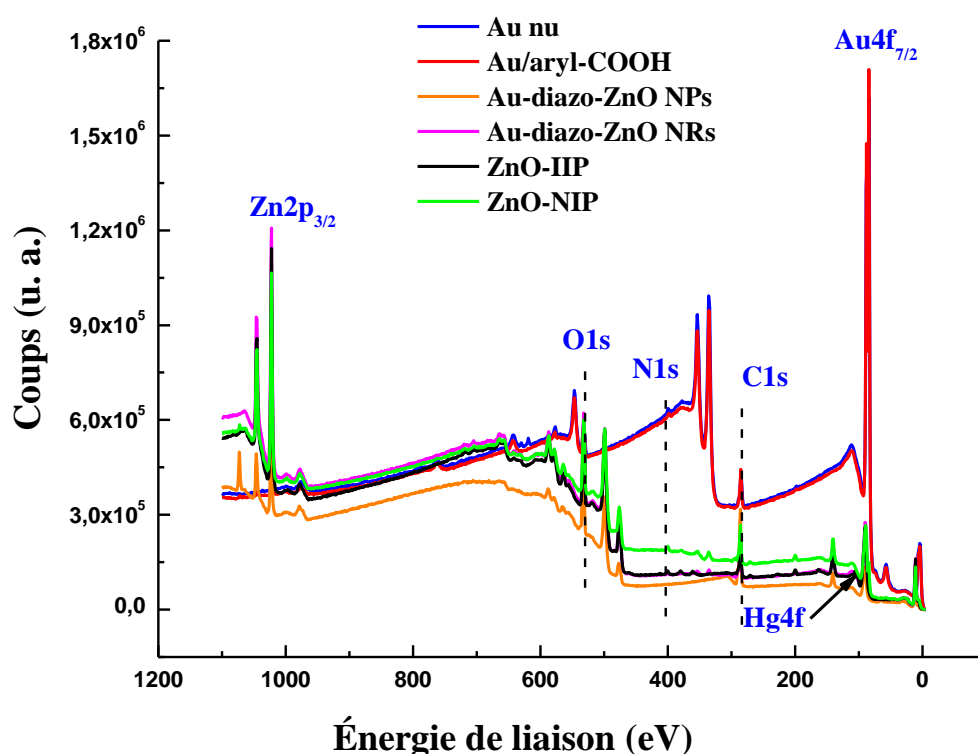


Figure III. 10. Spectres généraux obtenus en SPX pour Au nu, Au/diazo, Au-diazo-ZnO NPs, Au-diazo-ZnO nanobâtonnets, ZnO-IIP et ZnO-NIP.

Le pourcentage atomique d'or est passé de 41,6% pour l'électrode d'or nue à 35,8% après l'électrogreffage du sel de diazonium avec une légère augmentation du pourcentage de carbone (Greffage du sel de diazonium tout en conservant l'activité conductrice de l'électrode).

Tableau III. 1. Composition chimique de la surface d'Au nu, Au/diazo, Au-diazo-ZnO NPs, Au-diazo-ZnO nanobâtonnets, ZnO-IIP et ZnO-NIP, comme déterminé par SPX.

Échantillons	Au	C	O	N	Zn	Hg
Au nu	41,6	42,2	16,2	-	-	-
Au-diazo	35,8	45,9	14,3	3,97	-	-
Au-diazo-ZnO NPs	-	60,6	28,3	0,43	10,7	-
Au-diazo-ZnO nanobâtonnets	0,87	32,3	38,5	0,97	27,4	-
ZnO-IIP	0,07	43,0	33,2	2,38	20,7	0,57
ZnO-NIP	1,61	43,5	33,3	2,95	18,7	-

Après le dépôt des nanoparticules de ZnO par spin-coating, nous avons l'apparence d'une raie $Zn2p_{3/2}$ centrée à 1022,5 eV caractéristique de ZnO [428] (Figure III. 10), avec un

pourcentage atomique de 10,73%. Après l'étape de croissance du ZnO, le pourcentage atomique de zinc et d'oxygène augmente (respectivement 27,38% et 38,49%). On peut également noter une diminution des pics correspondant aux signaux Au4f_{7/2} et C1s (Figure III. 10), ce qui confirme le succès de l'étape de croissance des nanobâtonnets ZnO ce qui masque bien la surface.

La comparaison des spectres SPX de ZnO-IIP et ZnO-NIP (Figure III. 10) indique la greffe du film du polypyrrole sur la surface de l'électrode. Cependant, le mercure n'est présent que dans le cas du matériau ZnO-IIP, ce qui indique que le Hg²⁺ a été bien piégée dans la matrice polymérique.

L'épaisseur de la couche de diazonium a été déterminée en utilisant la décroissance exponentielle de l'intensité d'or nu selon la loi de Beer-Lambert :

$$I = I^{\circ} \exp(-d/\lambda \cdot \cos\theta)$$

Où I est l'intensité de crête du signal de niveau de cœur Au4f_{7/2} après revêtement ; I° est l'intensité de l'or nu ; d est l'épaisseur de la couche de diazonium ; λ le libre parcours moyen de Au4f_{7/2} dans la couche de diazonium et θ est l'angle d'analyse (ici θ=0, et cos θ=1). L'épaisseur est estimée à **0,43 nm** en considérant λ comme étant d'environ **4,1 nm**, soit environ une monocouche de groupes aryle étant donné que la taille de longueur de l'acide benzoïque est d'environ **0,49 nm**.

Comme le montre la MFA ci-dessous, les NPs de ZnO sont grandes par rapport à la profondeur d'échantillonnage (~2-10 nm) dans la SPX. Pour cette raison, aucun Au n'est détecté pour Au-diazo-ZnO NPs. Après croissance des nanobâtonnets, le doublet Au4f est à nouveau détecté ce qui signifie que le dépôt des nanobâtonnets induit probablement une lixiviation partielle des NPs de ZnO, d'où la fuite d'électrons Au4f entre les nanobâtonnets et leur détection en SPX.

2.2.2 Microscopie à force atomique (MFA)

La caractérisation de la topographie de surface de nos échantillons durant toutes les étapes a été réalisée par microscopie à force atomique (MFA) qui peut servir à estimer plus finement la distribution de ZnO et du Ppy sur la surface d'or. Les images 2D (5×5 μm²) des différentes étapes dont le NIP, l'IIP avant et après extraction sont illustrées dans la figure III. 11.

L'image (A) correspond à la surface fine et lisse de l'or après le nettoyage avec le mélange de piranha. L'image (B) reflète clairement le changement dû à l'électrogreffage de la couche de sel de diazonium. Un très grand nombre de nanoparticules de ZnO ont été déposées par spin-coating sur la couche organique déposée sur l'électrode d'or. La taille de ces nanoparticules de ZnO a augmenté de manière significative (entre 370 et 420 nm) pour former les nanobâtonnets de ZnO (Figure III. 11(D)). Les images (E) et (F) montrent une grande différence entre la surface de l'IIP formée sur les nanobâtonnets de ZnO en présence des ions Hg^{2+} et le ZnO-NIP qui représente une surface homogène du polypyrrole (Ppy) sous forme de grains. Une petite différence a été observée entre le ZnO-IIP extrait (image F) et le ZnO-IIP non extrait (image E), cela peut être dû à la solution d'extraction (EDTA).

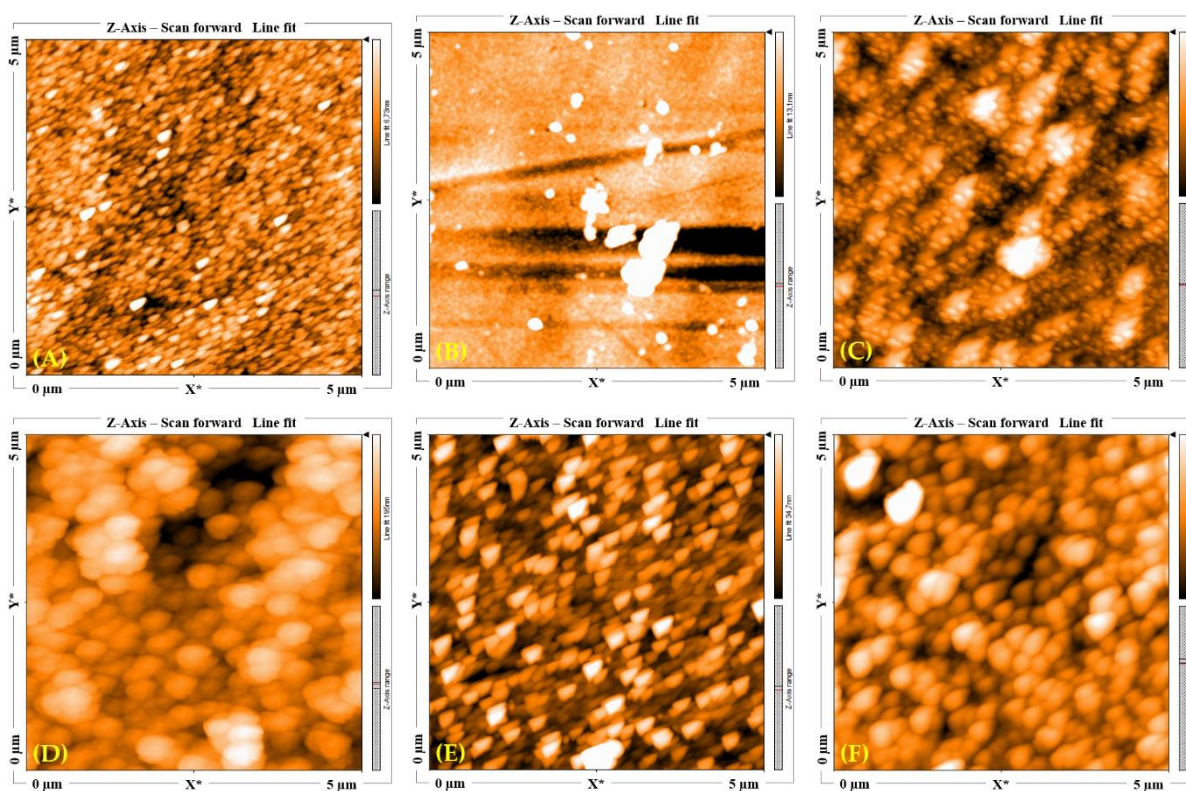


Figure III. 11. Images MFA ($5 \times 5 \mu m^2$) de (A) électrode d'au nu, (B) Au-diazo, (C) Au-diazo/ZnO NPs, (D) Au-diazo/ZnO nanobâtonnets, (E) Au-diazo/ZnO-IIP, (F) Au-diazo/ZnO-IIP extrait.

De plus de ces images MFA, nous avons utilisé les paramètres de la hauteur quadratique moyenne (S_q), la hauteur maximale des pics (S_p) (saillies) et la profondeur maximale des vallées (S_v) (creux) des différents échantillons pour avoir une meilleure caractérisation (Figure III. 12).

Avant la modification de surface par le sel de diazonium, on note que la surface d'au-nu représente une très petite valeur de S_q (1281,9 pm). Une fois que le sel de diazonium est greffé,

cette valeur S_q augmente considérablement (7,3 nm). La comparaison du S_p et du S_v d'Au-nu et d'Au-diazo montre une énorme différence entre les deux surfaces.

L'étape de croissance des nanobâtonnets de ZnO nous a permis d'augmenter la valeur de S_q 5 fois plus que celle d'Au-diazo. Ces résultats statiques sont cohérents avec ce qui a été observé sur les images MFA comme différence entre la surface des nanobâtonnets de ZnO et celle d'Au-diazo (Images B et D [figure III. 11](#)), cela confirme le succès de l'étape de croissance de ZnO. Ces résultats MFA montrent que grâce au ZnO, il est possible d'augmenter la surface spécifique en augmentant la rugosité de surface, ce qui permet au polymère de couvrir plus de surface et de former des sites de reconnaissance spécifiques pour les ions mercure.

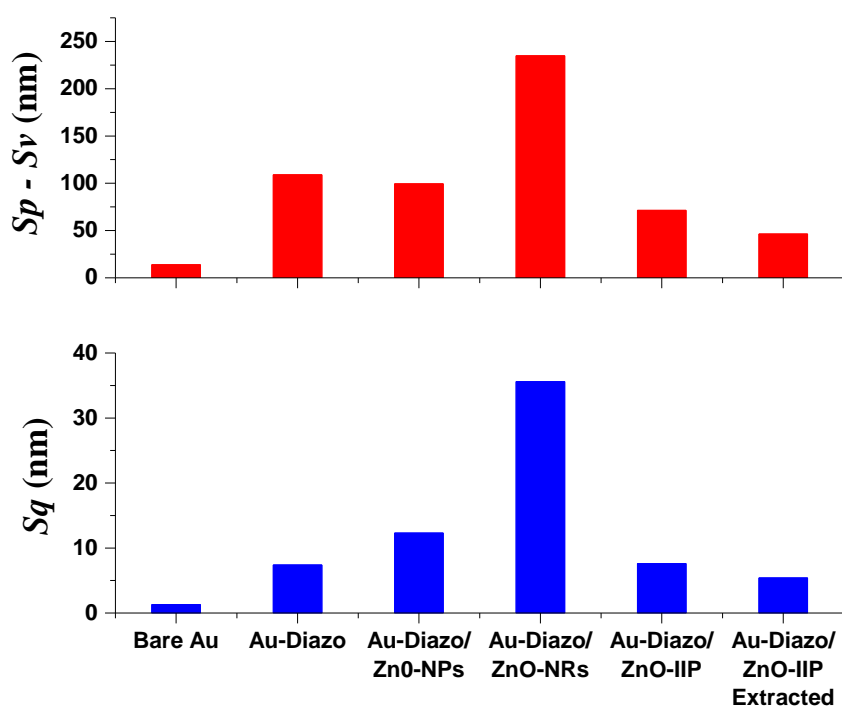


Figure III. 12. Hauteur quadratique moyenne (S_q), hauteur maximale des pics (S_p) (saillies), profondeur maximale des vallées (S_v) (creux) pour Au-nu, Au-diazo, Au-diazo/ZnO NPs, Au-diazo/ZnO nanobâtonnets et ZnO-IIP avant et après extraction.

Comme prévu, chaque modification de surface entraîne un changement notable des paramètres de rugosité. Le plus important changement se produit après le greffage du sel de diazonium. Cette première étape de fonctionnalisation a conduit à une augmentation des valeurs des paramètres (S_q) et (S_p-S_v) d'un facteur de 5,7 et 7,8, respectivement. L'augmentation de la rugosité s'est poursuivie avec le greffage des NPs de ZnO, mais dans une moindre mesure, d'un facteur 1,7 pour (S_q) tandis que la valeur (S_p-S_v) reste relativement stable. La croissance des nanobâtonnets a généré une variation des deux paramètres considérés d'un facteur 2,9 et 2,4 respectivement.

L'électropolymérisation de l'IIP a produit un effet de revêtement conduisant à une diminution significative des valeurs des deux paramètres de rugosité d'un facteur 4,7 pour (S_q) et 3,3 pour (S_p-S_v). Ces deux paramètres ont diminué d'un facteur d'environ 1,5 seulement, après l'étape d'extraction de l'ion cible. Cette légère diminution est probablement due aux réarrangements locaux qui se produisent une fois les ions Hg^{2+} extraits de la matrice polymère.

Les images 2D correspondantes des NPs de ZnO (a) et les nanobâtonnets de ZnO (b), présentées dans la figure III. 13, montrent les dimensions des NPs et nanobâtonnets de ZnO. Le diamètre des NPs est compris entre 70 et 80 nm, tandis que celui des nanobâtonnets est entre 300-350 nm (le même diamètre a été obtenu dans nos travaux précédents [415]). La figure III. 13(c et d) représente des images 2D et 3D pour la même zone d'analyse sur une surface de ($80 \times 80 \mu m^2$). La croissance des nanobâtonnets est généralement homogène, et la hauteur après croissance des nanobâtonnets atteint 325 nm (figure III. 13(d)).

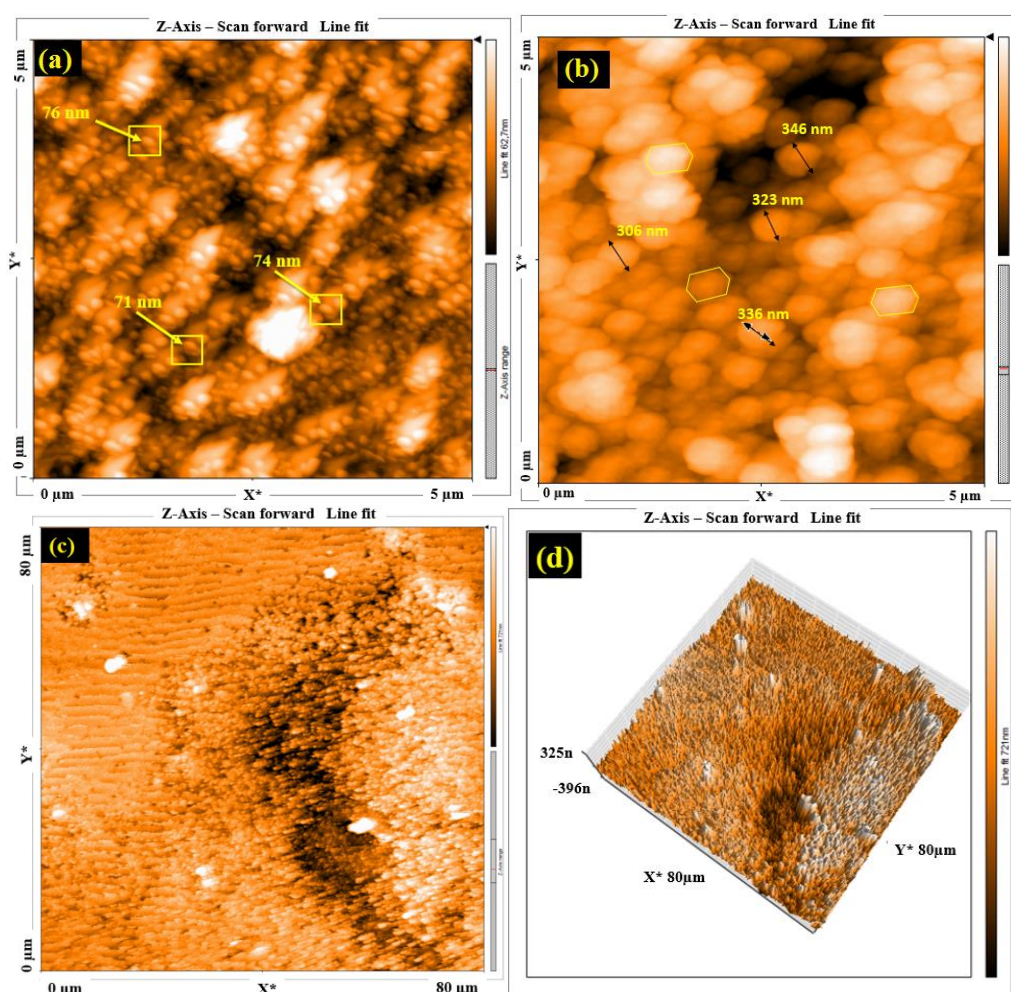


Figure III. 13. Images 2D d'Au-diazo-ZnO NPs et des Au-diazo-ZnO nanobâtonnets. (a) Au-diazo-ZnO NPs avec le diamètre des NPs sur image de ($5 \times 5 \mu m^2$) ; (b) diamètre des nanobâtonnets sur image ($5 \times 5 \mu m^2$) ; (c) Image 2D ($80 \times 80 \mu m^2$) d'Au-diazo-ZnO nanobâtonnets et (d) image 3D ($80 \times 80 \mu m^2$) d'Au-diazo-ZnO nanobâtonnets.

2.3 Extraction/Incubation de l'IIP

L'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) a été utilisé dans ce travail pour extraire les ions mercure du capteur ZnO-IIP. L'EDTA est un acide difficile à biodégrader. C'est un chélateur stable utilisé dans plusieurs applications telles que le domaine médical et l'industrie nucléaire mais il est également utilisé pour complexer les ions lourds à travers des groupes fonctionnels, tout en évitant leur précipitation [429–431]. Des expériences (résultats non présentés ici) indiquent que l'extraction optimale a été obtenue en incubant l'IIP dans l'EDTA 0,1 M, pendant 20 min, et en rinçant ensuite les films pendant 10 minutes dans de l'eau ultra pure.

Le film obtenu après extraction a été incubé dans une solution de mercure Hg^{2+} (10^{-4} M) à différentes périodes de temps. Les résultats présentés dans (Figure III. 14) indiquent que le nombre d'ions Hg^{2+} capturés par le capteur n'a augmenté que légèrement entre 20 et 40 min, par rapport à la forte augmentation entre 5 et 20 min d'incubation. Pour des raisons pratiques, le temps d'incubation a été fixé à 20 min.

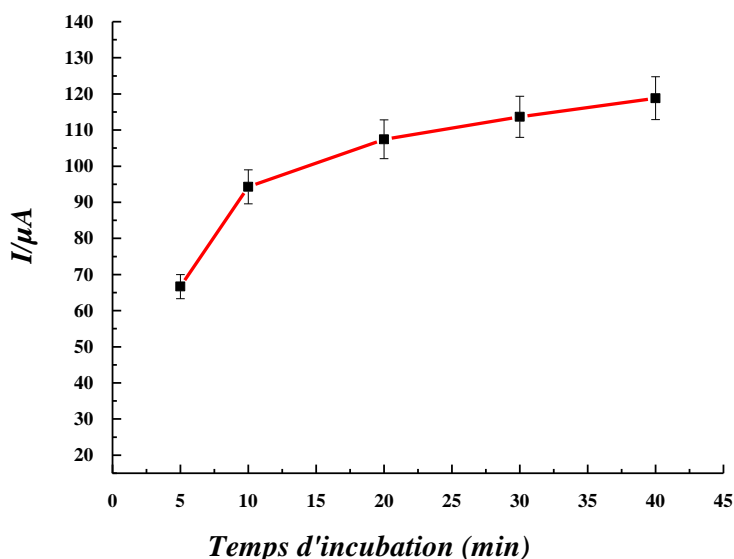


Figure III. 14. Réponse du Hg/ZnO-IIP après différents temps d'incubation dans une solution de $\text{Hg } 10^{-4}$ M- $\text{H}_2\text{O}/\text{KCl } 0,1$ M.

2.4 Détection du Hg^{2+} et mesures électrochimiques

Pour tester les performances de notre capteur électrochimique (ZnO-IIP), nous avons utilisé la technique SWV pour étudier la réponse électrochimique du capteur dans des solutions de mercure à différentes concentrations. La réponse du capteur a été enregistrée pour des concentrations comprises entre 10^{-12} et 10^{-3} M (Figure III. 15).

La limite de détection du capteur (ou *limit of detection*, LOD) a été déterminée à partir de la concentration la plus faible au lieu de la méthode basée sur le rapport signal sur bruit comme cela se fait habituellement. Ici, la LOD obtenue est de 1 pM, bien inférieure à la limite maximale autorisée par l'OMS dans l'eau potable de (1 µg/L).

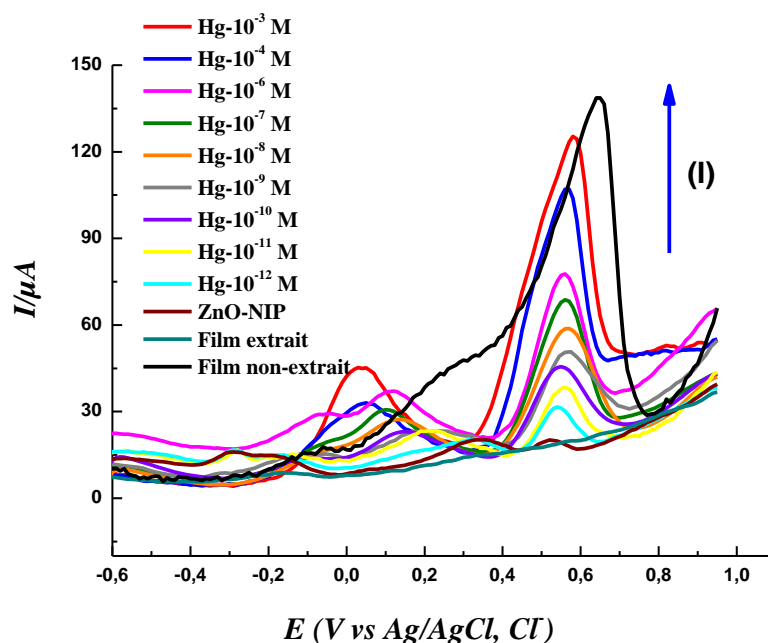


Figure III. 2. Suivi des variations des courant I en fonction du potentiel E (déterminées à partir des mesures SWV en solution H₂O/KCl 0,1 M). Conditions : impulsion : 0,01 V, saut de potentiel : 0,01 V, fréquence : 25 Hz, temps d'équilibrage : 2 sec.

Pour confirmer les performances du capteur, cette étape de détection du Hg²⁺ a été effectuée sur trois différents capteurs ZnO-IIP, la courbe de calibration moyenne est illustrée à la [figure III. 16](#). La constante de dissociation K_d est un paramètre important qui détermine le degré d'affinité entre la matrice du polymère et la cible (Hg dans notre cas). Différents modèles analytiques ont été testés pour correspondre aux données expérimentales des mesures électrochimiques. Le plus approprié était la combinaison entre le modèle OneSite et le modèle de Hill ([Figure III. 16](#)). Le choix de ce modèle permet de prendre en compte la restructuration mécanique des polymères à l'échelle nanométrique [432] :

$$Y(C) = \frac{A_1 \times C}{K_{d1} + C} + \frac{A_2 \times C^\alpha}{K_{d2}^\alpha + C^\alpha}$$

Où Y(C) est la réponse du signal du capteur de sortie (courant) pour une concentration donnée (C) de Hg²⁺. K_{d1} et K_{d2} sont première et deuxième constante de dissociation, A₁ et A₂ sont des constantes empiriques et α est un exposant de pondération empirique. Les valeurs obtenues pour K_{d1} et K_{d2} étaient de l'ordre de (1,74±0,34)×10⁻⁴ M et (6,50±0,64)×10⁻¹⁰ M,

respectivement. La valeur de K_{d2} est cohérente avec celle liée à la liaison de Hg^{2+} au site Cys4 dans le peptide CP-CCCC, ce qui montre que l'IIP peut imiter les entités biologiques en termes d'affinité pour les ions lourds [424,432]. La valeur de α de $0,133 \pm 0,003$ indique des interactions coopératives positives entre les ions Hg^{2+} et les autres sites de liaison [424].

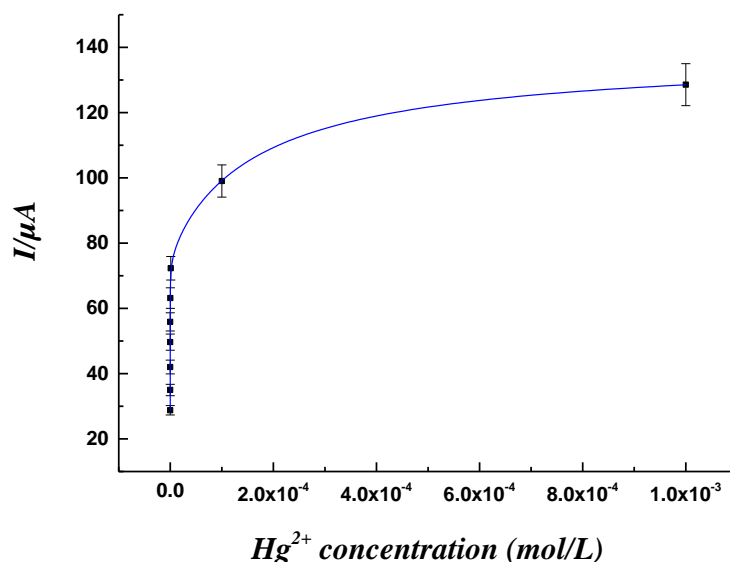


Figure III. 16. Variation du courant I en fonction de la concentration du Hg^{2+} ; Les données électrochimiques expérimentales ont été modélisées par un modèle combiné (OneSite+Hill).

La sensibilité du capteur a été calculée à partir de la pente à l'origine des courbes courant/concentration (c'est-à-dire à des concentrations plus faibles), elle était de l'ordre de : $0,692 \pm 0,034 \mu A/pM$. Cette valeur montre que ce capteur L-cys/Ppy préparé sur Au-ZnO pour capter le mercure est très sensible par rapport à plusieurs capteurs destinés à détecter les métaux lourds [298,433,434]. En plus de ces caractéristiques métrologiques intéressantes, nous avons également testé la sélectivité du capteur en comparant la reconnaissance ciblée du Hg^{2+} aux ions plomb, cadmium et cuivre. La justification de cet ensemble d'ions est la suivante : Cd^{2+} a un rayon ionique proche de celui de Hg^{2+} ; Cu^{2+} a un rayon ionique inférieur à celui de Hg^{2+} , tandis que Pb^{2+} a un ion plus grand que celui de Hg^{2+} .

Nous avons d'abord incubé le film extrait dans une solution contenant un ion des ions choisis avec une concentration de 10^{-4} M (Figure III. 17(A)). La deuxième étape consiste à mélanger plusieurs ions avec Hg^{2+} en gardant la même concentration de chaque ion (Figure III. 17(B) courbe noire), et un autre test dans une solution contenant Pb^{2+} et Hg^{2+} avec une concentration en Pb^{2+} supérieure 100 fois à celle de Hg^{2+} ((Figure III. 17(B) courbe rouge). L'incubation du film extrait à chaque fois dans une solution 10^{-4} M d'un seul ion choisi (Figure III. 17) montre que le ZnO-IIP est spécifique pour Hg^{2+} .

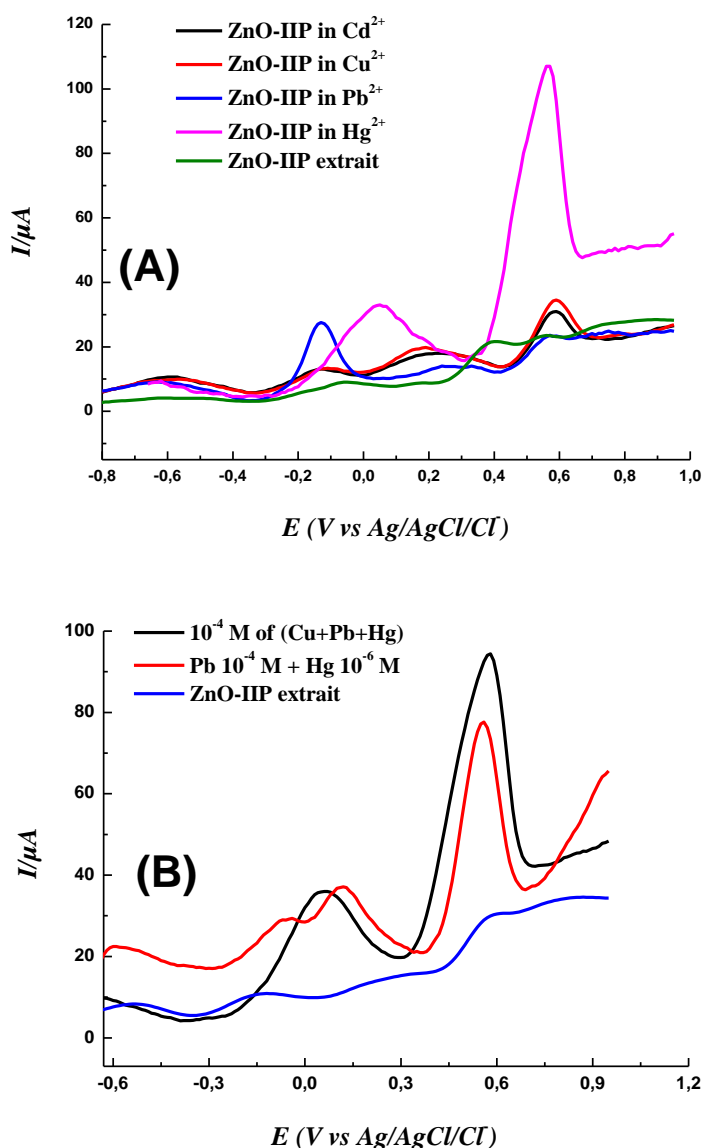


Figure III. 17. Évaluation de la sélectivité du capteur ZnO-IIP. (A) : courbes SWV dans une solution H₂O/KCl 0,1 M des électrodes ZnO-IIP incubées dans des solutions 10⁻⁴ M d'ions mercure, cadmium, plomb ou cuivre pendant 20 minutes. (B) : Tests de compétitivité entre le Hg et les autres ions.

Les tests de compétitivité (Figure III. 17(B)) ont été réalisés en incubant le film extrait dans une solution contenant des concentrations égales (10⁻⁴ M) d'ions Cu²⁺, Hg²⁺ et Pb²⁺. Les tests ont montré qu'en présence de Cu²⁺ et/ou Pb²⁺, le film extrait détecte Hg²⁺ de manière très sélective. On peut noter l'existence d'une certaine concurrence, puisque sur la figure III. 17(A), la hauteur du pic de Hg²⁺ est à 106 μA, mais diminue légèrement à 94 μA en présence à la fois de Cu²⁺ et de Pb²⁺ à la même concentration de 10⁻⁴ M (Figure III. 17(B)). Si la concentration de Hg²⁺ est diminuée à 10⁻⁶ M, on note une diminution de la hauteur du pic à 77 μA en présence de 10⁻⁴ M Pb²⁺ (Figure III. 17(B)). Quantitativement parlant, il existe une sélectivité claire du capteur en Hg²⁺ ; en effet, la compétitivité d'autres ions vers les sites récepteurs artificiels se

produit mais reste marginale. Il est vraiment important de le prouver, car dans la plupart des études fondamentales, les tests de sélectivité sont généralement effectués dans une solution d'ion métallique unique et non dans des mélanges.

Les performances du capteur ZnO-IIP conçu jusqu'à présent sont comparées à celles de nombreux capteurs décrits dans la littérature (Tableau III. 2). L'incorporation de nanobâtonnets de ZnO dans le film d'IIP a fourni une valeur de LOD extrêmement basse, de 1 pM.

Tableau III. 2. Comparaison des performances analytiques du ZnO-IIP avec celles de d'autres capteurs pertinents triés sur le volet rapporté dans la littérature.

Électrode	Méthode analytique	Électrolyte	LOD	Réf.
Électrode en carbone vitreux/SH/AuNPs	Redissolution anodique en mode vague carrée (SWASV)	Solution de HCl	10 nM	[435]
Électrode en pâte de carbone (CPE)	Voltamétrie à impulsion différentielle (DPV)	Solution de HCl	0,52 nM	[436]
Électrode en carbone vitreux	Voltamétrie à impulsion différentielle (DPV)	PBS (pH 7,0)	0,42 nM	[437]
Électrode en pâte de carbone (CPE)	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	Solution de nitrate	1,95 nM	[438]
Électrode sérigraphiée en carbone (SPCE)	Voltamétrie à impulsion différentielle (DPV)	Solution de KNO ₃ /HNO ₃ (pH 2,7)	0,104 nM	[439]
Électrode en carbone vitreux	Redissolution anodique en mode vague carrée (SWASV)	Solution de K ₃ [Fe(CN) ₆]	0,1 nM	[440]
Électrode en pâte de carbone (CPE)	Redissolution anodique en mode vague carrée (SWASV)	Solution de HCl	18 pM	[441]
Électrode en carbone vitreux (GCE)	Voltamétrie à impulsion différentielle (DPV)	PBS (pH 7,0)	0,2 µM	[442]
Nanomatériaux de carbone/AuNPs	Voltamétrie par stripage anodique (VSA)	Solution de KCl	0,03 µM	[443]
Crayon mécanique Pd-NiS/oxyde de graphène réduit rGO	Voltamétrie par stripage anodique (VSA)	PBS 1 mg/mL	0,8 nM	[444]
Électrode en carbone vitreux (GCE)/Pt/D-mordénite	Voltamétrie cyclique	KCl solution	3,4 nM	[445]
Au/polyéthylène téréphtalate (PET)	Voltamétrie à impulsion différentielle (DPV)	HNO ₃ /KCl	2,49 nM	[446]
NPs de zincophosphate (NTOU4 nano)/polyaniline (PANI)	Voltamétrie à impulsion différentielle (DPV)	PBS (pH 7,0)	3,49.10 ⁻¹¹ M	[447]
Nanobâtonnets de ZnO greffés sur électrode d' Au	Voltamétrie à signaux carrés (SWV)	Solution de KCl	1 pM	Notre travail

En se basant sur les résultats de cette stratégie d'impression ionique utilisée pour détecter le mercure, on s'est posé la question si ça ne va pas fonctionner pour détecter des molécules qui ont une taille plus grande que les ions métalliques. C'est pour cela qu'on a préparé un polymère à empreintes de glyphosate en suivant la même procédure de l'IIP pour détecter le glyphosate. La procédure et les résultats obtenus sont présentés dans la partie suivante.

3 Polypyrrole à empreintes moléculaires (MIP) dopé de nanobâtonnets d'oxyde de zinc pour la détection électrochimique du glyphosate

Le glyphosate est l'herbicide le plus utilisé dans le monde [448], il est vendu depuis 1974 par la compagnie Monsanto sous le nom commercial : Roundup (Figure III. 18). Son potentiel de danger n'est pas clair, car il possède des structures semblables à des acides aminés qui pourraient interférer avec la formation d'acides aminés et d'autres produits chimiques dans les plantes. Parmi les préoccupations majeures, le glyphosate s'est avéré affecter le système hormonal humain, les modifications chromosomiques, les tumeurs du pancréas et un risque accru de cancer de la peau [449]. Ces problèmes de santé ont motivé le développement de nombreuses méthodes analytiques pour suivre le glyphosate dans l'environnement ainsi que dans les fluides corporels. Malgré leur détection extrêmement sensible et précise, de nombreuses méthodes développées sont coûteuses, compliquées, longues ou nécessitent une instrumentation lourde et difficilement utilisable en dehors du laboratoire, par exemple pour des analyses sur site.

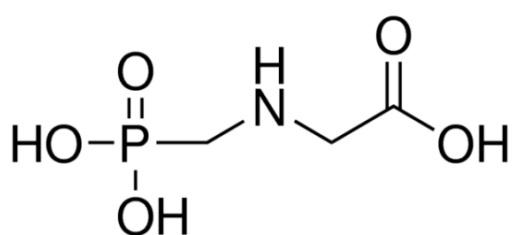


Figure III. 18. Structure chimique de glyphosate et son produit commercial (Roundup) fabriqué exclusivement par la compagnie Monsanto depuis 1974.

Une approche alternative intéressante consiste à concevoir des capteurs électrochimiques à base de polymère à empreintes moléculaires (MIP) [450,451] pour la détection sélective du glyphosate. Les avantages de fabrication des MIPs sont : outils analytiques peu coûteux, sensibles et puissants capables de déterminer de faibles concentrations de cet herbicide, inférieures aux limites requises par les normes européennes (La limite du glyphosate fixée par l'UE dans l'eau potable est de 0,1 µg/L ($5,9 \times 10^{-10}$ M) [452]. Pour atteindre des sensibilités

élevées et des limites de détection faibles, une voie prometteuse consiste à augmenter la surface spécifique des capteurs en incorporant des nanobâtonnets de ZnO, qui ont un rapport surface/volume ultra-élevé, ce qui présente un énorme avantage après un revêtement avec le Ppy-MIP [453,454].

3.1 Préparation du polypyrrole à empreintes moléculaires (Gly-MIP)

Pour détecter le Gly, nous avons donc utilisé le même protocole suivi pour fabriquer le ZnO-IIP pour préparer ZnO-MIP (Polymère à empreintes de glyphosate) afin de détecter cet herbicide (Figure III. 19), mais cette fois-ci, sur des électrodes flexibles d'oxyde d'indium-étain (ITO) et la limite de détection était de l'ordre de 10^{-10} M [226].

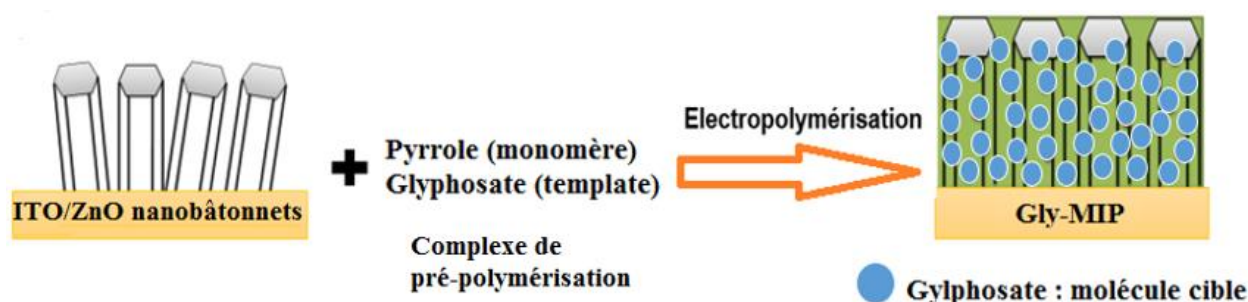


Figure III. 19. Complexe de pré-polymérisation et principe de formation de Gly-MIP.

3.1.1 Choix de l'électrode d'ITO flexible

L'oxyde d'indium et d'étain (ITO : $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$) est l'un des oxydes métalliques conducteurs les plus utilisés dans différentes applications [455]. Parmi ces applications, on trouve des électrodes à base d'ITO, telles que l'ITO sur verre [456–458]. Il existe aussi des films d'ITO flexible (ITO déposé sur poly (téréphtalate d'éthylène) PET) [459–462]. En raison de leur conductivité électrique élevée, les films d'ITO sont également utilisés pour les électrodes [463].

Au cours de l'élaboration du Gly-MIP, il a été développé des films MIP greffés sur des plaques d'ITO flexibles. Ces plaques présentent un grand avantage en termes de leur faible coût d'achat contrairement aux électrodes d'or intensivement utilisées pour la préparation de MIP. De plus, la flexibilité du matériau assure alors une découpe simple de la surface en plusieurs petites électrodes de taille désirée leur garantissant ainsi une facilité d'utilisation mais également un intérêt d'un point de vue économique.

3.1.2 Fonctionnalisation de surface d'ITO par le sel de diazonium

D'un point de vue expérimental, de manière à supprimer toutes contaminations organiques et inorganiques en surface, les électrodes d'ITO flexibles sont traitées au préalable dans la solution du piranha (98% H_2SO_4 /30% H_2O_2 1:1 V/V) pendant 20 min. Après avoir terminé l'étape de nettoyage des électrodes d'ITO flexible, viendra par la suite, l'étape relative au greffage du tétrafluoroborate de 4-carboxybenzènediazonium utilisé auparavant pour modifier les électrodes d'or dans la partie de préparation de l'IIP/ Hg^{2+} .

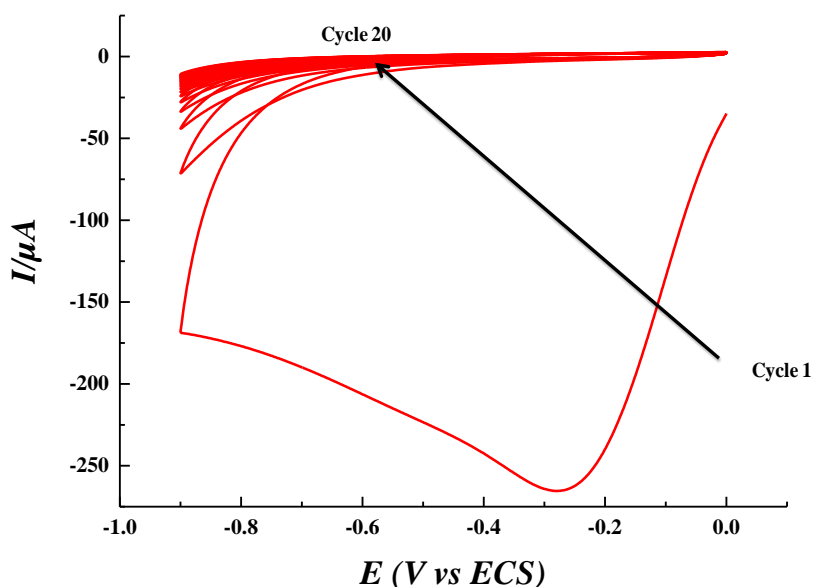


Figure III. 20. Voltamogramme d'électroréduction correspondant à l'électrogreffage de tétrafluoroborate de 4-carboxybenzènediazonium sur ITO flexible en 20 cycles à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

L'électroréduction du sel de diazonium sur ITO flexible a été réalisée par voltamétrie cyclique à une vitesse de balayage de 100 mV/s entre -0,9 et 0,0 V/électrode au calomel saturée (ECS) en 20 cycles dans une solution d'acétonitrile contenant 1 mM de sel de diazonium et 0,1 M de tétrabutylammonium tétrafluoroborate. Cette modification a donné un courant de réduction pratiquement nul (Figure III. 20) résultant greffage de groupes aryles sur l'électrode d'or le (formation de liaisons covalentes ITO-diazonium). Le pic d'électroréduction est centré à -0,27 V (vs ECS). Les électrodes modifiées ont ensuite été rincées à l'eau ultrapure, à l'éthanol et séchées. Le nombre de cycles a été optimisé et contrôlé par le test au ferrocyanure de la même méthode utilisée pour les électrodes d'or.

3.1.3 Croissance de ZnO & préparation de ITO-ZnO-MIP

➤ Dépôt et croissance de ZnO

La procédure du greffage de ZnO a été faite comme précédemment en trois étapes : **i)** synthèse de nanoparticules de ZnO à partir de l'acétate de zinc $[Zn(Ac)_2]$ et l'hydroxyde de sodium (NaOH), **ii)** dépôt de ces nanoparticules sur la surface, et **iii)** la croissance verticale des nano-bâtonnets de ZnO. Le rôle souhaité de cette croissance de ZnO est l'augmentation de la surface spécifique de notre électrode d'ITO flexible afin d'améliorer les performances de notre capteur électrochimique préparé pour détecter ce pesticide de glyphosate.

➤ Caractérisations des ITO-ZnO-MIPs par MFA

La topographie des échantillons d'ITO-ZnO a été suivie par microscopie à force atomique (MFA). Les images prises pour ITO nu (après nettoyage), dépôt de NPs de ZnO sur ITO et étape de croissance sont présentées en 2D ($3 \times 3 \mu m^2$) sur la [figure III. 21](#). L'image (a) correspond à la surface fine et lisse de l'ITO après le nettoyage avec le mélange de piranha. L'image (b) reflète clairement le changement dû au dépôt des nanoparticules de ZnO par spin-coating. Une grande différence est observée sur l'image (c) en faisant la comparaison avec les nanoparticules de l'image (b).

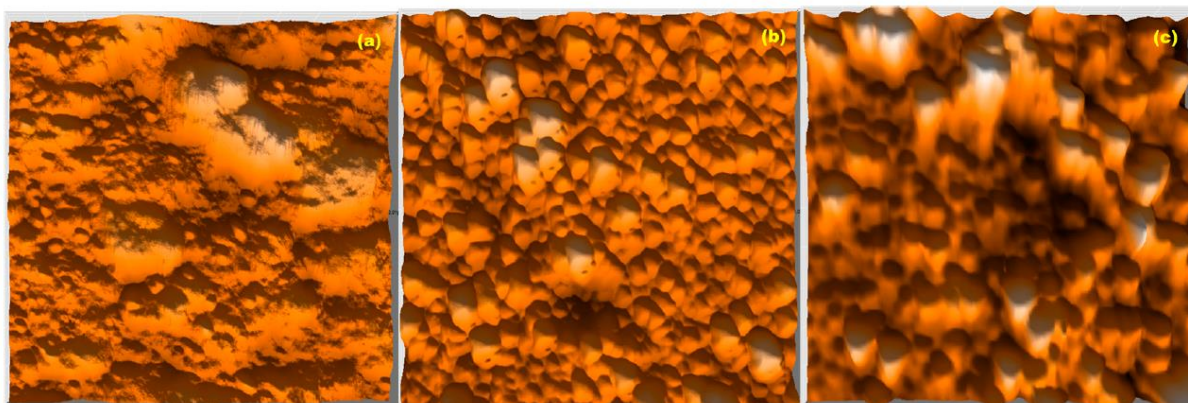


Figure III. 21. Images MFA ($3 \times 3 \mu m^2$) de (a) électrode d'ITO propre ; (b) Après dépôt de nanoparticules de ZnO ; (c) après croissance des nanobâtonnets de ZnO.

➤ Pic d'oxydation de glyphosate

Avant de préparer le MIP sur ITO-ZnO pour le glyphosate, nous avons d'abord testé l'activité électrochimique de la molécule cible. Le pic d'oxydation de Gly dépend de la nature d'électrode de travail utilisée, l'électrolyte et le pH de la solution. Le pic de glyphosate par exemple sur une électrode d'or et à pH 5 a été trouvé autour de 0,38 V dans une solution de $LiClO_4$ [432]. Une mesure SWV entre 0 et 0,9 V ([Figure III. 22](#)) a été effectuée pour une

électrode d'ITO flexible plongée dans une solution de H₂O/KCl 0,1 M contenant 10⁻³ M de glyphosate à pH 5,1. Le pic de Gly dans notre cas sur ITO est de 0,22 V (vs ECS).

Très peu de publications scientifiques ont parlé de la réaction électrochimique qui se passe lors de l'oxydation de Gly. Lan et ses collaborateurs 2013 [464] ont proposé un mécanisme d'oxydation électrochimique de glyphosate qui montre une transformation de cette molécule en acide phosphorique (H₃PO₄) et un acide aminé naturel sarcosine (C₃H₇NO₂).

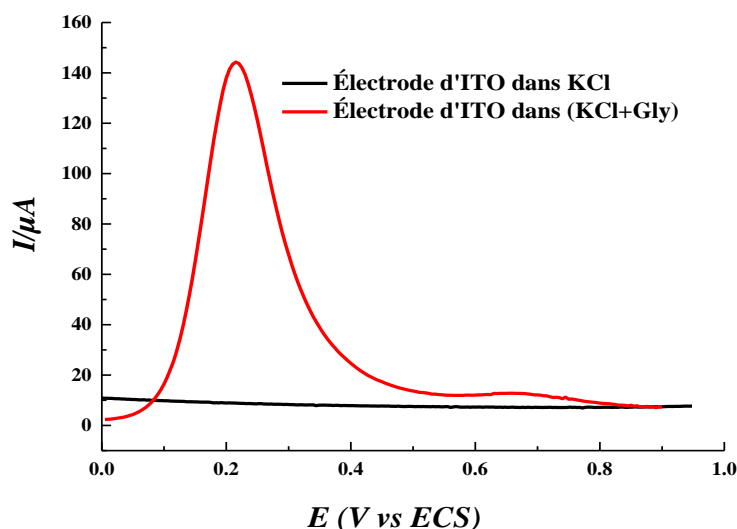


Figure III. 22. Pic caractéristique d'oxydation de glyphosate sur électrode d'ITO flexible dans une solution de H₂O/KCl 0,1 M. Conditions : impulsion : 0,01 V, saut de potentiel : 0,01 V, fréquence : 25 Hz, temps d'équilibrage : 2 sec.

L'électrode d'ITO greffée ITO-diazo-ZnO est plongée dans la formulation d'électropolymérisation. L'ITO-ZnO-MIP se fait en deux étapes ; la première, une fine couche protectrice du Ppy a été déposée par chronoampérométrie en 2 secondes à un potentiel appliqué de 1,05 V (vs ECS) dans une solution de KCl contenant 10⁻² M de pyrrole purifié (monomère) (Courbe noire, [figure III. 23](#)).

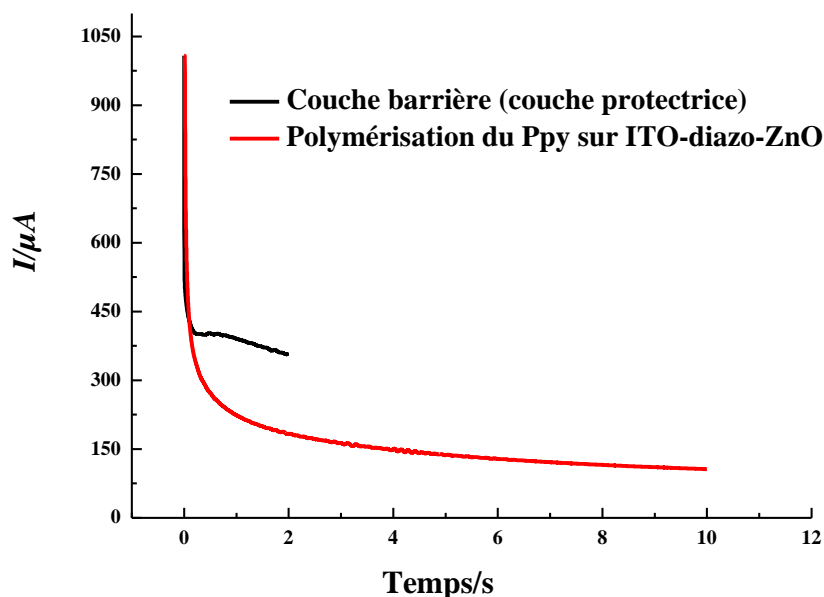


Figure III. 23. Électropolymérisation du pyrrole par chronoampérométrie à un potentiel constant de 1,05 V/ECS : (**noir**) Couche protectrice, (**rouge**) Polymérisation du pyrrole en présence de glyphosate.

3.1.4 Nature de liaison Ppy-Gly au sein de la matrice polymère

Selon la littérature, la molécule du glyphosate peut être liée avec le polypyrrole par des liaisons hydrogène [432,465,466], par exemple entre le groupe N–H du pyrrole et certains groupes fonctionnels du glyphosate, tels que le groupe C=O ou les atomes d'azote ou même les oxygènes portés par le phosphore du Gly, ce qui explique la sélectivité du capteur envers ledit analyte. Cependant, ces hypothèses ont été vérifiées par Mazouz et ses collaborateurs [432] via la théorie de la fonctionnelle de la densité (TFD), afin d'évaluer la complémentarité conformationnelle et chimique entre la molécule cible (Gly) et la matrice Ppy. Un exemple de cette liaison Gly-Ppy est représenté dans la [figure III. 24\(A\)](#), dont le Gly est représenté dans sa conformation en milieu acide puisqu'on travaille à pH 5,1 ([Figure III. 24\(B\)](#)) [466,467].

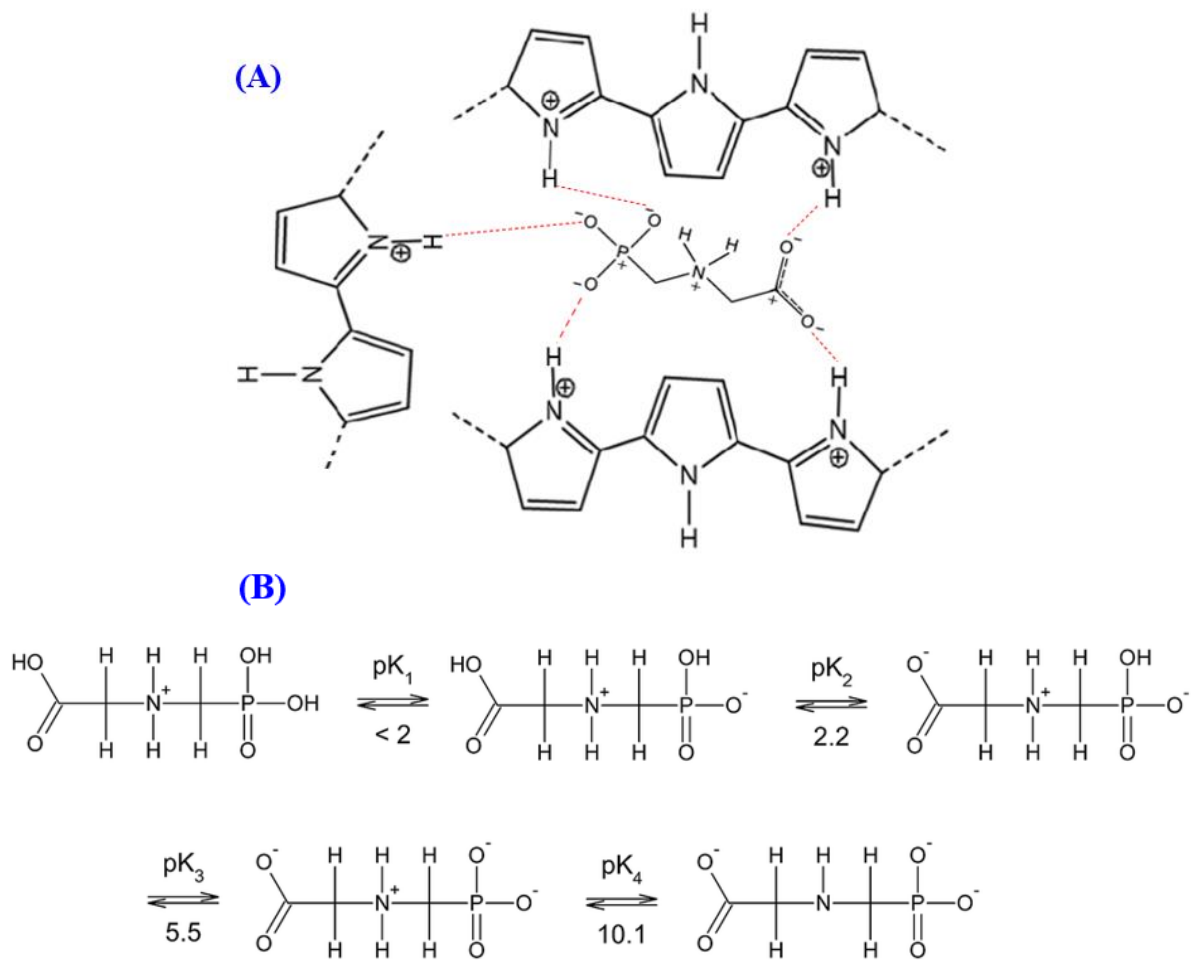


Figure III. 24. Complexation du glyphosate. (A) : Mécanisme le plus probable des liaisons H entre le glyphosate et le polypyrrole à pH acide et (B) : Équilibre acido-basique du glyphosate [466,467].

3.1.5 Caractérisation électrochimique d'ITO-ZnO-MIP

De manière à vérifier la bonne insertion du glyphosate au sein du matériau ITO-ZnO-MIP ainsi préparé, ce dernier est analysé électrochimiquement par la technique SWV puis comparé au signal électrochimique associé à l'échantillon ITO-ZnO-NIP et le film extrait.

La [figure III. 25](#) présente les voltamogrammes observés pour les électrodes ITO-ZnO-MIP, ITO-ZnO-NIP et le film extrait. Il est observé un pic d'oxydation aux environ de 0,25 V (vs ECS) assignable au Gly dans le cas du MIP, ce dernier étant indécélable pour l'échantillon ITO-ZnO-NIP. Ce résultat valide donc bien l'insertion du Gly au sein du MIP synthétisé.

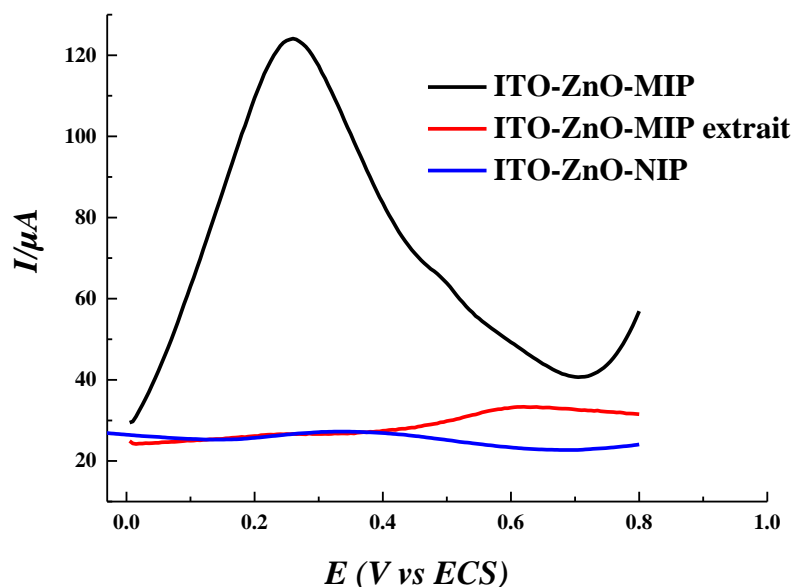


Figure III. 25. Réponses SWV d'ITO-ZnO-MIP et d'ITO-ZnO-NIP après préparation dans une solution 0,1 M de H₂O/KCl. Conditions : impulsion : 0,01 V, saut de potentiel : 0,01 V, fréquence : 25 Hz, temps d'équilibrage : 2 sec.

➤ Extraction & incubation d'ITO-ZnO-MIP

Extraction :

L'objectif de cette étude consiste en formation d'une empreinte moléculaire de Gly, il devient donc nécessaire d'extraire le Gly de l'électrode ITO-ZnO-MIP de manière à libérer la porosité du matériau, ensuite après une ré-incubation de l'électrode extraite dans une solution de Gly de réobserver le pic d'oxydation caractéristique du Gly.

Pour ce faire, l'étape d'extraction est réalisée via l'utilisation d'un mélange méthanol/acide acétique. L'électrode d'ITO-ZnO-MIP a été entièrement trempée pendant 20 min dans une solution contenant un mélange (méthanol/acide acétique 1:1 v/v), puis dans de l'eau ultra pure pendant 10 min, avant d'être séchée à l'air. Après extraction du Gly, il est alors observé la totale disparition du signal du Gly à 0,25 V (Courbe rouge, [figure III. 25](#)), ce résultat indique bien le succès de l'étape d'extraction de Gly.

En fait, une durée de 20 min dans le mélange de méthanol/acide acétique permet la réduction du pic de courant attribué à l'oxydation de Gly sans altérer la structure morphologique de notre ITO-ZnO-MIP.

Incubation :

Avant de passer à l'étape de détection de Gly, nous avons essayé d'évaluer les effets possibles de l'adsorption non spécifique entre le glyphosate et la matrice de polypyrrole. Mazouz et ses collaborateurs [432] ont vérifié cette étape en incubant un NIP dans une solution de Gly 10^{-4} M. L'électrode a été caractérisée en SWV avant et après incubation. Les résultats de cette étude ont montré que le pic de Gly n'apparaît pas sur le NIP.

L'incubation de notre film extrait dans une solution de Gly indique de nouveau une apparition du pic de Gly pour ITO-ZnO-MIP. Pour des raisons pratiques, le temps d'incubation a été fixé à 20 min.

➤ **Détection de glyphosate dans des milieux aqueux**

Le test des performances de notre capteur électrochimique (ITO-ZnO-MIP) a été fait en utilisant la technique SWV pour étudier la réponse électrochimique du capteur dans des solutions de Gly à différentes concentrations. La réponse du capteur a été enregistrée pour des concentrations comprises entre 10^{-10} et 10^{-3} M (Figure III. 26).

La limite de détection du capteur (ou *limit of detection*, LOD) a été déterminée de la même manière que celle de ZnO-IIP, c'est-à-dire à partir de la concentration la plus faible au lieu de la méthode basée sur le rapport signal sur bruit comme cela se fait habituellement. La LOD obtenue pour notre ITO-ZnO-MIP est de 0,1 nM (10^{-10} mol/L), bien inférieure à la limite maximale requise par l'union européenne dans l'eau potable de 0,1 µg/L ($5,9 \times 10^{-10}$ M).

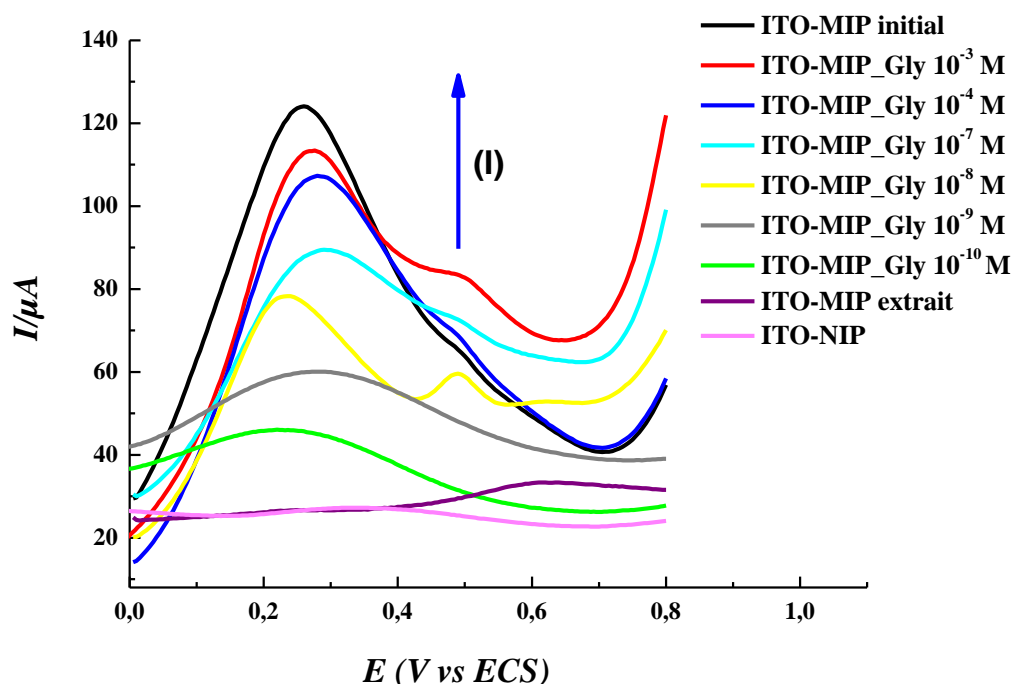


Figure III. 26. Suivi des variations de $I = f(\text{potentiel})$ d'ITO-ZnO-MIP (déterminées à partir des mesures SWV en solution $\text{H}_2\text{O}/\text{KCl}$ 0,1 M). Conditions : impulsion : 0,01 V, saut de potentiel : 0,01 V, fréquence : 25 Hz, temps d'équilibrage : 2 sec.

Les constantes de dissociation sont des paramètres cruciaux qui permettent d'estimer le degré d'affinité entre le polypyrrole du MIP et les molécules Gly. Ici, les données expérimentales électrochimiques ont été modélisées par le modèle combiné de OneSite+Hill (Figure III. 27) représenté par l'équation suivante :

$$Y(C) = \frac{A_1 \times C}{K_{d1} + C} + \frac{A_2 \times C^\alpha}{K_{d2}^\alpha + C^\alpha}$$

Le choix de ce modèle permet de prendre en compte la restructuration mécanique des polymères à l'échelle nanométrique [432]. $Y(C)$ est la réponse du signal du capteur de sortie (courant) pour une concentration donnée (C) de Gly. K_{d1} et K_{d2} sont première et deuxième constante de dissociation, A_1 et A_2 sont des constantes empiriques (la somme de A_1 et A_2 représente la saturation du capteur) et α est un exposant de pondération empirique. Les valeurs obtenues pour K_{d1} et K_{d2} étaient de l'ordre de $(1,71 \pm 1,02) \times 10^{-9}$ M et $(2,18 \pm 3,05) \times 10^{-7}$ M, respectivement. La faible valeur de K_{d1} confirme l'hypothèse de liaisons fortes entre les cavités du MIP et les molécules Gly. Cependant, une valeur aussi très faible est observée pour les entités biologiques complémentaires que pour les systèmes mimétiques. Dans le cas présent, les phénomènes de reconnaissance concernent non seulement les groupes fonctionnels

complémentaires à la fois de la matrice Ppy et de la molécule cible Gly, mais également la taille et la forme des cavités noyées. Cela implique que la reconnaissance peut conduire à des liaisons fortes où toutes les charges négatives de Gly se lient à celles positives du pyrrole. De plus, le réarrangement nécessaire du film de polypyrrole autour des molécules de Gly contribue au renforcement de ces liaisons [432].

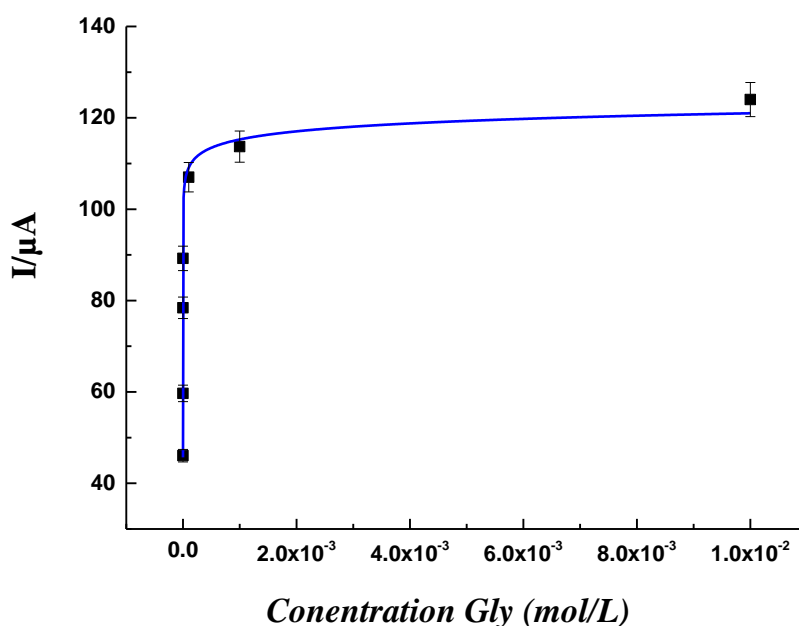


Figure III. 27. Variation du courant I en fonction de la concentration de Gly ; Les données électrochimiques expérimentales ont été modélisées par un modèle combiné (OneSite+Hill).

➤ Perspectives

Ces résultats obtenus pour la détection de Gly sont issus des premières manipulations effectuées dans le cadre de détecter le pesticide Gly. Ces premiers essais ont permis d'atteindre une limite de détection de 10^{-10} M, ce qui confirme la réussite du protocole utilisé pour détecter les ions Hg^{2+} pour détecter des molécules qui ont une taille plus grande de celle des ions métalliques. Cette valeur de LOD de 10^{-10} M ainsi que d'autres performances de cet ITO-ZnO-MIP peuvent être améliorées en faisant d'autres essais. Nous envisageons aussi de déterminer la sensibilité du capteur, faire l'étape de sélectivité, de compétitivité ainsi que le test du capteur dans des milieux réels pour compléter ce travail et faire la comparaison avec les capteurs de Gly de la littérature.

Conclusion

Nous avons réalisé de nouvelles électrodes d'or traitées aux sels de diazonium, puis décorées de nanobâtonnets de ZnO avant de déposer le film du polypyrrole à empreintes ioniques (IIP) et à empreintes moléculaires, pour, respectivement la détection sélective des ions Hg^{2+} et du glyphosate (pesticide). Pour l'IIP, la croissance des nanobâtonnets de ZnO a été suivie d'une électropolymérisation du pyrrole en présence des ions cibles Hg^{2+} et de la L-cystéine comme agent chélatant d'ions métalliques. Ces deux étapes (sel de diazonium et nanobâtonnets de ZnO) ont permis d'augmenter les performances du capteur final (Au-diazo-ZnO/IIP) en termes de sélectivité et de limite de détection (LOD) qui est de l'ordre du picomolaire. Ceci est prouvé en étudiant les performances d'un IIP préparé directement sur une électrode d'or nue, sans aucune modification de surface et en l'absence de nanobâtonnets de ZnO. La modélisation des résultats électrochimiques obtenus par le modèle One Site/Hill nous a permis de trouver les valeurs des constantes de dissociation K_{d1} et K_{d2} qui étaient de l'ordre de $(1,74 \pm 0,34) \times 10^{-4}$ M et $(6,50 \pm 0,64) \times 10^{-10}$ M, respectivement et la valeur de $\alpha = 0,133 \pm 0,003$ ainsi que la sensibilité est égale à $0,692 \pm 0,034$ $\mu\text{A/pM}$.

Les tests de compétitivité et de sélectivité ont été réalisés avec plusieurs ions tels que Cu^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} en tenant compte du rayon ionique et de leur concentration en milieu aqueux. L'IIP a montré une excellente capacité à faire la distinction entre le mercure et différents ions compétitifs, même à faible concentration. Au-diazo-ZnO/IIP peut donc être utilisé pour des applications environnementales pour détecter le mercure en laboratoire ou pour des analyses sur le terrain à l'aide d'un potentiostat portable.

Cette méthode a été étendue à la détection sélective du pesticide glyphosate. Ce pesticide fait l'objet de controverses et est au cœur de décisions importantes à l'échelle européenne du moins pour son futur arrêt d'être exploité. Étant sa médiatisation en raison des risques sanitaires encourus, nous avons démontré que la technique d'impression moléculaire peut être développée avec succès en partant des électrodes flexibles d'ITO (ITO-diazo-ZnO). Nous avons obtenu une valeur de LOD de 0,1 nM. Ces résultats hautement prometteurs nous permettent de revendiquer la versatilité de notre approche à réaliser des électrodes à façons pour la détection sélective de substances toxiques, ioniques ou moléculaires.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse a donné un aperçu de la pollution, de ses causes et effets, et des moyens pour réduire la pollution. Notre étude a été consacrée aux ions lourds et aux polluants organiques (colorants et pesticides). Cela est dû à l'augmentation de la morbidité et du taux de mortalité prématurée attribuable à ces polluants. Nous avons montré dans un premier temps dans la première partie de ce manuscrit la définition, la source, le danger sur l'environnement et sur la santé des ions lourds, pesticides et colorants qui ont fait l'objet de notre étude ainsi que les différentes méthodes classiques utilisées pour lutter contre ces polluants.

Malgré que l'utilisation de la majorité des polluants soit fortement réglementée ou interdite en Europe et en Amérique, les pays en voie de développement continuent à largement les utiliser dans différents secteurs. Face à cet énorme danger de ces polluants sur l'environnement et sur la santé, tous les pays du monde entier partagent le fardeau de la pollution et doivent mettre en évidence une forte législation et sensibiliser les gens afin de préserver notre planète. Les chercheurs et les scientifiques de leur part doivent développer des moyens de détection et de quantification, capables de répondre rapidement et à moindre coût, aux besoins d'analyse in situ, particulièrement dans les eaux qui sont les vecteurs communs à de nombreux polluants.

De notre côté nous avons essayé de répondre à ce défi en utilisant des méthodes telles que la photodégradation en présence des photocatalyseurs et les capteurs électrochimiques sensibles, spécifiques, capables de détecter et de quantifier de façon reproductible des polluants dans l'eau. Ces capteurs électrochimiques sont relativement faciles de conception, d'emploi, et ne nécessitent qu'une préparation limitée des échantillons.

L'étude présentée dans le 3^{ème} chapitre concernant la photodégradation des colorants tels que la Rhodamine 6G et le bleu de méthylène nous a permis de montrer l'intérêt de la photocatalyse pour dégrader les polluants organiques. En effet, les tissus en coton décorés de nanoparticules de TiO₂ ont été soumis à un test de solidité de NPs de TiO₂ : pour cela, les échantillons ont été soumis à des ultrasons pour vérifier la capacité des NPs de TiO₂ à rester attachés à la surface des tissus. De manière fortuite, nous avons découvert que la sonication renforçait l'effet photocatalytique malgré l'élimination partielle de quelques nanoparticules de TiO₂. Les mêmes tests ont été répétés avec le bleu de méthylène (BM) et un effet similaire a été observé, car la dégradation photocatalysée du BM entraînait une perte de coloration de 90% en présence du tissu recouvert des NPs de TiO₂ ultrasoniqué pendant 30 minutes. En revanche, un tissu recouvert des NPs de TiO₂ non traité aux ultrasons est 4 fois moins efficace en matière

d'activité photocatalytique, ce qui a été remarqué lors de la dégradation photocatalysée du bleu de méthylène à l'aide d'un tissu non traité aux ultrasons et qui a laissé 40% du colorant dans la solution.

Ce travail confirme de manière concluante que des tissus photocatalytiques sont capables de dégrader des polluants organiques complexes et que la sonication augmente l'activité photocatalytique du photocatalyseur TiO_2 . Le même processus pourrait être étendu à d'autres types de nanocatalyseurs tels que les oxydes mixtes ou le TiO_2 décoré avec un métal noble. Le processus est simple et pourrait être généralisé pour des tests sur terrain et sur différents polluants organiques.

La dernière partie de ce manuscrit présente une étude détaillée sur la détection du mercure et du glyphosate en utilisant l'impression ionique/moléculaire. La détection du mercure a été réalisée par des électrodes en or traitées aux sels de diazonium, puis décorées de nanobâtonnets de ZnO avant de déposer le film du polypyrrole à empreintes ioniques (IIP). La croissance des nanobâtonnets de ZnO a été suivie d'une électropolymérisation du pyrrole en présence des ions cibles Hg^{2+} et de la L-cystéine comme agent chélatant d'ions métalliques. L'étape de modification de surface par le sel de diazonium et la croissance des nanobâtonnets de ZnO dessus ont permis d'augmenter les performances de notre capteur électrochimique (Au-diazo-ZnO/IIP) en termes de sélectivité et de limite de détection (1 pM pour le mercure). Ce qui a été confirmé en faisant la comparaison avec un capteur électrochimique fabriqué directement sur une électrode en or nue sans l'étape de sel de diazonium et sans les nanobâtonnets de ZnO.

Les étapes de compétitivité et de sélectivité ont été réalisées avec plusieurs ions tels que Cu^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} en tenant compte du rayon ionique et de leur concentration en milieu aqueux. Les résultats obtenus ont montré que notre capteur a la capacité de distinguer entre le mercure et différents ions compétitifs, même à faible concentration. Ce capteur peut donc être utilisé pour des applications environnementales pour détecter les ions lourds en laboratoire ou pour des analyses sur terrain.

Le même principe a été utilisé pour détecter le glyphosate. Cet élément toxique a fait l'objet de plusieurs décisions importantes en Europe pour arrêter son exploitation dans le futur. Étant sa médiatisation en raison des risques sanitaires encourus, nous avons démontré que la technique d'impression moléculaire pourra être développée avec succès sur des électrodes d'ITO flexible. La limite de détection était de l'ordre de 0,1 nM. Ainsi les résultats présentés dans ce manuscrit sont encourageants et ouvrent la possibilité d'envisager d'autres polluants avec les mêmes techniques simples et peu coûteuses.

Références

1. Schnoor, J.L. *Environmental Modeling: Fate and Transport of Pollutants in Water, Air, and Soil.*; John Wiley and Sons, 1996;
2. Jacobson, M.Z. Review of Solutions to Global Warming, Air Pollution, and Energy Security. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 148–173.
3. Mirsal, I.A. *Soil Pollution*; Springer, 2008;
4. Heath, A.G. *Water Pollution and Fish Physiology*; CRC press, 1995;
5. Schwarzenbach, R.P.; Egli, T.; Hofstetter, T.B.; Von Gunten, U.; Wehrli, B. Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources* **2010**, *35*, 109–136.
6. Brunekreef, B.; Holgate, S.T. Air Pollution and Health. *The lancet* **2002**, *360*, 1233–1242.
7. Clark, R.B.; Frid, C.; Attrill, M. *Marine Pollution*; Clarendon Press Oxford, 1989;
8. Bose, B.K. Global Warming: Energy, Environmental Pollution, and the Impact of Power Electronics. *IEEE Industrial Electronics Magazine* **2010**, *4*, 6–17.
9. Tsuji, H.; Gupta, A.K.; Hasegawa, T.; Katsuki, M.; Kishimoto, K.; Morita, M. *High Temperature Air Combustion: From Energy Conservation to Pollution Reduction*; CRC press, 2002;
10. Daly, A.; Zannetti, P. An Introduction to Air Pollution—Definitions, Classifications, and History. *Ambient air pollution. P. Zannetti, D. Al-Ajmi and S. Al-Rashied, The Arab School for Science and Technology and The EnviroComp Institute* **2007**, 1–14.
11. Economopoulos, A.P.; Organization, W.H. *Assessment of Sources of Air, Water, and Land Pollution: A Guide to Rapid Source Inventory Techniques and Their Use in Formulating Environmental Control Strategies*; World Health Organization, 1993;
12. Organization, W.H. *Rapid Assessment of Sources of Air, Water, and Land Pollution.*; Geneva, Switzerland, 1982;
13. Rweyemamu, A.R.; Nkansah, M.A.; Darko, G.; Dodd, M. Contamination and Human Health Risk Due to Toxic Metals in Dust from Transport Stations in the Kumasi Metropolis, Ghana. *Chemistry Africa* **2020**, *3*, 831–843, doi:10.1007/s42250-020-00174-z.
14. Stansfeld, S.A.; Matheson, M.P. Noise Pollution: Non-Auditory Effects on Health. *British medical bulletin* **2003**, *68*, 243–257.
15. Longcore, T.; Rich, C. Ecological Light Pollution. *Frontiers in Ecology and the Environment* **2004**, *2*, 191–198.
16. Eriksen, M.; Lebreton, L.C.; Carson, H.S.; Thiel, M.; Moore, C.J.; Bororro, J.C.; Galgani, F.; Ryan, P.G.; Reisser, J. Plastic Pollution in the World’s Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PloS one* **2014**, *9*, e111913.
17. Balmori, A. Electromagnetic Pollution from Phone Masts. Effects on Wildlife. *Pathophysiology* **2009**, *16*, 191–199.
18. Vegter, A.C.; Barletta, M.; Beck, C.; Borrero, J.; Burton, H.; Campbell, M.L.; Costa, M.F.; Eriksen, M.; Eriksson, C.; Estrades, A. Global Research Priorities to Mitigate Plastic Pollution Impacts on Marine Wildlife. *Endangered Species Research* **2014**, *25*, 225–247.
19. Longo, B.M.; Yang, W. Acute Bronchitis and Volcanic Air Pollution: A Community-Based Cohort Study at Kilauea Volcano, Hawaii, USA. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* **2008**, *71*, 1565–1571.
20. Beasley, R.P. Erosion and Sediment Pollution Control. *Erosion and sediment pollution control.* **1972**.
21. D’Amato, G.; Cecchi, L.; Bonini, S.; Nunes, C.; Annesi-Maesano, I.; Behrendt, H.; Liccardi, G.; Popov, T.; Van Cauwenberge, P. Allergenic Pollen and Pollen Allergy in Europe. *Allergy* **2007**, *62*, 976–990.
22. Schumann, U.; Huntrieser, H. The Global Lightning-Induced Nitrogen Oxides Source. **2007**.
23. Sastry, N. Forest Fires, Air Pollution, and Mortality in Southeast Asia. *Demography* **2002**, *39*, 1–23.
24. Ansari, A.A.; Singh, I.B.; Tobschall, H.J. Role of Monsoon Rain on Concentrations and Dispersion Patterns of Metal Pollutants in Sediments and Soils of the Ganga Plain, India. *Environmental Geology* **2000**, *39*, 221–237.
25. Shrivastava, A.; Barla, A.; Singh, S.; Mandraha, S.; Bose, S. Arsenic Contamination in Agricultural Soils of Bengal Deltaic Region of West Bengal and Its Higher Assimilation in Monsoon Rice. *Journal of Hazardous Materials* **2017**, *324*, 526–534, doi:10.1016/j.jhazmat.2016.11.022.

26. Popp, D. International Innovation and Diffusion of Air Pollution Control Technologies: The Effects of NOX and SO2 Regulation in the US, Japan, and Germany. *Journal of Environmental Economics and Management* **2006**, *51*, 46–71.
27. Chen, S.-C.; Liao, C.-M. Health Risk Assessment on Human Exposed to Environmental Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution Sources. *Science of the total environment* **2006**, *366*, 112–123.
28. Zhu, L.; Wang, J. Sources and Patterns of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution in Kitchen Air, China. *Chemosphere* **2003**, *50*, 611–618.
29. Levy, R.J. Carbon Monoxide Pollution and Neurodevelopment: A Public Health Concern. *Neurotoxicology and teratology* **2015**, *49*, 31–40.
30. Akoto, O.; Bruce, T.N.; Darko, D. Heavy Metals Pollution Profiles in Streams Serving the Owabi Reservoir. *African Journal of Environmental Science and Technology* **2008**, *2*, 354–359.
31. Cang, L. Heavy Metals Pollution in Poultry and Livestock Feeds and Manures under Intensive Farming in Jiangsu Province, China. *Journal of Environmental Sciences* **2004**, *16*, 371–374.
32. Tyler, G. Heavy Metal Pollution and Soil Enzymatic Activity. *Plant and Soil* **1974**, *41*, 303–311.
33. Ogunfowokan, A.O.; Adekunle, A.S.; Oyebode, B.A.; Oyekunle, J.A.O.; Komolafe, A.O.; Omoniyi-Esan, G.O. Determination of Heavy Metals in Urine of Patients and Tissue of Corpses by Atomic Absorption Spectroscopy. *Chemistry Africa* **2019**, *2*, 699–712, doi:10.1007/s42250-019-00073-y.
34. Woodwell, G.M. Effects of Pollution on the Structure and Physiology of Ecosystems. *Science* **1970**, *168*, 429–433.
35. Arceivala, S.J.; Asolekar, S.R. *Wastewater Treatment for Pollution Control and Reuse*; Tata McGraw-Hill Education, 2006;
36. Şchiopu, A.-M.; Apostol, I.; Hodoreanu, M.; Gavrilesco, M. Solid waste in Romania: Management, treatment and pollution prevention practices. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)* **2007**, *6*.
37. Heck, R.M.; Farrauto, R.J.; Gulati, S.T. *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*; John Wiley & Sons, 2016;
38. Waite, R. *Household Waste Recycling*; Routledge, 2013;
39. Polprasert, C.; Koottatep, T. *Organic Waste Recycling*; IWA publishing, 2007;
40. Elbir, T.; Müezzinoğlu, A.; Bayram, A. Evaluation of Some Air Pollution Indicators in Turkey. *Environment International* **2000**, *26*, 5–10.
41. Jain, R.K.; Moura, J.M.; Kontokosta, C.E. Big Data+ Big Cities: Graph Signals of Urban Air Pollution [Exploratory Sp]. *IEEE Signal Processing Magazine* **2014**, *31*, 130–136.
42. Henshilwood, C.S.; d’Errico, F.; Watts, I. Engraved Ochres from the Middle Stone Age Levels at Blombos Cave, South Africa. *Journal of Human Evolution* **2009**, *57*, 27–47, doi:10.1016/j.jhevol.2009.01.005.
43. Henshilwood, C.S.; d’Errico, F.; Niekerk, K.L. van; Coquinot, Y.; Jacobs, Z.; Lauritzen, S.-E.; Menu, M.; García-Moreno, R. A 100,000-Year-Old Ochre-Processing Workshop at Blombos Cave, South Africa. *Science* **2011**, *334*, 219–222, doi:10.1126/science.1211535.
44. Leroi-Gourhan, A. The Archaeology of Lascaux Cave. *Scientific American* **1982**, *246*, 104–113.
45. Barnett, J.R.; Miller, S.; Pearce, E. Colour and Art: A Brief History of Pigments. *Optics & Laser Technology* **2006**, *38*, 445–453, doi:10.1016/j.optlastec.2005.06.005.
46. Bechtold, T.; Mussak, R. *Handbook of Natural Colorants*; John Wiley & Sons, 2009; ISBN 978-0-470-74496-3.
47. García-Diez, B.O.; Vigiola-Toña, I.; Abaunza, A.; Moreno, I.S.; Javier Angulo, M. Humanisation: Un Point de Vue Archéologique Sur Le Processus d’homínisation. **2016**.
48. 8 Septembre 1940 : Découverte de La Grotte de Lascaux - Revue Des Deux Mondes Available online: <https://www.revuedesdeuxmondes.fr/8-septembre-1940-decouverte-de-grotte-de-lascaux/> (accessed on 17 October 2021).
49. Vmf Enseignants Available online: <https://enseignants.vmfpatrimoine.org/annee-europreenne-du-patrimoine/lart-parietal-de-la-grotte-chauvet-pont-darc-france-le-site-prehistorique-daltamira-espagne> (accessed on 17 October 2021).
50. Holme, I. Sir William Henry Perkin: A Review of His Life, Work and Legacy. *Coloration Technology* **2006**, *122*, 235–251, doi:10.1111/j.1478-4408.2006.00041.x.
51. Abraham, T.E.; Senan, R.C.; Shaffiqu, T.S.; Roy, J.J.; Poulouse, T.P.; Thomas, P.P. Bioremediation of Textile Azo Dyes by an Aerobic Bacterial Consortium Using a Rotating Biological Contactor. *Biotechnology Progress* **2003**, *19*, 1372–1376, doi:10.1021/bp034062f.

52. Perkin Mauve Available online: https://americanhistory.si.edu/collections/search/object/nmah_2344 (accessed on 17 October 2021).
53. Kalsi, P.S. *Spectroscopy of Organic Compounds*; New Age International, 2007; ISBN 978-81-224-1543-8.
54. Abrahart, E.N. Dyes and their intermediates. **19770000**.
55. Gregory, P. Classification of Dyes by Chemical Structure. In *The Chemistry and Application of Dyes*; Waring, D.R., Hallas, G., Eds.; Topics in Applied Chemistry; Springer US: Boston, MA, 1990; pp. 17–47 ISBN 978-1-4684-7715-3.
56. Griffiths, J. *Colour and Constitution of Organic Molecules*; Academic Press, 1976; ISBN 978-0-12-303550-9.
57. Bamfield, P. *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*; Royal Society of Chemistry, 2010; ISBN 978-1-84973-103-4.
58. Mansour, H.; Boughzala, O.; Dridi, D.; Barillier, D.; Chekir-Ghedira, L.; Mosrati, R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *rseau* **2011**, *24*, 209–238, doi:<https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
59. Elliott, A.; Hanby, W.E.; Malcolm, B.R. The near Infra-Red Absorption Spectra of Natural and Synthetic Fibres. *British Journal of Applied Physics* **1954**, *5*, 377–381, doi:10.1088/0508-3443/5/11/301.
60. Nohynek, G.J.; Fautz, R.; Benech-Kieffer, F.; Toutain, H. Toxicity and Human Health Risk of Hair Dyes. *Food and Chemical Toxicology* **2004**, *42*, 517–543, doi:10.1016/j.fct.2003.11.003.
61. Chung, K.-T. Azo Dyes and Human Health: A Review. *Journal of Environmental Science and Health, Part C* **2016**, *34*, 233–261, doi:10.1080/10590501.2016.1236602.
62. Hammami, S. Étude de Dégradation Des Colorants de Textile Par Les Procédés d'oxydation Avancée. Application à La Dépollution Des Rejets Industriels. PhD Thesis, Université de Marne la Vallée, 2008.
63. Sweat And Leather At Chouara Tannery, Morocco • Passport & Pixels.
64. Dorize, L. Afrique: Maghreb: Maroc: Région de Fès-Boulemane: Fès: Fès El Bali: Tanneries de La Médina. **1982**.
65. Anliker, R.; Dürig, G.; Steinle, D.; Moriconi, E.J. List of Colorants to Be Classified as Toxic. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1988**, *104*, 223–225, doi:10.1111/j.1478-4408.1988.tb01164.x.
66. Angelini, L.G.; Bertoli, A.; Rolandelli, S.; Pistelli, L. Agronomic Potential of Reseda Luteola L. as New Crop for Natural Dyes in Textiles Production. *Industrial Crops and Products* **2003**, *17*, 199–207, doi:10.1016/S0926-6690(02)00099-7.
67. Hassaan, M.A.; Nemr, A.E. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *American Journal of Environmental Science and Engineering* **2017**, *1*, 64, doi:10.11648/j.ajese.20170103.11.
68. Reife, A. Dyes, Environmental Chemistry. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* **2000**.
69. Wakankar, D.M. 5 - Regulations relating to the use of textile dyes and chemicals. In *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*; Gulrajani, M.L., Ed.; Woodhead Publishing Series in Textiles; Woodhead Publishing, 2013; pp. 105–132 ISBN 978-0-85709-433-9.
70. Reza, K.M.; Kurny, A.; Gulshan, F. Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂: A Review. *Appl Water Sci* **2017**, *7*, 1569–1578, doi:10.1007/s13201-015-0367-y.
71. Lopes, O.F.; Paris, E.C.; Ribeiro, C. Synthesis of Nb₂O₅ Nanoparticles through the Oxidant Peroxide Method Applied to Organic Pollutant Photodegradation: A Mechanistic Study. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *144*, 800–808.
72. Sheng, Y.; Wei, Z.; Miao, H.; Yao, W.; Li, H.; Zhu, Y. Enhanced Organic Pollutant Photodegradation via Adsorption/Photocatalysis Synergy Using a 3D g-C₃N₄/TiO₂ Free-Separation Photocatalyst. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *370*, 287–294.
73. Bessekhoud, Y.; Robert, D.; Weber, J.V. Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ Heterojunctions as an Available Configuration for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *163*, 569–580.
74. Tong, Z.; Yang, D.; Xiao, T.; Tian, Y.; Jiang, Z. Biomimetic Fabrication of G-C₃N₄/TiO₂ Nanosheets with Enhanced Photocatalytic Activity toward Organic Pollutant Degradation. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *260*, 117–125.
75. Ma, X.; Xiang, Q.; Liao, Y.; Wen, T.; Zhang, H. Visible-Light-Driven CdSe Quantum Dots/Graphene/TiO₂ Nanosheets Composite with Excellent Photocatalytic Activity for E. Coli Disinfection and Organic Pollutant Degradation. *Applied Surface Science* **2018**, *457*, 846–855.

76. Aramendia, E.; Barandiaran, M.J.; Grade, J.; Blease, T.; Asua, J.M. Improving Water Sensitivity in Acrylic Films Using Surfmers. *Langmuir* **2005**, *21*, 1428–1435.
77. Chatterjee, D.; Dasgupta, S. Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2005**, *6*, 186–205.
78. Kisch, H. Heterogeneous photocatalysis by metal sulfide semiconductor powders. *Journal of Information Recording Materials* **1989**, *17*, 363–372.
79. Herrmann, J.-M. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catalysis today* **1999**, *53*, 115–129.
80. Vincent, G. Procédé d'élimination de La Pollution de l'air Par Traitement Photocatalytique: Application Aux COVs. PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
81. Pelizzetti, E.; Serpone, N. *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*; Springer Science & Business Media, 2012; Vol. 174;.
82. Cieřla, P.; Kocot, P.; Mytych, P.; Stasicka, Z. Homogeneous Photocatalysis by Transition Metal Complexes in the Environment. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *224*, 17–33, doi:10.1016/j.molcata.2004.08.043.
83. Ibhaddon, A.O.; Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* **2013**, *3*, 189–218.
84. Ibhaddon, A.O. Multifunctional TiO₂ Catalysis and Applications. In Proceedings of the Proceedings of Green Chemistry and Engineering International Conference; 2008.
85. Cho, M.; Chung, H.; Choi, W.; Yoon, J. Linear Correlation between Inactivation of E. Coli and OH Radical Concentration in TiO₂ Photocatalytic Disinfection. *Water research* **2004**, *38*, 1069–1077.
86. Raziq, F.; Sun, L.; Wang, Y.; Zhang, X.; Humayun, M.; Ali, S.; Bai, L.; Qu, Y.; Yu, H.; Jing, L. Synthesis of Large Surface-Area g-C₃N₄ Comodified with MnO_x and Au-TiO₂ as Efficient Visible-Light Photocatalysts for Fuel Production. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1701580.
87. Kamegawa, T.; Shimizu, Y.; Yamashita, H. Superhydrophobic Surfaces with Photocatalytic Self-Cleaning Properties by Nanocomposite Coating of TiO₂ and Polytetrafluoroethylene. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 3697–3700.
88. Feng, X.; Zhai, J.; Jiang, L. The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO₂ Nanorod Films. *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 5245–5248.
89. Adjimi, S. Contribution à l'élaboration d'un Papier Photocatalytique. Application à La Réduction Des Composés Organiques Volatils. PhD Thesis, Thèse de doctorat, 2012.
90. Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D.A. TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surface science reports* **2008**, *63*, 515–582.
91. Reed, N.L.; Herman, M.I.; Miltchev, V.P.; Yoon, T.P. Photocatalytic Oxyamination of Alkenes: Copper (II) Salts as Terminal Oxidants in Photoredox Catalysis. *Organic letters* **2018**, *20*, 7345–7350.
92. Li, L.; Zhu, W.; Zhang, P.; Chen, Z.; Han, W. Photocatalytic Oxidation and Ozonation of Catechol over Carbon-Black-Modified Nano-TiO₂ Thin Films Supported on Al Sheet. *Water research* **2003**, *37*, 3646–3651.
93. Saggiaro, E.M.; Oliveira, A.S.; Pavesi, T.; Maia, C.G.; Ferreira, L.F.V.; Moreira, J.C. Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of Model Textile Wastewaters Containing Azo Dyes. *Molecules* **2011**, *16*, 10370–10386.
94. Saquib, M.; Tariq, M.A.; Faisal, M.; Muneer, M. Photocatalytic Degradation of Two Selected Dye Derivatives in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Desalination* **2008**, *219*, 301–311.
95. Muneer, M.; Bahnemann, D. Semiconductor-Mediated Photocatalyzed Degradation of Two Selected Pesticide Derivatives, Terbacil and 2, 4, 5-Tribromoimidazole, in Aqueous Suspension. *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *36*, 95–111.
96. Pelizzetti, E.; Carlin, V.; Minero, C.; Grätzel, M. Enhancement of the Rate of Photocatalytic Degradation on TiO₂ of 2-Chlorophenol, 2, 7-Dichlorodibenzodioxin and Atrazine by Inorganic Oxidizing Species. *New journal of chemistry (1987)* **1991**, *15*, 351–359.
97. So, C.M.; Cheng, M.Y.; Yu, J.C.; Wong, P.K. Degradation of Azo Dye Procion Red MX-5B by Photocatalytic Oxidation. *Chemosphere* **2002**, *46*, 905–912.
98. Lee, J.-M.; Kim, M.-S.; Hwang, B.; Bae, W.; Kim, B.-W. Photodegradation of Acid Red 114 Dissolved Using a Photo-Fenton Process with TiO₂. *Dyes and Pigments* **2003**, *56*, 59–67.
99. Prado, A.G.; Bolzon, L.B.; Pedroso, C.P.; Moura, A.O.; Costa, L.L. Nb₂O₅ as Efficient and Recyclable Photocatalyst for Indigo Carmine Degradation. *Applied catalysis B: environmental* **2008**, *82*, 219–224.

100. Aguedach, A.; Brosillon, S.; Morvan, J. Photocatalytic Degradation of Azo-Dyes Reactive Black 5 and Reactive Yellow 145 in Water over a Newly Deposited Titanium Dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *57*, 55–62.
101. Gulshan, F.; Yanagida, S.; Kameshima, Y.; Isobe, T.; Nakajima, A.; Okada, K. Various Factors Affecting Photodecomposition of Methylene Blue by Iron-Oxides in an Oxalate Solution. *Water research* **2010**, *44*, 2876–2884.
102. Mozia, S.; Morawski, A.W.; Toyoda, M.; Inagaki, M. Application of Anatase-Phase TiO₂ for Decomposition of Azo Dye in a Photocatalytic Membrane Reactor. *Desalination* **2009**, *241*, 97–105.
103. Mehrotra, K.; Yablonsky, G.S.; Ray, A.K. Macro Kinetic Studies for Photocatalytic Degradation of Benzoic Acid in Immobilized Systems. *Chemosphere* **2005**, *60*, 1427–1436.
104. Soares, E.T.; Lansarin, M.A.; Moro, C.C. A Study of Process Variables for the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2007**, *24*, 29–36.
105. Zhou, S.; Ray, A.K. Kinetic Studies for Photocatalytic Degradation of Eosin B on a Thin Film of Titanium Dioxide. *Industrial & engineering chemistry research* **2003**, *42*, 6020–6033.
106. Saquib, M.; Muneer, M. TiO₂-Mediated Photocatalytic Degradation of a Triphenylmethane Dye (Gentian Violet), in Aqueous Suspensions. *Dyes and pigments* **2003**, *56*, 37–49.
107. Kiriakidou, F.; Kondarides, D.I.; Verykios, X.E. The Effect of Operational Parameters and TiO₂-Doping on the Photocatalytic Degradation of Azo-Dyes. *Catalysis Today* **1999**, *54*, 119–130.
108. Sakthivel, S.; Neppolian, B.; Shankar, M.V.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar energy materials and solar cells* **2003**, *77*, 65–82.
109. Augugliaro, V.; Baiocchi, C.; Prevot, A.B.; García-López, E.; Loddo, V.; Malato, S.; Marci, G.; Palmisano, L.; Pazzi, M.; Pramauro, E. Azo-Dyes Photocatalytic Degradation in Aqueous Suspension of TiO₂ under Solar Irradiation. *Chemosphere* **2002**, *49*, 1223–1230.
110. Sohrobi, M.R.; Ghavami, M. Photocatalytic Degradation of Direct Red 23 Dye Using UV/TiO₂: Effect of Operational Parameters. *Journal of hazardous materials* **2008**, *153*, 1235–1239.
111. Neppolian, B.; Choi, H.C.; Sakthivel, S.; Arabindoo, B.; Murugesan, V. Solar Light Induced and TiO₂ Assisted Degradation of Textile Dye Reactive Blue 4. *Chemosphere* **2002**, *46*, 1173–1181.
112. Neppolian, B.; Choi, H.C.; Sakthivel, S.; Arabindoo, B.; Murugesan, V. Solar/UV-Induced Photocatalytic Degradation of Three Commercial Textile Dyes. *Journal of hazardous materials* **2002**, *89*, 303–317.
113. Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A.R. Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water: Investigation of the Effect of Operational Parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *157*, 111–116.
114. Giwa, A.; Nkeonye, P.O.; Bello, K.A.; Kolawole, E.G.; Campos, A.O. Solar Photocatalytic Degradation of Reactive Yellow 81 and Reactive Violet 1 in Aqueous Solution Containing Semiconductor Oxides. *International Journal of Applied* **2012**, *2*, 90–105.
115. Zhang, T.; Oyama, T.; Horikoshi, S.; Hidaka, H.; Zhao, J.; Serpone, N. Photocatalyzed N-Demethylation and Degradation of Methylene Blue in Titania Dispersions Exposed to Concentrated Sunlight. *Solar energy materials and solar cells* **2002**, *73*, 287–303.
116. Tang, W.Z.; Zhang, Z.; An, H.; Quintana, M.O.; Torres, D.F. TiO₂/UV Photodegradation of Azo Dyes in Aqueous Solutions. *Environmental technology* **1997**, *18*, 1–12.
117. Poullos, I.; Avranas, A.; Rekliti, E.; Zouboulis, A. Photocatalytic Oxidation of Auramine O in the Presence of Semiconducting Oxides. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* **2000**, *75*, 205–212.
118. Wang, N.; Li, J.; Zhu, L.; Dong, Y.; Tang, H. Highly Photocatalytic Activity of Metallic Hydroxide/Titanium Dioxide Nanoparticles Prepared via a Modified Wet Precipitation Process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2008**, *198*, 282–287.
119. Bubacz, K.; Choina, J.; Dolat, D.; Morawski, A.W. Methylene Blue and Phenol Photocatalytic Degradation on Nanoparticles of Anatase TiO₂. *Polish Journal of Environmental Studies* **2010**, *19*.
120. Ling, C.M.; Mohamed, A.R.; Bhatia, S. Performance of Photocatalytic Reactors Using Immobilized TiO₂ Film for the Degradation of Phenol and Methylene Blue Dye Present in Water Stream. *Chemosphere* **2004**, *57*, 547–554.
121. Guillard, C.; Lachheb, H.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Herrmann, J.-M. Influence of Chemical Structure of Dyes, of pH and of Inorganic Salts on Their Photocatalytic Degradation by TiO₂

- Comparison of the Efficiency of Powder and Supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *158*, 27–36.
122. Zielińska, B.; Grzechulska, J.; Kaleńczuk, R.J.; Morawski, A.W. The PH Influence on Photocatalytic Decomposition of Organic Dyes over A11 and P25 Titanium Dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *45*, 293–300.
 123. Zielińska, B.; Grzechulska, J.; Morawski, A.W. Photocatalytic Decomposition of Textile Dyes on TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *157*, 65–70.
 124. Senthilkumaar, S.; Porkodi, K.; Gomathi, R.; Manonmani, N. Sol–Gel Derived Silver Doped Nanocrystalline Titania Catalysed Photodegradation of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Dyes and Pigments* **2006**, *69*, 22–30.
 125. Wei, T.Y.; Wan, C.C. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Phenol with Titanium Dioxide Powders. *Industrial & engineering chemistry research* **1991**, *30*, 1293–1300.
 126. Qamar, M.; Saquib, M.; Muneer, M. Photocatalytic Degradation of Two Selected Dye Derivatives, Chromotrope 2B and Amido Black 10B, in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Dyes and Pigments* **2005**, *65*, 1–9.
 127. Hung, C.-H.; Yuan, C. Reduction of Azo-Dye Via TiO₂-Photocatalysis. *JOURNAL-CHINESE INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING* **2000**, *10*, 209–216.
 128. Watson, S.S.; Beydoun, D.; Scott, J.A.; Amal, R. The Effect of Preparation Method on the Photoactivity of Crystalline Titanium Dioxide Particles. *Chemical Engineering Journal* **2003**, *95*, 213–220.
 129. Chen, Y.; Wang, K.; Lou, L. Photodegradation of Dye Pollutants on Silica Gel Supported TiO₂ Particles under Visible Light Irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *163*, 281–287.
 130. Xiaohong, W.; Zhaohua, J.; Huiling, L.; Shigang, X.; Xinguo, H. Photo-Catalytic Activity of Titanium Dioxide Thin Films Prepared by Micro-Plasma Oxidation Method. *Thin Solid Films* **2003**, *441*, 130–134.
 131. Zhang, Z.; Wang, C.-C.; Zakaria, R.; Ying, J.Y. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10871–10878, doi:10.1021/jp982948+.
 132. Tanaka, K.; Capule, M.F.; Hisanaga, T. Effect of Crystallinity of TiO₂ on Its Photocatalytic Action. *Chemical Physics Letters* **1991**, *187*, 73–76.
 133. Muggli, D.S.; Ding, L. Photocatalytic Performance of Sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during Oxidation of Organics. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *32*, 181–194.
 134. Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis* **2001**, *203*, 82–86.
 135. Kuang, S.; Yang, L.; Luo, S.; Cai, Q. Fabrication, Characterization and Photoelectrochemical Properties of Fe₂O₃ Modified TiO₂ Nanotube Arrays. *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 7385–7388.
 136. Khan, S.U.; Al-Shahry, M.; Ingler, W.B. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified N-TiO₂. *science* **2002**, *297*, 2243–2245.
 137. Atta, N.F.; Amin, H.M.; Khalil, M.W.; Galal, A. Nanotube Arrays as Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells Using Metal Phthalocyanine Dyes. *Int J Electrochem Sci* **2011**, *6*, 3316–3332.
 138. Konstantinou, I.K.; Albanis, T.A. TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *49*, 1–14.
 139. Muruganandham, M.; Swaminathan, M. Solar Photocatalytic Degradation of a Reactive Azo Dye in TiO₂-Suspension. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, *81*, 439–457.
 140. Gonçalves, M.S.T.; Pinto, E.M.; Nkeonye, P.; Oliveira-Campos, A.M. Degradation of CI Reactive Orange 4 and Its Simulated Dyebath Wastewater by Heterogeneous Photocatalysis. *Dyes and Pigments* **2005**, *64*, 135–139.
 141. Ollis, D.F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. Photocatalyzed Destruction of Water Contaminants. *Environmental Science & Technology* **1991**, *25*, 1522–1529.
 142. Chanathaworn, J.; Bunyakan, C.; Wiyaratn, W.; Chungsiriporn, J. Photocatalytic Decolorization of Basic Dye by TiO₂ Nanoparticle in Photoreactor. *Songklanakarin Journal of Science & Technology* **2012**, *34*.
 143. Helali, S. Application de La Photocatalyse Pour La Dégradation Des Polluants Chimiques et Bactériologiques Dans l'eau En Utilisant Des Catalyseurs Irradiés Par Des Photons de Lumière Naturelle Ou Artificielle (UV-A/UV-B). PhD Thesis, 2012.

144. Singh, P.; Sharma, K.; Hasija, V.; Sharma, V.; Sharma, S.; Raizada, P.; Singh, M.; Saini, A.K.; Hosseini-Bandegharai, A.; Thakur, V.K. Systematic Review on Applicability of Magnetic Iron Oxides–Integrated Photocatalysts for Degradation of Organic Pollutants in Water. *Materials Today Chemistry* **2019**, *14*, 100186.
145. Costa, L.G. Toxicology of Pesticides: A Brief History. In Proceedings of the Toxicology of Pesticides; Costa, L.G., Galli, C.L., Murphy, S.D., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1987; pp. 1–10.
146. Carvalho, F.P. Pesticides, Environment, and Food Safety. *Food and Energy Security* **2017**, *6*, 48–60, doi:10.1002/fes3.108.
147. Cooper, J.; Dobson, H. The Benefits of Pesticides to Mankind and the Environment. *Crop Protection* **2007**, *26*, 1337–1348.
148. Sarwar, M. The Dangers of Pesticides Associated with Public Health and Preventing of the Risks. *International Journal of Bioinformatics and Biomedical Engineering* **2015**, *1*, 130–136.
149. Lah, K. *Effects of Pesticides on Human Health Toxipedia*; 2011;
150. Berry, C. Glyphosate and Cancer: The Importance of the Whole Picture. *Pest Management Science* **2020**.
151. Multigner, L.; Ndong, J.R.; Giusti, A.; Romana, M.; Delacroix-Maillard, H.; Cordier, S.; Jégou, B.; Thome, J.P.; Blanchet, P. Chlordecone Exposure and Risk of Prostate Cancer. *Journal of Clinical Oncology* **2010**, *28*, 3457–3462.
152. Velini, E.D.; Duke, S.O.; Trindade, M.L.B.; Meschede, D.K.; Carbonari, C.A. Mode of Action of Glyphosate. *DK Meschede, CA Carbonari and MLB Trindade (Eds.). FEPAF, Botucatu* **2009**, 113–134.
153. MARLIERE, F. Mesure Des Pesticides Dans l’atmosphère. *Institut Nationale de l’Environnement Industriel et des Risques. France* **2000**.
154. Piotrowski, V.E.A. SYNTHÈSE: Perturbateurs Endocriniens: Enjeux et Défis Autour de Leur Réglementation En Europe. *Environnement, Risques & Santé* **2018**, *3*, 22.
155. Directive 2006/42/CE du parlement européen et du conseil du 17 mai 2006 relative aux machines et modifiant la directive 95/16/CE (refonte) 2006;
156. Babut, M.; Flammarion, P.; GARRIC, J. Les Conséquences Biologiques Des Produits Phytosanitaires Dans Les Cours d’eau. *Ingénieries Numéro Spécial «Phytosanitaires: transfert, diagnostic et solutions correctives* **2001**, 5–13.
157. Morrissey, I.; Oggioni, M.R.; Knight, D.; Curiao, T.; Coque, T.; Kalkanci, A.; Martinez, J.L. Evaluation of Epidemiological Cut-Off Values Indicates That Biocide Resistant Subpopulations Are Uncommon in Natural Isolates of Clinically-Relevant Microorganisms. *PLoS One* **2014**, *9*, doi:10.1371/journal.pone.0086669.
158. Sæthre, M.-G.; Ørpen, H.M.; Hofsvang, T. Action Programmes for Pesticide Risk Reduction and Pesticide Use in Different Crops in Norway. *Crop Protection* **1999**, *18*, 207–215, doi:10.1016/S0261-2194(99)00018-6.
159. Bai, S.H.; Ogbourne, S.M. Glyphosate: Environmental Contamination, Toxicity and Potential Risks to Human Health via Food Contamination. *Environ Sci Pollut Res* **2016**, *23*, 18988–19001, doi:10.1007/s11356-016-7425-3.
160. Taiwo, A.M. A Review of Environmental and Health Effects of Organochlorine Pesticide Residues in Africa. *Chemosphere* **2019**, *220*, 1126–1140, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.01.001.
161. Piel, C.; Pouchieu, C.; Carles, C.; Béziat, B.; Boulanger, M.; Bureau, M.; Busson, A.; Grüber, A.; Lecluse, Y.; Migault, L.; et al. Agricultural Exposures to Carbamate Herbicides and Fungicides and Central Nervous System Tumour Incidence in the Cohort AGRICAN. *Environment International* **2019**, *130*, 104876, doi:10.1016/j.envint.2019.05.070.
162. Rimayi, C.; Odusanya, D.; Weiss, J.M.; de Boer, J.; Chimuka, L. Seasonal Variation of Chloro-s-Triazines in the Hartbeespoort Dam Catchment, South Africa. *Science of The Total Environment* **2018**, *613–614*, 472–482, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.119.
163. Vitianoza, N.; Nurmaini, T.A. Use of Pesticides and Pesticides Poisoning to Farmers in Juhar Ginting Sadanioga Village, Karo Regency. *International Journal of Toxicology* **2019**, *4*, 089–094.
164. Lockwood, A.H. Pesticides and Parkinsonism: Is There an Etiological Link? *Current opinion in neurology* **2000**, *13*, 687–690.
165. Sheiner, E.K.; Sheiner, E.; Hammel, R.D.; Potashnik, G.; Carel, R. Effect of Occupational Exposures on Male Fertility: Literature Review. *Industrial health* **2003**, *41*, 55–62.

166. Jurewicz, J.; Hanke, W. Prenatal and Childhood Exposure to Pesticides and Neurobehavioral Development: Review of Epidemiological Studies. *International journal of occupational medicine and environmental health* **2008**, *21*, 121–132.
167. Hoffman, D.J.; Rattner, B.A.; Burton Jr, G.A.; Cairns Jr, J. *Handbook of Ecotoxicology*; CRC press, 2002;
168. Jayaraj, R.; Megha, P.; Sreedev, P. Organochlorine Pesticides, Their Toxic Effects on Living Organisms and Their Fate in the Environment. *Interdisciplinary toxicology* **2016**, *9*, 90–100.
169. Kouzayha, A. Développement Des Méthodes Analytiques Pour La Détection et La Quantification de Traces Des HAP et de Pesticides Dans l'eau. Application à l'évaluation de La Qualité Des Eaux Libanaises. PhD Thesis, 2011.
170. Barriuso, E.; Calvet, R.; Schiavon, M.; Soulas, G. Les Pesticides et Les Polluants Organiques Des Sols. *Etude et gestion des sols* **1996**, *3*, 279–296.
171. Dasgupta, S.; Meisner, C.; Wheeler, D.; Xuyen, K.; Lam, N.T. Pesticide Poisoning of Farm Workers—Implications of Blood Test Results from Vietnam. *International journal of hygiene and environmental health* **2007**, *210*, 121–132.
172. Calvert, G.M.; Karnik, J.; Mehler, L.; Beckman, J.; Morrissey, B.; Sievert, J.; Barrett, R.; Lackovic, M.; Mabee, L.; Schwartz, A. Acute Pesticide Poisoning among Agricultural Workers in the United States, 1998–2005. *American journal of industrial medicine* **2008**, *51*, 883–898.
173. Uram, C. International Regulation of the Sale and Use of Pesticides. *Nw. J. Int'l L. & Bus.* **1989**, *10*, 460.
174. Ecobichon, D.J. Pesticide Use in Developing Countries. *Toxicology* **2001**, *160*, 27–33.
175. FAO. *Code International de Conduite Pour La Distribution et l'utilisation Des Pesticides (Version Révisée): (Version Adoptée Lors de La Cent Vingt-Troisième Session Du Conseil de La FAO En Novembre 2002)*; Food & Agriculture Org., 2003;
176. Islam, Md.N.; Bint-E-Naser, S.F.; Khan, M.S. Pesticide Food Laws and Regulations. In *Pesticide Residue in Foods: Sources, Management, and Control*; Khan, M.S., Rahman, M.S., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp. 37–51 ISBN 978-3-319-52683-6.
177. Regulation, E.U. No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 Concerning the Placing of Plant Protection Products on the Market and Repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC. *EU, Brussels* **2009**.
178. NAP, U. *UK National Action Plan for the Sustainable Use of Pesticides (Plant Protection Products)*; 2013;
179. Stark, G. EU Pesticide Legislation-an Update. *Aspects of Applied Biology* **2011**, 259–262.
180. Williams, J.C. New EU Pesticide Legislation-the View of a Manufacturer. In Proceedings of the The Dundee Conference. Crop Protection in Northern Britain, 2012, Dundee, UK, 28-29 February 2012; The Association for Crop Protection in Northern Britain, 2012; pp. 7–14.
181. Songa, E.A.; Okonkwo, J.O. Recent Approaches to Improving Selectivity and Sensitivity of Enzyme-Based Biosensors for Organophosphorus Pesticides: A Review. *Talanta* **2016**, *155*, 289–304.
182. Pundir, C.S.; Chauhan, N. Acetylcholinesterase Inhibition-Based Biosensors for Pesticide Determination: A Review. *Analytical Biochemistry* **2012**, *429*, 19–31.
183. Eddleston, M.; Buckley, N.A.; Eyer, P.; Dawson, A.H. Management of Acute Organophosphorus Pesticide Poisoning. *The Lancet* **2008**, *371*, 597–607.
184. Kumar, P.; Kim, K.-H.; Deep, A. Recent Advancements in Sensing Techniques Based on Functional Materials for Organophosphate Pesticides. *Biosensors and Bioelectronics* **2015**, *70*, 469–481, doi:10.1016/j.bios.2015.03.066.
185. Long, E.Y.; Krupke, C.H. Non-Cultivated Plants Present a Season-Long Route of Pesticide Exposure for Honey Bees. *Nature communications* **2016**, *7*, 1–12.
186. Rowe, C.; Gunier, R.; Bradman, A.; Harley, K.G.; Kogut, K.; Parra, K.; Eskenazi, B. Residential Proximity to Organophosphate and Carbamate Pesticide Use during Pregnancy, Poverty during Childhood, and Cognitive Functioning in 10-Year-Old Children. *Environmental research* **2016**, *150*, 128–137.
187. Sankoh, A.I.; Whittle, R.; Semple, K.T.; Jones, K.C.; Sweetman, A.J. An Assessment of the Impacts of Pesticide Use on the Environment and Health of Rice Farmers in Sierra Leone. *Environment international* **2016**, *94*, 458–466.
188. Agency, U.E.P. *Setting Tolerances for Pesticide Residues in Foods*; Office of Pesticide Programs Washington (DC), 2017;

189. Yan, X.; Li, H.; Su, X. Review of Optical Sensors for Pesticides. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2018**, *103*, 1–20.
190. Bird, S.B.; Sutherland, T.D.; Gresham, C.; Oakeshott, J.; Scott, C.; Eddleston, M. OpdA, a Bacterial Organophosphorus Hydrolase, Prevents Lethality in Rats after Poisoning with Highly Toxic Organophosphorus Pesticides. *Toxicology* **2008**, *247*, 88–92.
191. Nsibande, S.A.; Forbes, P.B.C. Fluorescence Detection of Pesticides Using Quantum Dot Materials—a Review. *Analytica chimica acta* **2016**, *945*, 9–22.
192. Watanabe, E.; Baba, K. Highly Sensitive Quantification of Pyrethroid Insecticide Etofenprox in Vegetables with High-Performance Liquid Chromatography and Fluorescence Detection. *Journal of Chromatography A* **2015**, *1385*, 35–41.
193. Yang, M.; Xi, X.; Wu, X.; Lu, R.; Zhou, W.; Zhang, S.; Gao, H. Vortex-Assisted Magnetic β -Cyclodextrin/Attapulgitic-Linked Ionic Liquid Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography for the Fast Determination of Four Fungicides in Water Samples. *Journal of Chromatography A* **2015**, *1381*, 37–47.
194. Jafari, M.T.; Saraji, M.; Sherafatmand, H. Polypyrrole/Montmorillonite Nanocomposite as a New Solid Phase Microextraction Fiber Combined with Gas Chromatography–Corona Discharge Ion Mobility Spectrometry for the Simultaneous Determination of Diazinon and Fenthion Organophosphorus Pesticides. *Analytica chimica acta* **2014**, *814*, 69–78.
195. Hou, X.; Zheng, X.; Zhang, C.; Ma, X.; Ling, Q.; Zhao, L. Ultrasound-Assisted Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Based on the Solidification of a Floating Organic Droplet Followed by Gas Chromatography for the Determination of Eight Pyrethroid Pesticides in Tea Samples. *Journal of Chromatography B* **2014**, *969*, 123–127.
196. Rodrigues, E.T.; Pardal, M.Â.; Salgueiro-González, N.; Muniategui-Lorenzo, S.; Alpendurada, M.F. A Single-Step Pesticide Extraction and Clean-up Multi-Residue Analytical Method by Selective Pressurized Liquid Extraction Followed by on-Line Solid Phase Extraction and Ultra-High-Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry for Complex Matrices. *Journal of Chromatography A* **2016**, *1452*, 10–17.
197. Zhong, Q.; Shen, L.; Liu, J.; Yu, D.; Li, S.; Yao, J.; Zhan, S.; Huang, T.; Hashi, Y.; Kawano, S. Pre-Column Dilution Large Volume Injection Ultra-High Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry for the Analysis of Multi-Class Pesticides in Cabbages. *Journal of Chromatography A* **2016**, *1442*, 53–61.
198. Bakas, I.; Salmi, Z.; Jouini, M.; Geneste, F.; Mazerie, I.; Floner, D.; Carbonnier, B.; Yagci, Y.; Chehimi, M.M. Picomolar Detection of Melamine Using Molecularly Imprinted Polymer-Based Electrochemical Sensors Prepared by UV-Graft Photopolymerization. *Electroanalysis* **2015**, *27*, 429–439.
199. Derrien, D.; Bayouhdh, S. Polymeres a Empreintes Moleculaires, Interets et Application Pour l’analyse. *Spectra Analyse La Revue Scientifique Dactualite Sur Les Techniques Et Linst* **2008**, *37*, 30.
200. Caro, E.; Masqué, N.; Marcé, R.M.; Borrull, F.; Cormack, P.A.G.; Sherrington, D.C. Non-Covalent and Semi-Covalent Molecularly Imprinted Polymers for Selective on-Line Solid-Phase Extraction of 4-Nitrophenol from Water Samples. *Journal of Chromatography A* **2002**, *963*, 169–178, doi:10.1016/S0021-9673(02)00360-6.
201. Yan, H.; Row, K.H. Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer. *International Journal of Molecular Sciences* **2006**, *7*, 155–178, doi:10.3390/i7050155.
202. Shea, K.J.; Thompson, E. Template Synthesis of Macromolecules. Selective Functionalization of an Organic Polymer. *The Journal of Organic Chemistry* **1978**, *43*, 4253–4255.
203. Refaat, D.; Aggour, M.G.; Farghali, A.A.; Mahajan, R.; Wiklander, J.G.; Nicholls, I.A.; Piletsky, S.A. Strategies for Molecular Imprinting and the Evolution of MIP Nanoparticles as Plastic Antibodies—Synthesis and Applications. *International Journal of Molecular Sciences* **2019**, *20*, 6304, doi:10.3390/ijms20246304.
204. Kugimiya, A.; Matsui, J.; Takeuchi, T.; Yano, K.; Muguruma, H.; Elgersma, A.V.; Karube, I. Recognition of Sialic Acid Using Molecularly Imprinted Polymer. *Polymer—Plastics Technology and Engineering* **1995**, *28*, 2317–2323.
205. Wulff, G.; Heide, B.; Helfmeier, G. Enzyme-Analog Built Polymers. 20. Molecular Recognition through the Exact Placement of Functional Groups on Rigid Matrixes via a Template Approach. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 1089–1091.

206. Shea, K.J.; Dougherty, T.K. Molecular Recognition on Synthetic Amorphous Surfaces. The Influence of Functional Group Positioning on the Effectiveness of Molecular Recognition. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 1091–1093.
207. Sarhan, A. Polymers with Enzyme-Analogous Structure. 14. Stereospecific Cohesion by Amide Bonding or Electrostatic Interaction. *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 1603–1614.
208. Andersson, L.I. Molecular Imprinting: Developments and Applications in the Analytical Chemistry Field. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* **2000**, *745*, 3–13.
209. Svenson, J.; Karlsson, J.G.; Nicholls, I.A. ¹H Nuclear Magnetic Resonance Study of the Molecular Imprinting of (-)-Nicotine: Template Self-Association, a Molecular Basis for Cooperative Ligand Binding. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1024*, 39–44.
210. Ekberg, B.; Mosbach, K. Molecular Imprinting: A Technique for Producing Specific Separation Materials. *Trends in Biotechnology* **1989**, *7*, 92–96.
211. Sellergren, B. Molecular Imprinting by Noncovalent Interactions: Tailor-Made Chiral Stationary Phases of High Selectivity and Sample Load Capacity. *Chirality* **1989**, *1*, 63–68.
212. Whitcombe, M.J.; Rodriguez, M.E.; Villar, P.; Vulfson, E.N. A New Method for the Introduction of Recognition Site Functionality into Polymers Prepared by Molecular Imprinting: Synthesis and Characterization of Polymeric Receptors for Cholesterol. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 7105–7111.
213. Sellergren, B.; Shea, K.J. Influence of Polymer Morphology on the Ability of Imprinted Network Polymers to Resolve Enantiomers. *Journal of Chromatography A* **1993**, *635*, 31–49.
214. Andersson, L.; Sellergren, B.; Mosbach, K. Imprinting of Amino Acid Derivatives in Macroporous Polymers. *Tetrahedron Letters* **1984**, *25*, 5211–5214.
215. Kempe, M.; Mosbach, K. Separation of Amino Acids, Peptides and Proteins on Molecularly Imprinted Stationary Phases. *Journal of Chromatography A* **1995**, *691*, 317–323.
216. Wulff, G. Molecular Imprinting in Cross-Linked Materials with the Aid of Molecular Templates—a Way towards Artificial Antibodies. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 1812–1832.
217. Khan, H.; Park, J.K. The Preparation of D-Phenylalanine Imprinted Microbeads by a Novel Method of Modified Suspension Polymerization. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* **2006**, *11*, 503.
218. Mosbach, K.; Ramström, O. The Emerging Technique of Molecular Imprinting and Its Future Impact on Biotechnology. *Bio/technology* **1996**, *14*, 163–170.
219. Taranekar, P.; Huang, C.; Advincula, R.C. Pinacolyl Methyl Phosphonate (PMP) Detection by Molecularly Imprinted Polymers (MIP): A Labile Covalent Bonding Approach. *Polymer* **2006**, *47*, 6485–6490.
220. Kirsch, N.; Whitcombe, M.J. The Semi-Covalent Approach. *Molecularly imprinted materials: science and technology* **2005**, 93–122.
221. Klein, J.U.; Whitcombe, M.J.; Mulholland, F.; Vulfson, E.N. Template-Mediated Synthesis of a Polymeric Receptor Specific to Amino Acid Sequences. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 2057–2060.
222. Shah, N.; Ul-Islam, M.; Haneef, M.; Park, J.K. A Brief Overview of Molecularly Imprinted Polymers: From Basics to Applications. *J. Pharm. Res* **2012**, *5*, e3317.
223. Sellergren, B.; Andersson, L. Molecular Recognition in Macroporous Polymers Prepared by a Substrate Analog Imprinting Strategy. *The Journal of organic chemistry* **1990**, *55*, 3381–3383.
224. Bow, Y.; Sutriyono, E.; Nasir, S.; Iskandar, I. Molecularly Imprinted Polymers (MIP) Based Electrochemical Sensor for Detection of Endosulfan Pesticide. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology* **2017**, *7*, 662–668.
225. Amatongchai, M.; Sroysee, W.; Sodkrathok, P.; Kesangam, N.; Chairam, S.; Jarujamrus, P. Novel Three-Dimensional Molecularly Imprinted Polymer-Coated Carbon Nanotubes (3D-CNTs@ MIP) for Selective Detection of Profenofos in Food. *Analytica chimica acta* **2019**, *1076*, 64–72.
226. Mazouz, Z.; Touchente, Z.A.; Laradi, H.; Fourati, N.; Yaakoubi, N.; Touzani, R.; Chehimi, M.M.; Kalfat, R.; Othmane, A.; Zerrouki, C. Design of Novel Electrochemical Sensors for the Selective Detection of Glyphosate. In Proceedings of the Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings; 2017; Vol. 1, p. 483.
227. Kwon, G.-S.; Sohn, H.-Y.; Shin, K.-S.; Kim, E.; Seo, B.-I. Biodegradation of the Organochlorine Insecticide, Endosulfan, and the Toxic Metabolite, Endosulfan Sulfate, by *Klebsiella Oxytoca* KE-8. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2005**, *67*, 845–850.

228. Ahmad, A.L.; Lah, N.F.C.; Low, S.C. Molecular Imprinted Polymer for Atrazine Detection Sensor: Preliminary Study. *Chemical Engineering Transactions* **2015**, *45*, 1483–1488.
229. Toro, M.J.U.; Marestoni, L.D.; Sotomayor, M.D.P.T. A New Biomimetic Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymers for Highly Sensitive and Selective Determination of Hexazinone Herbicide. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *208*, 299–306.
230. Tang, J.; Xiang, L. Development of a Probe Based on Quantum Dots Embedded with Molecularly Imprinted Polymers to Detect Parathion. *Polish Journal of Environmental Studies* **2016**, *25*.
231. Singh, P.; Ali, M. Efficacy of Metsulfuron-Methyl on Weeds in Wheat and Its Residual Effects on Succeeding Soybean Crop Grown on Vertisols of Rajasthan. *Indian Journal of Weed Science* **2004**, *36*, 34–37.
232. Barceló, D. *Trace Determination of Pesticides and Their Degradation Products in Water (BOOK REPRINT)*; Elsevier, 1997;
233. Jonsson, C.M.; MAIA, A. Toxicidade Aguda Do Herbicida Clomazone No Peixe Hyphessobrycon Scholzei: Avaliacao Da Concentracao Letal Mediana e de Alteracoes No Conteudo de Nutrientes. *Embrapa Meio Ambiente-Capítulo em livro científico (ALICE)* **1998**.
234. Zhu, Q.-Z.; Haupt, K.; Knopp, D.; Niessner, R. Molecularly Imprinted Polymer for Metsulfuron-Methyl and Its Binding Characteristics for Sulfonylurea Herbicides. *Analytica Chimica Acta* **2002**, *468*, 217–227.
235. Bushway, R.J.; Hurst, H.L.; Perkins, L.B.; Tian, L.; Cabanillas, C.G.; Young, B.E.S.; Ferguson, B.S.; Jennings, H.S. Atrazine, Alachlor, and Carbofuran Contamination of Well Water in Central Maine. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* **1992**, *49*, 1–9.
236. Anirudhan, T.S.; Alexander, S. Multiwalled Carbon Nanotube Based Molecular Imprinted Polymer for Trace Determination of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid in Natural Water Samples Using a Potentiometric Method. *Applied surface science* **2014**, *303*, 180–186.
237. Nollet, L.M.L.; Gelder, L.S.P.D. *Handbook of Water Analysis, Third Edition*; CRC Press, 2013; ISBN 978-1-4398-8964-0.
238. Gadd, G.M.; Rhee, Y.J.; Stephenson, K.; Wei, Z. Geomycology: Metals, Actinides and Biominerals. *Environmental Microbiology Reports* **2012**, *4*, 270–296.
239. He, Z.L.; Yang, X.E.; Stoffella, P.J. Trace Elements in Agroecosystems and Impacts on the Environment. *Journal of Trace elements in Medicine and Biology* **2005**, *19*, 125–140.
240. Hande, P.E.; Samui, A.B.; Kulkarni, P.S. Selective Nanomolar Detection of Mercury Using Coumarin Based Fluorescent Hg (II)—Ion Imprinted Polymer. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *246*, 597–605.
241. Li, X.; Li, Z.; Wu, T.; Chen, J.; Fu, C.; Zhang, L.; Feng, X.; Fu, X.; Tang, L.; Wang, Z.; et al. Atmospheric Mercury Emissions from Two Pre-Calciner Cement Plants in Southwest China. *Atmospheric Environment* **2019**, *199*, 177–188, doi:10.1016/j.atmosenv.2018.11.011.
242. Green, C.S.; Lewis, P.J.; Wozniak, J.R.; Drevnick, P.E.; Thies, M.L. A Comparison of Factors Affecting the Small-Scale Distribution of Mercury from Artisanal Small-Scale Gold Mining in a Zimbabwean Stream System. *Science of The Total Environment* **2019**, *647*, 400–410, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.418.
243. Balasundaram, K.; Sharma, M. Technology for Mercury Removal from Flue Gas of Coal Based Thermal Power Plants: A Comprehensive Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2019**, *0*, 1–37, doi:10.1080/10643389.2019.1583050.
244. Vijayaraghavan, K.; Yun, Y.-S. Bacterial Biosorbents and Biosorption. *Biotechnology advances* **2008**, *26*, 266–291.
245. Cariccio, V.L.; Samà, A.; Bramanti, P.; Mazzon, E. Mercury Involvement in Neuronal Damage and in Neurodegenerative Diseases. *Biol Trace Elem Res* **2019**, *187*, 341–356, doi:10.1007/s12011-018-1380-4.
246. Shallari, S.; Schwartz, C.; Hasko, A.; Morel, J.-L. Heavy Metals in Soils and Plants of Serpentine and Industrial Sites of Albania. *Science of the total environment* **1998**, *209*, 133–142.
247. Nriagu, J.O. A Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals. *Nature* **1989**, *338*, 47–49.
248. Bradl, H. *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*; Elsevier, 2005;
249. Arruti, A.; Fernández-Olmo, I.; Irabien, Á. Evaluation of the Contribution of Local Sources to Trace Metals Levels in Urban PM_{2.5} and PM₁₀ in the Cantabria Region (Northern Spain). *Journal of Environmental Monitoring* **2010**, *12*, 1451–1458.

250. Sträter, E.; Westbeld, A.; Klemm, O. Pollution in Coastal Fog at Alto Patache, Northern Chile. *Environmental Science and Pollution Research* **2010**, *17*, 1563–1573.
251. Pacyna, J.M. Monitoring and Assessment of Metal Contaminants in the Air. *Toxicology of metals* **1996**, 9–28.
252. Chen, G.; Guo, Z.; Zeng, G.; Tang, L. Fluorescent and Colorimetric Sensors for Environmental Mercury Detection. *Analyst* **2015**, *140*, 5400–5443.
253. Mosby, C.V.; Glanze, W.D.; Anderson, K.N. Mosby Medical Encyclopedia, The Signet: Revised Edition. *St. Louis* **1996**, *16*, 875–882.
254. Fergusson, J.E. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact Adn Health Effects* Jack E. Fergusson.; 1990;
255. Matés, J.M.; Segura, J.A.; Alonso, F.J.; Márquez, J. Roles of Dioxins and Heavy Metals in Cancer and Neurological Diseases Using ROS-Mediated Mechanisms. *Free Radical Biology and Medicine* **2010**, *49*, 1328–1341.
256. Saha, J.C.; Dikshit, A.K.; Bandyopadhyay, M.; Saha, K.C. A Review of Arsenic Poisoning and Its Effects on Human Health. *Critical reviews in environmental science and technology* **1999**, *29*, 281–313.
257. Smith, A.H.; Lingas, E.O.; Rahman, M. Contamination of Drinking-Water by Arsenic in Bangladesh: A Public Health Emergency. *Bulletin of the World Health Organization* **2000**, *78*, 1093–1103.
258. Järup, L. Hazards of Heavy Metal Contamination. *British medical bulletin* **2003**, *68*, 167–182.
259. Ferner, D.J. Toxicity, Heavy Metals. *Med. J* **2001**, *2*, 1.
260. Farombi, E.O.; Adelowo, O.A.; Ajimoko, Y.R. Biomarkers of Oxidative Stress and Heavy Metal Levels as Indicators of Environmental Pollution in African Cat Fish (*Clarias Gariepinus*) from Nigeria Ogun River. *International journal of environmental research and public health* **2007**, *4*, 158–165.
261. Smical, A.-I.; Hotea, V.; Oros, V.; Juhasz, J.; Pop, E. Studies on Transfer and Bioaccumulation of Heavy Metals from Soil into Lettuce. *Environmental Engineering and Management Journal* **2008**, *7*, 609–615.
262. Vinodhini, R.; Narayanan, M. Bioaccumulation of Heavy Metals in Organs of Fresh Water Fish *Cyprinus Carpio* (Common Carp). *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2008**, *5*, 179–182, doi:10.1007/BF03326011.
263. Fazio, F.; Piccione, G.; Tribulato, K.; Ferrantelli, V.; Giangrosso, G.; Arfuso, F.; Faggio, C. Bioaccumulation of Heavy Metals in Blood and Tissue of Striped Mullet in Two Italian Lakes. *Journal of aquatic animal health* **2014**, *26*, 278–284.
264. Olaifa, F.E.; Olaifa, A.K.; Onwude, T.E. Lethal and Sub-Lethal Effects of Copper to the African Catfish (*Clarias Gariepinus*) Juveniles. *African Journal of Biomedical Research* **2004**, *7*.
265. Clarkson, T.W. Human Toxicology of Mercury. *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine: The Official Publication of the International Society for Trace Element Research in Humans* **1998**, *11*, 303–317.
266. Farkas, A.; Salanki, J.; Specziar, A. Relation between Growth and the Heavy Metal Concentration in Organs of Bream *Abramis Brama* L. Populating Lake Balaton. *Archives of environmental contamination and toxicology* **2002**, *43*, 236–243.
267. Al-Yousuf, M.H.; El-Shahawi, M.S. Trace Metals in *Lethrinus Lentjan* Fish from the Arabian Gulf (Ras Al-Khaimah, United Arab Emirates): Metal Accumulation in Kidney and Heart Tissues. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* **1999**, *62*, 293–300.
268. Hommage à William Eugene Smith, Le Photographe Qui a Révélé Au Monde La Tragédie de Minamata | Nippon.Com – Infos Sur Le Japon Available online: <https://www.nippon.com/fr/images/i00051/> (accessed on 17 October 2021).
269. Doi, R.; Ohno, H.; Harada, M. Mercury in Feathers of Wild Birds from the Mercury-Polluted Area along the Shore of the Shiranui Sea, Japan. *Science of the total environment* **1984**, *40*, 155–167.
270. Normile, D. *In Minamata, Mercury Still Divides*; American Association for the Advancement of Science, 2013;
271. Flanders, J.R.; Long, G.; Reese, B.; Grosso, N.R.; Clements, W.; Stahl, R.G. Assessment of Potential Mercury Toxicity to Native Invertebrates in a High-Gradient Stream. *Integrated Environmental Assessment and Management* **2019**, *15*, 374–384, doi:10.1002/ieam.4133.
272. He, Z.; Shentu, J.; Yang, X.; Baligar, V.C.; Zhang, T.; Stoffella, P.J. Heavy Metal Contamination of Soils: Sources, Indicators and Assessment. **2015**.

273. Lauwerys, R.; Haufroid, V.; Hoet, P.; Lison, D. Toxicologie Industrielle et Intoxications Professionnelles. **2007**.
274. Shimizu, F.M.; Braunger, M.L.; Riul, A. Heavy Metal/Toxins Detection Using Electronic Tongues. *Chemosensors* **2019**, *7*, 36.
275. Lvova, L.; Caroleo, F.; Garau, A.; Lippolis, V.; Giorgi, L.; Fusi, V.; Zaccheroni, N.; Lombardo, M.; Prodi, L.; Di Natale, C. A Fluorescent Sensor Array Based on Heteroatomic Macrocyclic Fluorophores for the Detection of Polluting Species in Natural Water Samples. *Frontiers in chemistry* **2018**, *6*, 258.
276. Cate, D.M.; Noblitt, S.D.; Volckens, J.; Henry, C.S. Multiplexed Paper Analytical Device for Quantification of Metals Using Distance-Based Detection. *Lab on a Chip* **2015**, *15*, 2808–2818.
277. Busa, L.S.A.; Mohammadi, S.; Maeki, M.; Ishida, A.; Tani, H.; Tokeshi, M. Advances in Microfluidic Paper-Based Analytical Devices for Food and Water Analysis. *Micromachines* **2016**, *7*, 86.
278. Najafzadeh, F.; Ghasemi, F.; Hormozi-Nezhad, M.R. Anti-Aggregation of Gold Nanoparticles for Metal Ion Discrimination: A Promising Strategy to Design Colorimetric Sensor Arrays. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *270*, 545–551.
279. Idros, N.; Chu, D. Triple-Indicator-Based Multidimensional Colorimetric Sensing Platform for Heavy Metal Ion Detections. *ACS sensors* **2018**, *3*, 1756–1764.
280. Devadhasan, J.P.; Kim, J. A Chemically Functionalized Paper-Based Microfluidic Platform for Multiplex Heavy Metal Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *273*, 18–24.
281. Zhan, S.; Wu, Y.; Wang, L.; Zhan, X.; Zhou, P. A Mini-Review on Functional Nucleic Acids-Based Heavy Metal Ion Detection. *Biosensors and Bioelectronics* **2016**, *86*, 353–368.
282. Quinn, C.W.; Cate, D.M.; Miller-Lionberg, D.D.; Reilly III, T.; Volckens, J.; Henry, C.S. Solid-Phase Extraction Coupled to a Paper-Based Technique for Trace Copper Detection in Drinking Water. *Environmental science & technology* **2018**, *52*, 3567–3573.
283. Lee, S.; Park, S.-K.; Choi, E.; Piao, Y. Voltammetric Determination of Trace Heavy Metals Using an Electrochemically Deposited Graphene/Bismuth Nanocomposite Film-Modified Glassy Carbon Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, *766*, 120–127.
284. Pérez-Ràfols, C.; Serrano, N.; Díaz-Cruz, J.M.; Ariño, C.; Esteban, M. A Screen-Printed Voltammetric Electronic Tongue for the Analysis of Complex Mixtures of Metal Ions. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *250*, 393–401.
285. Ensing, K.; de Boer, T. Tailor-Made Materials for Tailor-Made Applications: Application of Molecular Imprints in Chemical Analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **1999**, *18*, 138–145.
286. Sellergren, B. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Molecularly Imprinted Polymers, Vol. 23*; Elsevier, Amsterdam, 2001;
287. Ye, L.; Mosbach, K. Polymers Recognizing Biomolecules Based on a Combination of Molecular Imprinting and Proximity Scintillation: A New Sensor Concept. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 2901–2902.
288. Zhang, L.; Cheng, G.; Fu, C. Synthesis and Characteristics of Tyrosine Imprinted Beads via Suspension Polymerization. *Reactive and Functional Polymers* **2003**, *56*, 167–173.
289. Msaadi, R.; Ammar, S.; Chehimi, M.M.; Yagci, Y. Diazonium-Based Ion-Imprinted Polymer/Clay Nanocomposite for the Selective Extraction of Lead (II) Ions in Aqueous Media. *European Polymer Journal* **2017**, *89*, 367–380, doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.02.029.
290. Khajeh, M.; Heidari, Z.S.; Sanchooli, E. Synthesis, Characterization and Removal of Lead from Water Samples Using Lead-Ion Imprinted Polymer. *Chemical engineering journal* **2011**, *166*, 1158–1163.
291. Sadeghi, S.; Mofrad, A.A. Synthesis of a New Ion Imprinted Polymer Material for Separation and Preconcentration of Traces of Uranyl Ions. *Reactive and Functional Polymers* **2007**, *67*, 966–976.
292. Singh, D.K.; Mishra, S. Synthesis, Characterization and Removal of Cd (II) Using Cd (II)-Ion Imprinted Polymer. *Journal of hazardous materials* **2009**, *164*, 1547–1551.
293. Saatçılar, Ö.; Şatiroğlu, N.; Say, R.; Bektas, S.; Denizli, A. Binding Behavior of Fe³⁺ Ions on Ion-Imprinted Polymeric Beads for Analytical Applications. *Journal of applied polymer science* **2006**, *101*, 3520–3528.
294. Saraji, M.; Yousefi, H. Selective Solid-Phase Extraction of Ni (II) by an Ion-Imprinted Polymer from Water Samples. *Journal of hazardous materials* **2009**, *167*, 1152–1157.
295. Rao, T.P.; Kala, R.; Daniel, S. Metal Ion-Imprinted Polymers—Novel Materials for Selective Recognition of Inorganics. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *578*, 105–116.
296. Cejner, M.; Dobrowolski, R. Ion-Imprinted Polymers: Synthesis, Characterization and Applications. *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, sectio AA—Chemia* **2016**, *70*, 67.

297. Ait-Touchente, Z.; Falah, S.; Scavetta, E.; Chehimi, M.M.; Touzani, R.; Tonelli, D.; Taleb, A. Different Electrochemical Sensor Designs Based on Diazonium Salts and Gold Nanoparticles for Pico Molar Detection of Metals. *Molecules* **2020**, *25*, 3903, doi:10.3390/molecules25173903.
298. Alizadeh, T.; Rafiei, F.; Hamidi, N.; Ganjali, M.R. A New Electrochemical Sensing Platform for Cr (III) Determination Based on Nano-Structured Cr (III)-Imprinted Polymer-Modified Carbon Composite Electrode. *Electrochimica Acta* **2017**, *247*, 812–819.
299. Singh, D.K.; Mishra, S. Synthesis and Characterization of Hg(II)-Ion-Imprinted Polymer: Kinetic and Isotherm Studies. *Desalination* **2010**, *257*, 177–183, doi:10.1016/j.desal.2010.02.026.
300. Abid, M.; Bouattour, S.; Conceição, D.S.; Ferraria, A.M.; Ferreira, L.F.V.; do Rego, A.M.B.; Vilar, M.R.; Boufi, S. Hybrid Cotton–Anatase Prepared under Mild Conditions with High Photocatalytic Activity under Sunlight. *RSC Advances* **2016**, *6*, 58957–58969.
301. Horrocks, A.R.; Anand, S.C. *Handbook of Technical Textiles*; Elsevier, 2000;
302. Blaser, S.A.; Scheringer, M.; MacLeod, M.; Hungerbühler, K. Estimation of Cumulative Aquatic Exposure and Risk Due to Silver: Contribution of Nano-Functionalized Plastics and Textiles. *Science of the total environment* **2008**, *390*, 396–409.
303. Chen, C.-C.; Wang, C.-C.; Yeh, J.-T. Improvement of Odor Elimination and Anti-Bacterial Activity of Polyester Fabrics Finished with Composite Emulsions of Nanometer Titanium Dioxide-Silver Particles-Water-Borne Polyurethane. *Textile Research Journal* **2010**, *80*, 291–300.
304. Yuranova, T.; Mosteo, R.; Bandara, J.; Laub, D.; Kiwi, J. Self-Cleaning Cotton Textiles Surfaces Modified by Photoactive SiO₂/TiO₂ Coating. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *244*, 160–167.
305. Li, G.; Li, Y.; Chen, G.; He, J.; Han, Y.; Wang, X.; Kaplan, D.L. Silk-Based Biomaterials in Biomedical Textiles and Fiber-Based Implants. *Advanced healthcare materials* **2015**, *4*, 1134–1151.
306. Fangueiro, R. *Fibrous and Composite Materials for Civil Engineering Applications*; Elsevier, 2011;
307. Scott, R.A. *Textiles for Protection*; Elsevier, 2005;
308. Wilusz, E. *Military Textiles*; Elsevier, 2008;
309. Hristian, L.; Bordeianu, D.L.; Iurea, P.; Sandu, I.; Earar, K. Study of the Tensile Properties of Materials Destined to Manufacture Protective Clothing for Firemen. *Revista de Materiale Plastice* **2014**, *51*, 405–409.
310. Popov, A.P.; Priezzhev, A.V.; Lademann, J.; Myllylä, R. TiO₂ Nanoparticles as an Effective UV-B Radiation Skin-Protective Compound in Sunscreens. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, *38*, 2564.
311. McKinlay, A.F. A Reference Action Spectrum for Ultraviolet Erythema in Human Skin. *CIE journal* **1987**, *6*, 17–22.
312. Diffey, B.L. Solar Ultraviolet Radiation Effects on Biological Systems. *Physics in medicine & biology* **1991**, *36*, 299.
313. Meilert, K.T.; Laub, D.; Kiwi, J. Photocatalytic Self-Cleaning of Modified Cotton Textiles by TiO₂ Clusters Attached by Chemical Spacers. *Journal of molecular catalysis A: chemical* **2005**, *237*, 101–108.
314. Abidi, N.; Cabrales, L.; Hequet, E. Functionalization of a Cotton Fabric Surface with Titania Nanosols: Applications for Self-Cleaning and UV-Protection Properties. *ACS applied materials & interfaces* **2009**, *1*, 2141–2146.
315. Xue, C.-H.; Jia, S.-T.; Chen, H.-Z.; Wang, M. Superhydrophobic Cotton Fabrics Prepared by Sol–Gel Coating of TiO₂ and Surface Hydrophobization. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 035001, doi:10.1088/1468-6996/9/3/035001.
316. Bozzi, A.; Yuranova, T.; Guasaquillo, I.; Laub, D.; Kiwi, J. Self-Cleaning of Modified Cotton Textiles by TiO₂ at Low Temperatures under Daylight Irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2005**, *174*, 156–164.
317. Hadjiivanov, K.I.; Klissurski, D.G. Surface Chemistry of Titania (Anatase) and Titania-Supported Catalysts. *Chemical Society Reviews* **1996**, *25*, 61–69.
318. Rehman, F.; Adeel, S.; Hanif, R.; Muneer, M.; Zia, K.M.; Zuber, M.; Jamal, M.A.; Khosa, M.K. Modulation of Marigold Based Lutein Dye and Its Dyeing Behaviour Using UV Radiation. *Journal of Natural Fibers* **2017**, *14*, 63–70.
319. Mohammad, F. High-Energy Radiation Induced Sustainable Coloration and Functional Finishing of Textile Materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54*, 3727–3745.

320. Hinsch, E.; Robinson, S. Comparing Colorfastness to Light of Wood-Staining Fungal Pigments and Commercial Dyes: An Alternative Light Test Method for Color Fastness. *Coatings* **2018**, *8*, 189.
321. Monzavi, A.; Montazer, M.; Malek, R.M.A. A Novel Polyester Fabric Treated with Nanoclay/Nano TiO₂/PAMAM for Discoloration of Reactive Red 4 from Aqueous Solution Under UVA Irradiation. *J Polym Environ* **2017**, *25*, 1321–1334, doi:10.1007/s10924-016-0905-1.
322. Zou, F.; Zhou, J.; Zhang, J.; Li, J.; Tang, B.; Chen, W.; Wang, J.; Wang, X. Functionalization of Silk with In-Situ Synthesized Platinum Nanoparticles. *Materials* **2018**, *11*, 1929, doi:10.3390/ma11101929.
323. Bozzi, A.; Yuranova, T.; Kiwi, J. Self-Cleaning of Wool-Polyamide and Polyester Textiles by TiO₂-Rutile Modification under Daylight Irradiation at Ambient Temperature. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2005**, *172*, 27–34, doi:10.1016/j.jphotochem.2004.11.010.
324. Guillard, C.; Bui, T.-H.; Felix, C.; Moules, V.; Lina, B.; Lejeune, P. Microbiological Disinfection of Water and Air by Photocatalysis. *Comptes Rendus Chimie* **2008**, *11*, 107–113, doi:10.1016/j.crci.2007.06.007.
325. Nagai Stadium | Sports Osaka. スポーツ大阪 2021.
326. Hamandi, M.; Ngo, H.-S.; Dappozze, F.; Lamaa, L.; Peruchon, L.; Brochier, C.; Guillard, C. Application of Luminous Textile Coated by TiO₂.
327. Pastezeur, C. Le tee-shirt hydrophobe, nouveau chouchou de la mode connectée et des jeunes? Available online: <https://www.airofmelty.fr/le-tee-shirt-hydrophobe-nouveau-chouchou-de-la-mode-connectee-et-des-jeunes-a387708.html> (accessed on 18 October 2021).
328. Wang, J.; Zhao, J.; Sun, L.; Wang, X. A Review on the Application of Photocatalytic Materials on Textiles. **2015**, doi:10.1177/0040517514559583.
329. Mills, A.; Le Hunte, S. An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* **1997**, *108*, 1–35.
330. Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews* **2000**, *1*, 1–21.
331. Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *nature* **1972**, *238*, 37–38.
332. Lindsley, D.H. Experimental Studies of Oxide Minerals. *Rev. Mineral.* **1991**, *25*, 69–106.
333. Deng, Q.; Wei, M.; Ding, X.; Jiang, L.; Ye, B.; Wei, K. Brookite-Type TiO₂ Nanotubes. *Chemical communications* **2008**, 3657–3659.
334. Zhou, Q.; Wen, J.Z.; Zhao, P.; Anderson, W.A. Synthesis of Vertically-Aligned Zinc Oxide Nanowires and Their Application as a Photocatalyst. *Nanomaterials* **2017**, *7*, 9.
335. Diebold, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface science reports* **2003**, *48*, 53–229.
336. Zhuang, J.; Dai, W.; Tian, Q.; Li, Z.; Xie, L.; Wang, J.; Liu, P.; Shi, X.; Wang, D. Photocatalytic Degradation of RhB over TiO₂ Bilayer Films: Effect of Defects and Their Location. *Langmuir* **2010**, *26*, 9686–9694.
337. Dolamic, I.; Bürgi, T. In Situ ATR-IR Study on the Photocatalytic Decomposition of Amino Acids over Au/TiO₂ and TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 2228–2234.
338. Matsushita, S.I.; Miwa, T.; Tryk, D.A.; Fujishima, A. New Mesostructured Porous TiO₂ Surface Prepared Using a Two-Dimensional Array-Based Template of Silica Particles. *Langmuir* **1998**, *14*, 6441–6447.
339. Ochiai, T.; Fujishima, A. Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Photocatalyst and Its Applications for Environmental Purification. *Journal of Photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews* **2012**, *13*, 247–262.
340. Salvador, P. On the Nature of Photogenerated Radical Species Active in the Oxidative Degradation of Dissolved Pollutants with TiO₂ Aqueous Suspensions: A Revision in the Light of the Electronic Structure of Adsorbed Water. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 17038–17043.
341. Min, L.; Wu, X.-Z.; Tetsuya, S.; Inoue, H. Time-Resolved Chemiluminescence Study of the TiO₂ Photocatalytic Reaction and Its Induced Active Oxygen Species. *Luminescence: The journal of biological and chemical luminescence* **2007**, *22*, 105–112.
342. Tariq, M.A.; Faisal, M.; Saquib, M.; Muneer, M. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of an Anthraquinone and a Triphenylmethane Dye Derivative in Aqueous Suspensions of Semiconductor. *Dyes and Pigments* **2008**, *76*, 358–365.
343. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 671–698, doi:10.1021/cr00018a003.

344. Prados, M.; Paillard, H.; Roche, P. Hydroxyl Radical Oxidation Processes For The Removal Of Triazine From Natural Water. *Ozone: Science & Engineering* **1995**, *17*, 183–194, doi:10.1080/01919519508547545.
345. Clarke, N.; Knowles, G. High Purity Water Using Hydrogen Peroxide and UV-Radiation. *Effluent and Water Treatment J* **1982**, 335–341.
346. Carey, J.H. An Introduction to Advanced Oxidation Processes (AOP) for Destruction of Organics in Wastewater. *Water Quality Research Journal* **1992**, *27*, 1–22, doi:10.2166/wqrj.1992.001.
347. Guillard, C.; Disdier, J.; Herrmann, J.-M.; Lehaut, C.; Chopin, T.; Malato, S.; Blanco, J. Comparison of Various Titania Samples of Industrial Origin in the Solar Photocatalytic Detoxification of Water Containing 4-Chlorophenol. *Catalysis Today* **1999**, *54*, 217–228, doi:10.1016/S0920-5861(99)00184-4.
348. Zaviska, F.; Drogui, P.; Mercier, G.; Blais, J.-F. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *rsseau* **2009**, *22*, 535–564, doi:https://doi.org/10.7202/038330ar.
349. Hamad, H.; Bailón-García, E.; Morales-Torres, S.; Pérez-Cadenas, A.F.; Carrasco-Marín, F.; Maldonado-Hódar, F.J. 16 - Cellulose–TiO₂ composites for the removal of water pollutants. In *Bio-Based Materials and Biotechnologies for Eco-Efficient Construction*; Pacheco-Torgal, F., Ivanov, V., Tsang, D.C.W., Eds.; Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering; Woodhead Publishing, 2020; pp. 329–358 ISBN 978-0-12-819481-2.
350. Belgacem, M.N.; Czeremuszkin, G.; Sapiha, S.; Gandini, A. Surface Characterization of Cellulose Fibres by XPS and Inverse Gas Chromatography. *Cellulose* **1995**, *2*, 145–157, doi:10.1007/BF00813015.
351. Attia, M.F.; Azib, T.; Salmi, Z.; Singh, A.; Decorse, P.; Battaglini, N.; Lecoq, H.; Omastová, M.; Higazy, A.A.; Elshafei, A.M.; et al. One-Step UV-Induced Modification of Cellulose Fabrics by Polypyrrole/Silver Nanocomposite Films. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *393*, 130–137, doi:10.1016/j.jcis.2012.11.008.
352. Atashbar, M.Z.; Sun, H.T.; Gong, B.; Wlodarski, W.; Lamb, R. XPS Study of Nb-Doped Oxygen Sensing TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method. *Thin Solid Films* **1998**, *326*, 238–244, doi:10.1016/S0040-6090(98)00534-3.
353. Hamden, Z.; Boufi, S.; Conceição, D.S.; Ferraria, A.M.; do Rego, A.M.B.; Ferreira, D.P.; Ferreira, L.F.V.; Bouattour, S. Li–N Doped and Codoped TiO₂ Thin Films Deposited by Dip-Coating: Characterization and Photocatalytic Activity under Halogen Lamp. *Applied Surface Science* **2014**, *314*, 910–918, doi:10.1016/j.apsusc.2014.06.176.
354. Vieira Ferreira, L.F.; Ferreira Machado, I.L. Surface Photochemistry: Organic Molecules within Nanocavities of Calixarenes Available online: <https://www.ingentaconnect.com/content/ben/cddt/2007/00000004/00000004/art00003> (accessed on 25 April 2019).
355. Errokh, A.; Ferraria, A.M.; Conceição, D.S.; Vieira Ferreira, L.F.; Botelho do Rego, A.M.; Rei Vilar, M.; Boufi, S. Controlled Growth of Cu₂O Nanoparticles Bound to Cotton Fibres. *Carbohydrate Polymers* **2016**, *141*, 229–237, doi:10.1016/j.carbpol.2016.01.019.
356. Lin, Y. Identification of Mercury Fractions in Water, Soil and Sediment from Typical Alkaline Mercury Mining Area and Modelling Their Transport under Different Flow Regimes. PhD Thesis, UNIVERSITY OF OSLO, 2011.
357. Barbosa, A.C.; Jardim, W.; Dorea, J.G.; Fosberg, B.; Souza, J. Hair Mercury Speciation as a Function of Gender, Age, and Body Mass Index in Inhabitants of the Negro River Basin, Amazon, Brazil. *Archives of environmental contamination and toxicology* **2001**, *40*, 439–444.
358. Conaway, C.H.; Squire, S.; Mason, R.P.; Flegal, A.R. Mercury Speciation in the San Francisco Bay Estuary. *Marine Chemistry* **2003**, *80*, 199–225.
359. Jones, A.B.; Slotton, D.G. *Mercury Effects, Sources and Control Measures*; San Francisco Estuary Institute, 1996;
360. Ferrara, R.; Mazzolai, B.; Lanzillotta, E.; Nucaro, E.; Pirrone, N. Volcanoes as Emission Sources of Atmospheric Mercury in the Mediterranean Basin. *Science of the Total Environment* **2000**, *259*, 115–121.
361. Biester, H.; Scholz, C. Determination of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils: Mercury Pyrolysis versus Sequential Extractions. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 233–239, doi:10.1021/es960369h.

362. Bagnato, E.; Allard, P.; Parello, F.; Aiuppa, A.; Calabrese, S.; Hammouya, G. Mercury Gas Emissions from La Soufrière Volcano, Guadeloupe Island (Lesser Antilles). *Chemical Geology* **2009**, *266*, 267–273.
363. Nriagu, J.; Becker, C. Volcanic Emissions of Mercury to the Atmosphere: Global and Regional Inventories. *Science of the Total Environment* **2003**, *304*, 3–12.
364. Weiss-Penzias, P.; Jaffe, D.; Swartzendruber, P.; Hafner, W.; Chand, D.; Prestbo, E. Quantifying Asian and Biomass Burning Sources of Mercury Using the Hg/CO Ratio in Pollution Plumes Observed at the Mount Bachelor Observatory. *Atmospheric Environment* **2007**, *41*, 4366–4379.
365. Friedli, H.R.; Arellano, A.F.; Cinnirella, S.; Pirrone, N. Initial Estimates of Mercury Emissions to the Atmosphere from Global Biomass Burning. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 3507–3513.
366. Friedli, H.R.; Radke, L.F.; Lu, J.Y. Mercury in Smoke from Biomass Fires. *Geophysical Research Letters* **2001**, *28*, 3223–3226.
367. Huang, X.; Li, M.; Friedli, H.R.; Song, Y.; Chang, D.; Zhu, L. Mercury Emissions from Biomass Burning in China. *Environmental science & technology* **2011**, *45*, 9442–9448.
368. Qureshi, A.; MacLeod, M.; Sunderland, E.; Hungerbühler, K. *Exchange of Elemental Mercury between the Oceans and the Atmosphere*; Wiley Online Library, 2011;
369. Fitzgerald, W.F. Cycling of mercury between the atmosphere and oceans. In *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*; Springer, 1986; pp. 363–408.
370. Kurita, H. Mercury Contamination in Deer Lake Ecosystem. PhD Thesis, Michigan State University. Department of Fisheries and Wildlife, 1987.
371. Cancer, I.A. for R. on; Cancer, I.A. for R. on *Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry*; International Agency for Research on Cancer Lyon, France, 1993; Vol. 58,;
372. Volland, C.S. Mercury Emission from Municipal Solid Waste Combustion. In Proceedings of the 84th Annual Meeting of Air Waste Manage. Assoc. Vancouver; 1991.
373. Hilson, G. Abatement of Mercury Pollution in the Small-Scale Gold Mining Industry: Restructuring the Policy and Research Agendas. *Science of the Total Environment* **2006**, *362*, 1–14.
374. Chang, T.C.; You, S.J.; Yu, B.S.; Kong, H.W. The Fate and Management of High Mercury-Containing Lamps from High Technology Industry. *Journal of hazardous materials* **2007**, *141*, 784–792.
375. Hinton, J. Earthworms as a Bioindicator of Mercury Pollution in an Artisanal Gold Mining Community, Cachoeira Do Piria, Brazil. PhD Thesis, University of British Columbia, 2002.
376. Hanisch, C. Where Is Mercury Deposition Coming From? *Environmental Science and Technology* **1998**, *32*, 176A-179A.
377. Chemicals, U.; Chemicals, I.-O.P. for the S.M. of *Global Mercury Assessment*; UNEP Chemicals, 2002;
378. Ullrich, S.M.; Tanton, T.W.; Abdrashitova, S.A. Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation. *Critical reviews in environmental science and technology* **2001**, *31*, 241–293.
379. Gray, J.E.; Theodorakos, P.M.; Bailey, E.A.; Turner, R.R. Distribution, Speciation, and Transport of Mercury in Stream-Sediment, Stream-Water, and Fish Collected near Abandoned Mercury Mines in Southwestern Alaska, USA. *Science of the Total Environment* **2000**, *260*, 21–33.
380. Storelli, M.M.; Giacomini-Stuffler, R.; Marcotrigiano, G.O. Total and Methylmercury Residues in Cartilaginous Fish from Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin* **2002**, *44*, 1354–1358.
381. Dietz, R.; Riget, F.; Johansen, P. Lead, Cadmium, Mercury and Selenium in Greenland Marine Animals. *Science of the Total Environment* **1996**, *186*, 67–93.
382. Weech, S.A.; Scheuhammer, A.M.; Elliott, J.E.; Cheng, K.M. Mercury in Fish from the Pinchi Lake Region, British Columbia, Canada. *Environmental Pollution* **2004**, *131*, 275–286.
383. Anke, M.K. Essential and Toxic Effects of Macro, Trace, and Ultratrace Elements in the Nutrition of Animals. *Elements and Their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance* **2004**, 305–341.
384. Bose-O'Reilly, S.; McCarty, K.M.; Steckling, N.; Lettmeier, B. Mercury Exposure and Children's Health. *Current problems in pediatric and adolescent health care* **2010**, *40*, 186–215.
385. Driscoll, C.T.; Mason, R.P.; Chan, H.M.; Jacob, D.J.; Pirrone, N. Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects. *Environmental science & technology* **2013**, *47*, 4967–4983.
386. Hawley, D.M.; Hallinger, K.K.; Cristol, D.A. Compromised Immune Competence in Free-Living Tree Swallows Exposed to Mercury. *Ecotoxicology* **2009**, *18*, 499–503.

387. Lewis, C.A.; Cristol, D.A.; Swaddle, J.P.; Varian-Ramos, C.W.; Zwollo, P. Decreased Immune Response in Zebra Finches Exposed to Sublethal Doses of Mercury. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **2013**, *64*, 327–336.
388. Hui, L.L.; Chan, M.H.M.; Lam, H.S.; Chan, P.H.Y.; Kwok, K.M.; Chan, I.H.S.; Li, A.M.; Fok, T.F. Impact of Fetal and Childhood Mercury Exposure on Immune Status in Children. *Environmental research* **2016**, *144*, 66–72.
389. Zhang, Q.-F.; Li, Y.-W.; Liu, Z.-H.; Chen, Q.-L. Exposure to Mercuric Chloride Induces Developmental Damage, Oxidative Stress and Immunotoxicity in Zebrafish Embryos-Larvae. *Aquatic Toxicology* **2016**, *181*, 76–85.
390. Crowe, W.; Allsopp, P.J.; Watson, G.E.; Magee, P.J.; Strain, J.J.; Armstrong, D.J.; Ball, E.; McSorley, E.M. Mercury as an Environmental Stimulus in the Development of Autoimmunity—a Systematic Review. *Autoimmunity reviews* **2017**, *16*, 72–80.
391. Tchounwou, P.B.; Ayensu, W.K.; Ninashvili, N.; Sutton, D. Environmental Exposure to Mercury and Its Toxicopathologic Implications for Public Health. *Environmental Toxicology: An International Journal* **2003**, *18*, 149–175.
392. Steuerwald, U.; Weihe, P.; Jørgensen, P.J.; Bjerve, K.; Brock, J.; Heinzow, B.; Budtz-Jørgensen, E.; Grandjean, P. Maternal Seafood Diet, Methylmercury Exposure, and Neonatal Neurologic Function. *The Journal of pediatrics* **2000**, *136*, 599–605.
393. Basu, N.; Stamler, C.J.; Loua, K.M.; Chan, H.M. An Interspecies Comparison of Mercury Inhibition on Muscarinic Acetylcholine Receptor Binding in the Cerebral Cortex and Cerebellum. *Toxicology and applied pharmacology* **2005**, *205*, 71–76.
394. Clarkson, T.W.; Magos, L. The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds. *Critical reviews in toxicology* **2006**, *36*, 609–662.
395. Mergler, D.; Anderson, H.A.; Chan, L.H.M.; Mahaffey, K.R.; Murray, M.; Sakamoto, M.; Stern, A.H. Methylmercury Exposure and Health Effects in Humans: A Worldwide Concern. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* **2007**, *36*, 3–11.
396. Scheuhammer, A.M.; Sandheinrich, M.B. Recent Advances in the Toxicology of Methylmercury in Wildlife. *Ecotoxicology* **2008**, *17*, 67–68.
397. Depew, D.C.; Basu, N.; Burgess, N.M.; Campbell, L.M.; Devlin, E.W.; Drevnick, P.E.; Hammerschmidt, C.R.; Murphy, C.A.; Sandheinrich, M.B.; Wiener, J.G. Toxicity of Dietary Methylmercury to Fish: Derivation of Ecologically Meaningful Threshold Concentrations. *Environmental toxicology and chemistry* **2012**, *31*, 1536–1547.
398. Bridges, K.N.; Soulen, B.K.; Overturf, C.L.; Drevnick, P.E.; Roberts, A.P. Embryotoxicity of Maternally Transferred Methylmercury to Fathead Minnows (*Pimephales Promelas*). *Environmental Toxicology and Chemistry* **2016**, *35*, 1436–1441.
399. Landler, L.; Painter, M.S.; Coe, B.H.; Youmans, P.W.; Hopkins, W.A.; Phillips, J.B. High Levels of Maternally Transferred Mercury Disrupt Magnetic Responses of Snapping Turtle Hatchlings (*Chelydra Serpentina*). *Environmental Pollution* **2017**, *228*, 19–25.
400. Wada, H.; Cristol, D.A.; McNabb, F.A.; Hopkins, W.A. Suppressed Adrenocortical Responses and Thyroid Hormone Levels in Birds near a Mercury-Contaminated River. *Environmental science & technology* **2009**, *43*, 6031–6038.
401. Meyer, E.; Eagles-Smith, C.A.; Sparling, D.; Blumenshine, S. Mercury Exposure Associated with Altered Plasma Thyroid Hormones in the Declining Western Pond Turtle (*Emys Marmorata*) from California Mountain Streams. *Environmental science & technology* **2014**, *48*, 2989–2996.
402. Klaper, R.; Rees, C.B.; Drevnick, P.; Weber, D.; Sandheinrich, M.; Carvan, M.J. Gene Expression Changes Related to Endocrine Function and Decline in Reproduction in Fathead Minnow (*Pimephales Promelas*) after Dietary Methylmercury Exposure. *Environmental health perspectives* **2006**, *114*, 1337–1343.
403. Burgess, N.M.; Meyer, M.W. Methylmercury Exposure Associated with Reduced Productivity in Common Loons. *Ecotoxicology* **2008**, *17*, 83–91.
404. Bergeron, C.M.; Hopkins, W.A.; Todd, B.D.; Hepner, M.J.; Unrine, J.M. Interactive Effects of Maternal and Dietary Mercury Exposure Have Latent and Lethal Consequences for Amphibian Larvae. *Environmental science & technology* **2011**, *45*, 3781–3787.
405. Hopkins, B.C.; Willson, J.D.; Hopkins, W.A. Mercury Exposure Is Associated with Negative Effects on Turtle Reproduction. *Environmental science & technology* **2013**, *47*, 2416–2422.

406. Tartu, S.; Goutte, A.; Bustamante, P.; Angelier, F.; Moe, B.; Clément-Chastel, C.; Bech, C.; Gabrielsen, G.W.; Bustnes, J.O.; Chastel, O. To Breed or Not to Breed: Endocrine Response to Mercury Contamination by an Arctic Seabird. *Biology Letters* **2013**, *9*, 20130317.
407. Thompson, M.M.; Coe, B.H.; Andrews, R.M.; Stauffer, D.F.; Cristol, D.A.; Crossley II, D.A.; Hopkins, W.A. Major Global Changes Interact to Cause Male-Biased Sex Ratios in a Reptile with Temperature-Dependent Sex Determination. *Biological Conservation* **2018**, *222*, 64–74.
408. Claude, B. Intérêt Des Polymères à Empreintes Moléculaires Pour La Préparation d'échantillons Par Extraction Solide-Liquide. *Applications Aux Triterpènes Dans Les Plantes et Aux Dopants Dans Les Urines.*, Université d'Orléans **2007**.
409. Griess, P. XLVI.—On a New Class of Organic Compounds in Which Hydrogen Is Replaced by Nitrogen. *Journal of the Chemical Society* **1865**, *18*, 298–318.
410. Stoddart, J.F.; Barton, D.H.; Ollis, W.D.; Sammes, P.G.; Sutherland, I.O.; Jones, D.N.; Haslam, E.; Drayton, C.J. *Comprehensive Organic Chemistry; the Synthesis and Reactions of Organic Compounds; Chairman and Deputy Chairman of the Ed. Board: Derek Barton and W. David Ollis*; Pergamon Press, 1979;
411. Vogel, A.I.; Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.; Tatchell, A.R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*; Longman Scientific & Technical New York, 1989; Vol. 5;.
412. Maresca, A.; Carta, F.; Vullo, D.; Scozzafava, A.; Supuran, C.T. Carbonic Anhydrase Inhibitors. Inhibition of the Rv1284 and Rv3273 β -Carbonic Anhydrases from Mycobacterium Tuberculosis with Diazenylbenzenesulfonamides. *Bioorganic & medicinal chemistry letters* **2009**, *19*, 4929–4932.
413. Chehimi, M.M.; Lamouri, A.; Picot, M.; Pinson, J. Surface Modification of Polymers by Reduction of Diazonium Salts: Polymethylmethacrylate as an Example. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 356–363.
414. Mekki, A.; Joshi, N.; Singh, A.; Salmi, Z.; Jha, P.; Decorse, P.; Lau-Truong, S.; Mahmoud, R.; Chehimi, M.M.; Aswal, D.K. H₂S Sensing Using in Situ Photo-Polymerized Polyaniline–Silver Nanocomposite Films on Flexible Substrates. *Organic Electronics* **2014**, *15*, 71–81.
415. Mekki, A.; Ait-Touchente, Z.; Samanta, S.; Singh, A.; Mahmoud, R.; Chehimi, M.M.; Aswal, D.K. Polyaniline-Wrapped ZnO Nanorod Composite Films on Diazonium-Modified Flexible Plastic Substrates. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2016**, *217*, 1136–1148, doi:10.1002/macp.201500430.
416. Adenier, A.; Bernard, M.-C.; Chehimi, M.M.; Cabet-Deliry, E.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Pinson, J.; Podvorica, F. Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4541–4549, doi:10.1021/ja003276f.
417. Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H. Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1188–1191, doi:10.1002/1521-3773(20020402)41:7<1188::AID-ANIE1188>3.0.CO;2-5.
418. Chander, R.; Raychaudhuri, A.K. Growth of Aligned Arrays of ZnO Nanorods by Low Temperature Solution Method on Si Surface. *J Mater Sci* **2006**, *41*, 3623–3630, doi:10.1007/s10853-006-6218-3.
419. Watson, C.M.; Dwyer, D.J.; Andle, J.C.; Bruce, A.E.; Bruce, M.R.M. Stripping Analyses of Mercury Using Gold Electrodes: Irreversible Adsorption of Mercury. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3181–3186, doi:10.1021/ac981312b.
420. Ordeig, O.; Banks, C.E.; del Campo, J.; Muñoz, F.X.; Compton, R.G. Trace Detection of Mercury(II) Using Gold Ultra-Microelectrode Arrays. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 573–578, doi:10.1002/elan.200503437.
421. Vasjari, M.; Shirshov, Y.M.; Samoylov, A.V.; Mirsky, V.M. SPR Investigation of Mercury Reduction and Oxidation on Thin Gold Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *605*, 73–76, doi:10.1016/j.jelechem.2007.03.019.
422. Manceau, A.; L. Nagy, K. Relationships between Hg(II)–S Bond Distance and Hg(II) Coordination in Thiolates. *Dalton Transactions* **2008**, *0*, 1421–1425, doi:10.1039/B718372K.
423. Berthon, G. Critical Evaluation of the Stability Constants of Metal Complexes of Amino Acids with Polar Side Chains (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **1995**, *67*, 1117–1240, doi:10.1351/pac199567071117.
424. Sakhraoui, H.E.E.Y.; Mazouz, Z.; Attia, G.; Fourati, N.; Zerrouki, C.; Maouche, N.; Othmane, A.; Yaakoubi, N.; Kalfat, R.; Madani, A.; et al. Design of L-Cysteine and Acrylic Acid Imprinted Polypyrrole Sensors for Picomolar Detection of Lead Ions in Simple and Real Media. *IEEE Sensors Journal* **2019**, 1–1, doi:10.1109/JSEN.2019.2961984.

425. Ding, N.; Zhao, H.; Peng, W.; He, Y.; Zhou, Y.; Yuan, L.; Zhang, Y. A Simple Colorimetric Sensor Based on Anti-Aggregation of Gold Nanoparticles for Hg²⁺ Detection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *395*, 161–167, doi:10.1016/j.colsurfa.2011.12.024.
426. Mah, V.; Jalilehvand, F. Mercury (II) Complex Formation with Glutathione in Alkaline Aqueous Solution. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2008**, *13*, 541–553.
427. Ballav, N.; Das, R.; Giri, S.; Muliwa, A.M.; Pillay, K.; Maity, A. L-Cysteine Doped Polypyrrole (PPy@L-Cyst): A Super Adsorbent for the Rapid Removal of Hg²⁺ and Efficient Catalytic Activity of the Spent Adsorbent for Reuse. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *345*, 621–630.
428. Gaarenstroom, S.W.; Winograd, N. Initial and Final State Effects in the ESCA Spectra of Cadmium and Silver Oxides. *The Journal of chemical physics* **1977**, *67*, 3500–3506.
429. Teng, Z.; Lv, H.; Wang, L.; Liu, L.; Wang, C.; Wang, G. Voltammetric Sensor Modified by EDTA-Immobilized Graphene-like Carbon Nitride Nanosheets: Preparation, Characterization and Selective Determination of Ultra-Trace Pb (II) in Water Samples. *Electrochimica Acta* **2016**, *212*, 722–733, doi:10.1016/j.electacta.2016.07.036.
430. Repo, E.; Malinen, L.; Koivula, R.; Harjula, R.; Sillanpää, M. Capture of Co(II) from Its Aqueous EDTA-Chelate by DTPA-Modified Silica Gel and Chitosan. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *187*, 122–132, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.113.
431. Hinck, M.L.; Ferguson, J.; Puhaakka, J. Resistance of EDTA and DTPA to Aerobic Biodegradation. *Water Science and Technology* **1997**, *35*, 25–31, doi:10.1016/S0273-1223(96)00911-0.
432. Mazouz, Z.; Rahali, S.; Fourati, N.; Zerrouki, C.; Aloui, N.; Seydou, M.; Yaakoubi, N.; Chehimi, M.M.; Othmane, A.; Kalfat, R. Highly Selective Polypyrrole MIP-Based Gravimetric and Electrochemical Sensors for Picomolar Detection of Glyphosate. *Sensors* **2017**, *17*, 2586, doi:10.3390/s17112586.
433. Roushani, M.; Saedi, Z.; Hamdi, F.; Dizajdizi, B.Z. Preparation an Electrochemical Sensor for Detection of Manganese (II) Ions Using Glassy Carbon Electrode Modified with Multi Walled Carbon Nanotube-Chitosan-Ionic Liquid Nanocomposite Decorated with Ion Imprinted Polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *804*, 1–6.
434. Alizadeh, T.; Hamidi, N.; Ganjali, M.R.; Rafiei, F. An Extraordinarily Sensitive Voltammetric Sensor with Picomolar Detection Limit for Pb²⁺ Determination Based on Carbon Paste Electrode Impregnated with Nano-Sized Imprinted Polymer and Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of environmental chemical engineering* **2017**, *5*, 4327–4336.
435. Fezai, F.; Gros, P.; Meireles, M.; Evrard, D. New Electrochemical Sensor for Hg(II) Trace Detection in Natural Waters: Electrode Functionalization with Gold Nanoparticles and Diazonium Salts. *Meet. Abstr.* **2019**, *MA2019-01*, 2010–2010.
436. Alizadeh, T.; Ganjali, M.R.; Zare, M. Application of an Hg²⁺ Selective Imprinted Polymer as a New Modifying Agent for the Preparation of a Novel Highly Selective and Sensitive Electrochemical Sensor for the Determination of Ultratrace Mercury Ions. *Analytica Chimica Acta* **2011**, *689*, 52–59, doi:10.1016/j.aca.2011.01.036.
437. Karthika, A.; Ramasamy Raja, V.; Karuppasamy, P.; Suganthi, A.; Rajarajan, M. Electrochemical Behaviour and Voltammetric Determination of Mercury (II) Ion in Cupric Oxide/Poly Vinyl Alcohol Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode. *Microchemical Journal* **2019**, *145*, 737–744, doi:10.1016/j.microc.2018.11.030.
438. Shirzadmehr, A.; Afkhami, A.; Madrakian, T. A New Nano-Composite Potentiometric Sensor Containing an Hg²⁺-Ion Imprinted Polymer for the Trace Determination of Mercury Ions in Different Matrices. *Journal of Molecular Liquids* **2015**, *204*, 227–235, doi:10.1016/j.molliq.2015.01.014.
439. Armas, M.A.; María-Hormigos, R.; Cantalapiedra, A.; Gismara, M.J.; Sevilla, M.T.; Procopio, J.R. Multiparametric Optimization of a New High-Sensitive and Disposable Mercury (II) Electrochemical Sensor. *Analytica Chimica Acta* **2016**, *904*, 76–82, doi:10.1016/j.aca.2015.11.016.
440. Shah, A.; Sultan, S.; Zahid, A.; Aftab, S.; Nisar, J.; Nayab, S.; Qureshi, R.; Khan, G.S.; Hussain, H.; Ozkan, S.A. Highly Sensitive and Selective Electrochemical Sensor for the Trace Level Detection of Mercury and Cadmium. *Electrochimica Acta* **2017**, *258*, 1397–1403, doi:10.1016/j.electacta.2017.12.002.
441. Ganjali, M.R.; Rahmani, A.R.; Shokoohi, R.; Farmany, A.; Khazaei, M. A Highly Sensitive and Selective Electrochemical Mercury (II) Sensor Based on Nanoparticles of Hg (II)-Imprinted Polymer and Graphitic Carbon Nitride (GC 3N₄). *Int. J. Electrochem. Sci* **2019**, *14*, 6420–6430.

442. Devi, N.R.; Sasidharan, M.; Sundramoorthy, A.K. Gold Nanoparticles-Thiol-Functionalized Reduced Graphene Oxide Coated Electrochemical Sensor System for Selective Detection of Mercury Ion. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, B3046–B3053, doi:10.1149/2.0081808jes.
443. Sánchez-Calvo, A.; Fernández-Abedul, M.T.; Blanco-López, M.C.; Costa-García, A. Paper-Based Electrochemical Transducer Modified with Nanomaterials for Mercury Determination in Environmental Waters. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *290*, 87–92, doi:10.1016/j.snb.2019.03.089.
444. Vu, T.D.; Khac Duy, P.; Bui, H.T.; Han, S.-H.; Chung, H. Reduced Graphene Oxide–Nickel Sulfide (NiS) Compositated on Mechanical Pencil Lead as a Versatile and Cost-Effective Sensor for Electrochemical Measurements of Bisphenol A and Mercury (II). *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *281*, 320–325, doi:10.1016/j.snb.2018.08.139.
445. Sakthinathan, S.; Tamizhdurai, P.; Ramesh, A.; Chiu, T.-W.; Mangesh, V.L.; Veerarajan, S.; Shanthi, K. Platinum Incorporated Mordenite Zeolite Modified Glassy Carbon Electrode Used for Selective Electrochemical Detection of Mercury Ions. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, *292*, 109770.
446. Wang, W.; Bao, N.; Yuan, W.; Si, N.; Bai, H.; Li, H.; Zhang, Q. Simultaneous Determination of Lead, Arsenic, and Mercury in Cosmetics Using a Plastic Based Disposable Electrochemical Sensor. *Microchemical Journal* **2019**, *148*, 240–247.
447. Li, Y.; Xie, J.-F.; Chang, C.-C.; Wang, C.-M.; Tu, H.-L. Highly Sensitive Detection of Mercury Ion Using Zincophosphite Framework Nanoparticle-Polyaniline Composites. *ACS Applied Nano Materials* **2020**.
448. Landrigan, P.J.; Belpoggi, F. The Need for Independent Research on the Health Effects of Glyphosate-Based Herbicides. *Environmental Health* **2018**, *17*, 1–4.
449. Portier, C.J.; Armstrong, B.K.; Baguley, B.C.; Baur, X.; Belyaev, I.; Bellé, R.; Belpoggi, F.; Biggeri, A.; Bosland, M.C.; Bruzzi, P.; et al. Differences in the Carcinogenic Evaluation of Glyphosate between the International Agency for Research on Cancer (IARC) and the European Food Safety Authority (EFSA). *J Epidemiol Community Health* **2016**, *70*, 741–745, doi:10.1136/jech-2015-207005.
450. Ktari, N.; Fourati, N.; Zerrouki, C.; Ruan, M.; Seydou, M.; Barbaut, F.; Nal, F.; Yaakoubi, N.; Chehimi, M.M.; Kalfat, R. Design of a Polypyrrole MIP-SAW Sensor for Selective Detection of Flumequine in Aqueous Media. Correlation between Experimental Results and DFT Calculations. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 88666–88674, doi:10.1039/C5RA16237H.
451. Maouche, N.; Ktari, N.; Bakas, I.; Fourati, N.; Zerrouki, C.; Seydou, M.; Maurel, F.; Chehimi, M.M. A Surface Acoustic Wave Sensor Functionalized with a Polypyrrole Molecularly Imprinted Polymer for Selective Dopamine Detection. *Journal of Molecular Recognition* **2015**, *28*, 667–678, doi:10.1002/jmr.2482.
452. EUR-Lex - 32005R0396 - EN - EUR-Lex Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=celex%3A32005R0396> (accessed on 21 July 2020).
453. Liu, A.; Yin, K.; Mi, L.; Ma, M.; Liu, Y.; Li, Y.; Wei, W.; Zhang, Y.; Liu, S. A Novel Photoelectrochemical Immunosensor by Integration of Nanobody and ZnO Nanorods for Sensitive Detection of Nucleoside Diphosphatase Kinase-A. *Analytica chimica acta* **2017**, *973*, 82–90.
454. Ahmad, R.; Ahn, M.-S.; Hahn, Y.-B. ZnO Nanorods Array Based Field-Effect Transistor Biosensor for Phosphate Detection. *Journal of colloid and interface science* **2017**, *498*, 292–297.
455. McGhee, J.R.; Goulas, A.; Southee, D.J.; Sagu, J.S.; Engstrøm, D.S.; Wang, J.; Hutt, D.A.; Evans, P.S.A.; Zhou, Z.; Wijayantha, K.G.U.; et al. Indium Tin Oxide Nanowires Manufactured via Printing and Laser Irradiation. *Applied Materials Today* **2020**, *21*, 100835, doi:10.1016/j.apmt.2020.100835.
456. Ding, L.; Gao, Y.; Di, J. A Sensitive Plasmonic Copper (II) Sensor Based on Gold Nanoparticles Deposited on ITO Glass Substrate. *Biosensors and Bioelectronics* **2016**, *83*, 9–14.
457. Tanamoto, R.; Shindo, Y.; Miki, N.; Matsumoto, Y.; Hotta, K.; Oka, K. Electrical Stimulation of Cultured Neurons Using a Simply Patterned Indium-Tin-Oxide (ITO) Glass Electrode. *Journal of neuroscience methods* **2015**, *253*, 272–278.
458. Arjomandi, J.; Raoufi, D.; Ghamari, F. Surface Characterization and Morphology of Conducting Polypyrrole Thin Films during Polymer Growth on ITO Glass Electrode. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 18055–18065.
459. Lo, M.; Diaw, A.K.; Gningue-Sall, D.; Aaron, J.-J.; Oturan, M.A.; Chehimi, M.M. The Role of Diazonium Interface Chemistry in the Design of High Performance Polypyrrole-Coated Flexible ITO Sensing Electrodes. *Electrochemistry Communications* **2017**, *77*, 14–18.

460. Samanta, S.; Bakas, I.; Singh, A.; Aswal, D.K.; Chehimi, M.M. In Situ Diazonium-Modified Flexible ITO-Coated PEN Substrates for the Deposition of Adherent Silver–Polypyrrole Nanocomposite Films. *Langmuir* **2014**, *30*, 9397–9406, doi:10.1021/la501909r.
461. Boehme, M.; Charton, C. Properties of ITO on PET Film in Dependence on the Coating Conditions and Thermal Processing. *Surface and Coatings technology* **2005**, *200*, 932–935.
462. Sierros, K.A.; Morris, N.J.; Kukureka, S.N.; Cairns, D.R. Dry and Wet Sliding Wear of ITO-Coated PET Components Used in Flexible Optoelectronic Applications. *Wear* **2009**, *267*, 625–631.
463. Lue, C.-E.; Wang, I.-S.; Huang, C.-H.; Shiao, Y.-T.; Wang, H.-C.; Yang, C.-M.; Hsu, S.-H.; Chang, C.-Y.; Wang, W.; Lai, C.-S. PH Sensing Reliability of Flexible ITO/PET Electrodes on EGFETs Prepared by a Roll-to-Roll Process. *Microelectronics Reliability* **2012**, *52*, 1651–1654.
464. Lan, H.; Jiao, Z.; Zhao, X.; He, W.; Wang, A.; Liu, H.; Liu, R.; Qu, J. Removal of Glyphosate from Water by Electrochemically Assisted MnO₂ Oxidation Process. *Separation and Purification Technology* **2013**, *117*, 30–34.
465. Schönbrunn, E.; Eschenburg, S.; Shuttleworth, W.A.; Schloss, J.V.; Amrhein, N.; Evans, J.N.; Kabsch, W. Interaction of the Herbicide Glyphosate with Its Target Enzyme 5-Enolpyruvylshikimate 3-Phosphate Synthase in Atomic Detail. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2001**, *98*, 1376–1380.
466. Kumar, V.; Singh, S.; Singh, R.; Upadhyay, N.; Singh, J.; Pant, P.; Singh, R.; Srivastava, B.; Singh, A.; Subhose, V. Spectral, Structural and Energetic Study of Acephate, Glyphosate, Monocrotophos and Phorate: An Experimental and Computational Approach. *Journal of Taibah University for Science* **2018**, *12*, 69–78.
467. Marzari, G.; V. Cappellari, M.; M. Morales, G.; Fungo, F. Electrochemiluminescent Detection of Glyphosate Using Electrodes Modified with Self-Assembled Monolayers. *Analytical Methods* **2017**, *9*, 2452–2457, doi:10.1039/C7AY00506G.