

(Bio)capteurs pour la détection de bactéries et de biofilm

Bogdan Feier^a, Denisa Capatina^a, Cecilia Cristea^a

^a *Département de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, "Iuliu Hatieganu" Université de Médecine et Pharmacie, rue Pasteur, No 4, 400349, Cluj-Napoca, Roumanie*
feier.george@umfcluj.ro

La contamination bactérienne des aliments, notamment du poisson et des produits de la mer, a un impact négatif important sur la santé publique, entraînant des épidémies de maladies d'origine alimentaire. Le biofilm assure la survie des bactéries dans divers environnements (par exemple la nature, les dispositifs médicaux, les surfaces des hôpitaux ou l'industrie alimentaire). Par conséquent, une identification rapide et *in situ* des bactéries et des biofilms est de la plus haute importance. Cette étude a visé à développer un capteur électrochimique pour la formation et la surveillance de biofilms, et un aptacapteur pour la détection de *Salmonella typhimurium*.

La détection de biofilm a été basée sur l'oxydation électrochimique de molécules associées à la formation du biofilm (diguanosine-monophosphate cyclique (cdGMP)), à l'aide d'électrodes sérigraphiées (SPEs) modifiées avec des nanomatériaux, connus pour leur haute conductivité et leur grande surface active. Les conditions expérimentales optimales ont été obtenues après avoir testé plusieurs matériaux d'électrodes et SPEs modifiés avec différents nanomatériaux, différentes solutions électrolytiques, pH et paramètres de technique électrochimique. En utilisant le pic anodique du cdGMP sur le SPE modifié avec des nanotubes de carbone, le capteur a montré une excellente sensibilité, avec un domaine linéaire de 25 nM à 1 µM et une limite de détection de 15 nM. Le capteur a permis la détection sélective du cdGMP, avec une faible interférence d'autres molécules et a détecté une corrélation entre la concentration de cdGMP et la formation et l'évolution du biofilm produit par *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* ou *Proteus vulgaris*, bactéries connue comme bons formateurs de biofilm.

Un aptamère spécifique modifié avec un groupe thiol a été utilisé comme élément de reconnaissance dans le développement du capteur pour la détection de *S. typhimurium*. Les molécules d'aptamères ont été immobilisées sur des SPE modifiées avec des nanoparticules d'or. Pour éliminer les interactions non spécifiques, une étape de dépôt avec du 2-mercaptohexanol a été réalisée. Les capteurs ont ensuite été incubés avec les bactéries et le signal électrochimique résultant a été surveillé. Une optimisation a été réalisée pour toutes les étapes afin de déterminer les conditions idéales pour la détection de la cible, et les électrodes modifiées ont été caractérisées à l'aide de diverses techniques électrochimiques.

Ces capteurs constituent une base importante pour les dispositifs portables, permettant la détection des bactéries et la surveillance de la formation de biofilm dans des scénarios réels.

References

- (1) Capatina, D et al. *Analytica Chimica Acta* **2022** 339696
- (2) Nahar, S et al, *Int. J. Food Microbiol.* **2021**, 336, 108897

Suivi d'événements faradiques d'ultra-faible intensité par électrochimiluminescence (ECL) : schéma de conversion universel de courants anodiques et cathodiques *via* un seul système ECL

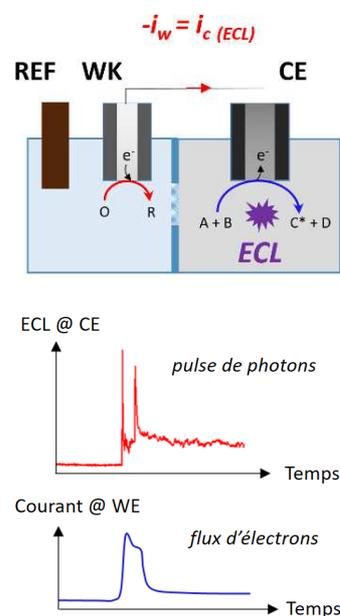
Rabia Djoumer,^a Neso Sojic,^b Christophe Demaille,^a Arnaud Chovin^a

^a *Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire - UMR 7591 CNRS - Université Paris Cité, 15 Rue Jean-Antoine de Baïf, 75013 Paris, France*

^b *Institut des Sciences Moléculaires - UMR 5255 CNRS Bordeaux INP – Université de Bordeaux, 16 Avenue Pey-Berland, 33607 Pessac, France*
arnaud.chovin@u-paris.fr

Sonder des phénomènes électrochimiques se traduisant par des « femto-courants », issus de la détection d'un très petit nombre de molécules, voire d'une seule, est l'un des défis majeurs de la nanoélectrochimie moderne dite « à entité unique ». ¹ La méthode des *nano-impacts*, par exemple, consiste à détecter des signatures faradiques transitoires issues de collisions aléatoires de (bio)particules électroactives à une ultramicroélectrode (UME). Cette détection, qui s'appuie sur une mesure de chronoampérométrie, se limite aux entités produisant un courant de collision suffisamment intense (au moins ~ 10 pA) pour en capturer la dynamique sans déformer le signal par excès de filtrage électronique. C'est là une limite intrinsèque à toute mesure de courant *purement* électronique : une forte sensibilité et un temps de réponse court sont deux grandeurs antagonistes, l'une ne pouvant être améliorée sans avoir à sacrifier la seconde. ^{2,3} Ainsi, sonder l'activité redox d'une enzyme unique ou d'un nanocatalyseur de faible turnover, produisant des femto-courants, reste hors de portée à ce jour des techniques d'impacts.

Pour y remédier, des stratégies de conversion d'un courant faradique en une *autre* grandeur physique, comme un flux de photons, ont été suggérées. ³ Dans cette voie, nous avons précédemment mis au point un schéma de mesure opto-électrochimique qui permet de convertir, en temps réel, tout événement faradique de faible intensité en une émission distante de fluorescence. ^{4,5} La configuration s'appuie sur le simple montage potentiostatique à 3 électrodes, où une UME est utilisée en contre-électrode pour rapporter un signal de fluorescence conforme au courant d'intérêt de l'électrode travail. Cette présentation portera sur nos dernières avancées utilisant l'électrochimiluminescence (ECL) comme mécanisme de transduction du signal, le but étant la recherche d'un meilleur compromis sensibilité/bande passante par rapport à la fluorescence. Nous montrerons notamment comment est rendue possible la détection ECL de courant à la fois anodique et cathodique *via* une configuration universelle n'utilisant qu'un seul et même système ECL (L-012/H₂O₂ ou Rubpy/TPPrA).



- (1) Chovin A., Demaille C., Paiva T. O. *Curr Opin Electrochem* **2023**,14, 3652
- (2) Mathwig K., Aartsma T. J., Canters G. W., Lemay S. G. *Annu Rev Anal Chem* **2014**, 7, 383
- (3) Gao R., Edwards M. A., Harris J. M., White H. S. *Curr Opin Electrochem* **2020**, 22, 170
- (4) Djoumer R., Anne A., Chovin A., Demaille C. et al. *Anal Chem* **2019**, 91 6775
- (5) Djoumer R., Chovin A., Demaille C. Dejous S, Hallil H., *ChemElectroChem* **2021**, 8, 2298

Aptacapteur électrochimique à base d'or pour la détection de l'érythromycine dans l'environnement

Teodora Lupoi^{a,b}, Bogdan Feier^b, Yann R. Leroux^a, Corinne Lagrost^a, Cecilia Cristea^b,
Florence Geneste^a

^a Univ Rennes, CNRS, ISCR, UMR 6226, F-35000 Rennes, France

^b "Iuliu Hatieganu" University of Medicine and Pharmacy, Faculty of Pharmacy,
Department of Analytical Chemistry, 400349, Cluj-Napoca, Romania
teodora.lupoi.1@univ-rennes.fr

Les antibiotiques sont fréquemment détectés dans l'environnement, où ils peuvent perturber le microbiome et contribuer à la propagation de la résistance aux antibiotiques (1). La principale limitation à une meilleure compréhension de leur danger réside dans la difficulté à surveiller leur présence dans l'environnement. Dans cette étude, un capteur électrochimique capable de détecter l'érythromycine (ERY), un antibiotique polluant, a été développé. Le capteur conçu représente la première approche de détection de l'érythromycine par électrochimie en utilisant un aptamère récemment développé, avec les avantages d'un faible coût et portabilité (2). Chaque étape du processus a été évaluée à l'aide de la voltamétrie par impulsion différentielle (DPV) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), en utilisant le couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ comme sonde redox. La construction de l'aptacapteur est illustrée dans la Figure 1. Une électrode portable en carbone sérigraphié a été modifiée avec des nanoparticules d'or (AuNPs) par réduction électrochimique des sels d'or dans une solution aqueuse. Le dépôt d'or a été optimisé et caractérisé par des moyens électrochimiques et par microscopie électronique à balayage (MEB). Sur la plateforme d'or optimisée, l'aptamère thiolé conférant la spécificité au capteur a été immobilisé par ampérométrie multipulse. L'étape suivante a été l'immobilisation de 6-mercapto-hexanol pour occuper les sites d'or libres. La composition élémentaire de la surface après chaque étape de fonctionnalisation a été confirmée par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). Enfin, l'aptacapteur a été exposé à l'ERY, ce qui a entraîné une augmentation de l'intensité du courant de la sonde redox, proportionnelle à la concentration de l'antibiotique. Le signal produit par l'ERY a permis la détection de la molécule à des concentrations environnementales pertinentes.

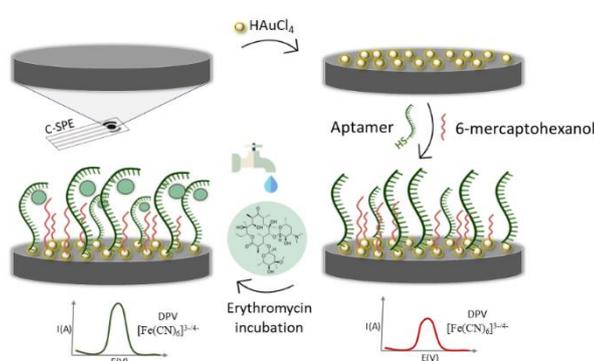


Figure 1. Étapes de construction de l'aptacapteur pour la détection de l'érythromycine

References

- (1) Hernando-Amado S, Coque TM, *Nature Microbiology*. **2019**. p. 1432–42.
- (2) Du Y, Liu D, Wang M, Guo F, Lin JS. *Biosens Bioelectron*. **2021**,1;181.

Développement de microcapteurs pour la détection de l'Arsenic et du nitrate dans les milieux aquatiques via un système microfluidique sur électrode d'Or

Raissa Kadar Ismail^{a,b}, Lylian Challier^c, Guillaume Laffitte^d, Stéphanie Betelu^b, Karine Michel^b, Virginie Nazabal^a, Hassiba Smida^e, Didier Hauchard^a

^a *Université Rennes, CNRS, ISCR-UMR6226, Rennes 35000, France*

^b *BRGM, 3 Av. Claude Guillemin, Orléans 45100, France*

^c *Université Paris Cité, UMR 7086, 15 rue Jean Antoine de Baïf, Paris 75013, France*

^d *KLERIA, 61 avenue Simone Veil 06200 Nice, France*

^e *IFREMER, ZI de la pointe du Diable, 29280 Plouzané*

raissa.kadar-ismail@univ-rennes.fr

Le contrôle de la qualité de l'eau est crucial pour la santé publique et la préservation de l'environnement. Dans ce contexte, le développement de microcapteurs revêt une importance particulière. Ces capteurs, intégrés dans des systèmes microfluidiques, permettent une détection rapide et précise des contaminants présents dans les milieux aquatiques. Cette approche offre la possibilité d'une surveillance en temps réel de la qualité de l'eau, permettant une intervention rapide en cas de contamination.

Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur la détection de l'arsenic et du nitrate, le premier étant un polluant présentant des risques pour la santé humaine même à de faibles concentrations et le second favorisant les déséquilibres microbiens dans l'environnement. Les méthodes utilisées pour la détection de ces deux cibles sont respectivement la voltampérométrie par redissolution anodique (ASV) [1] et la réduction électrocatalytique sur électrode modifiée par des dépôts de cuivre [2]. Ces méthodes sont pratiquées sur des électrodes d'or de tailles milli et micro-métriques spécifiquement conçues pour être intégrées dans un prototype microfluidique intégré dans un système multicapteurs (optique et électrochimique) pour la surveillance des eaux.

Notre étude a consisté à optimiser les conditions de préconcentration/redissolution de l'arsenic et du cuivre (en tant que catalyseur de la réduction du nitrate) et de déterminer les performances de ce système en termes de sensibilité et de sélectivité, afin de répondre aux exigences des normes de qualité de l'eau. Il a ensuite été possible de valider les méthodes développées pour l'analyse de l'arsenic et du nitrate dans les eaux. Les résultats obtenus seront discutés en lien avec les applications potentielles de cette technologie dans le domaine de la surveillance environnementale.

Remerciements

Ce travail a bénéficié du soutien de l'ANR ([projet-ANR-21-CE04-0011](#)) et du programme européen pour la recherche et l'innovation ([projet IBAIA](#)).

Références

[1] Radke, B., Jewell L., Namieśnik J., *Crit. Rev. in Anal. Chem.*, **2012**, 42(2):162–83

[2] Liang, J., Zheng, Y., & Liu, Z. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2016**, 232, 336–344

Electrochemical Sensor based on a Thin Film of Organokaolinite Material Modified Glassy Carbon Electrode (GCE) and Application to the Simultaneous Sensitive Detection of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions in Contaminated Water

Guy Bertrand Piegang Ngassa^{abc}, Rodrigue Tchoffo^b, Michèle Boutianala^b, Laura Nintedem^a, Sorelle Aurnella Yameni Tchonguang^a, Hyane Fredolin Leuga Fogang^a, Alain Walcarius^c

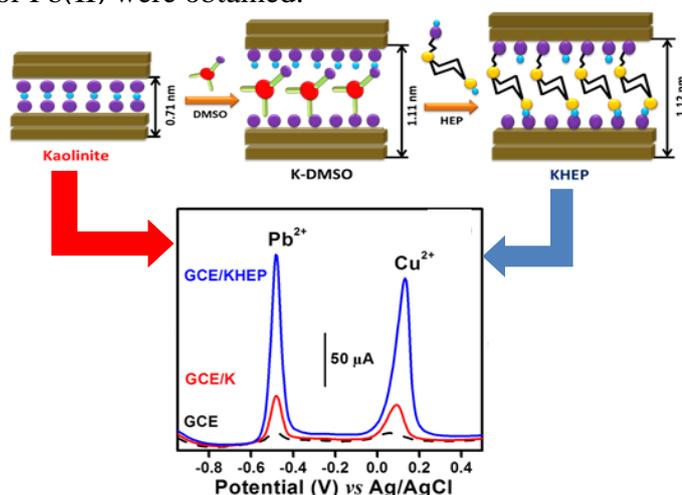
^aDepartment of Chemistry, University of Douala, P.O. Box 24157, Douala, Cameroon

^bAnalytical Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé 1, Yaoundé, Cameroon

^cLaboratoire de Chimie-Physique pour les matériaux et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564, CNRS–Université de Lorraine, 405, rue de Vandœuvre, F-54600 Villers-lès-Nancy, France

Email: guynngassa27@gmail.com

A pure natural kaolinite (K) was modified by intercalation and grafting into the interlayer space of 1-(2-hydroxyethyl)piperazine (HEP). The resulting organo-inorganic hybrid material (referred as KHEP) was characterised using X-Ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) and ²⁹Si nuclear magnetic resonance (NMR) techniques. The electrochemical characterisation of K and KHEP materials was carried out by studying the electrochemical behaviour of [Fe(CN)₆]³⁻ ions on the surface of a glassy carbon electrode (GCE) modified with a film of each of these materials (GCE/K and GCE/KHEP) using cyclic voltammetry. The GCE/KHEP organokaolinite film electrode was successfully applied for the simultaneous detection of Pb(II) and Cu(II) in contaminated media. The peak currents of Pb(II) and Cu(II) obtained under the same optimal conditions on GCE/KHEP were much more intense than those obtained on GCE/K and bare GCE. Under optimal conditions, the influence of the concentration of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions on the peak currents was studied for several concentration ranges. The obtained linear calibration curves were then used to calculate the different limits of detection (LOD) on the basis of a signal-to-noise ratio of 3. Thus, in simultaneous detection and for the concentration range from 0.02 to 0.12 μmol L⁻¹ (pH accumulation medium 5.0) and for each of the ions analysed, LODs of 1.942 nmol.L⁻¹ for Cu(II) and a LOD of 1.072 nmol L⁻¹ for Pb(II) were obtained.



References

- (1) Sun D., Wan C., Li G., Wu K. *Microchimica Acta*, **2007**, *158*, 255–260.
- (2) Sun M., Li Z., Wu S., Gu Y., Li Y., *Electrochimica Acta*, **2018**, *283*, 1223-1230.
- (3) Ngassa GBP, Fafard J, Tonle IK. *Electroanalysis*, **2022** *34*, 844-853.

Etude de la détection électrochimique d'isoproturon dans l'eau par fonctionnalisation d'électrodes de graphène CVD par des polymères à empreintes moléculaires

Yves Pain^{a,b}, Jimmy Nicolle^a, Mohamed-Ramzi Ammar^a, Christophe Coillot^b, Périne Landois^b, Marylène Vayer^a, Jean-Manuel Decams^c, Vincent Astié^c, Sylvie Contreras^b, Christine Vautrin-UI^a

^a *ICMN UMR 7374, CNRS, Orléans, France*

^b *Laboratoire Charles Coulomb, UMR 5221, CNRS, Montpellier, France*

^c *Annealsys, 139 Rue des Walkyries, 34000 Montpellier*

yves.pain@cnrs-orleans.fr

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) a pour objectif d'atteindre le bon état écologique et chimique des milieux aqueux. Depuis 2013, 45 substances prioritaires sont considérées. L'isoproturon, un herbicide faisant partie des substances et interdit à l'utilisation depuis 2016, se trouve encore largement présent dans les eaux de surfaces européenne. Actuellement, son suivi se fait après prélèvement sur site via des méthodes d'analyses lourdes de chromatographie (HPLC ou GC-MS) effectuées en laboratoire ; cette approche reste beaucoup trop onéreuse pour assurer une couverture spatio-temporelle satisfaisante. Les capteurs basés sur une détection électrochimique offrent une alternative intéressante qui permettrait de réduire les coûts et ainsi d'augmenter la fréquence des contrôles.

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du projet ANR MIGRASENS. L'objectif de ce projet est d'élaborer un réseau de capteurs micrométriques, du type Lab-on-Chip, dédié à la détection dans les eaux d'un large spectre de micropolluants prioritaires ou émergents en utilisant le graphène à la fois comme plateforme conductrice du lab-on-chip et comme organe sensible (électrode) du capteur.

Dans ce travail, nous nous concentrons sur l'électropolymérisation de polymères à empreintes moléculaires (MIP) sur des électrodes de graphène CVD pour permettre la détection in situ d'isoproturon. Les MIP sont des matrices polymères qui contiennent des cavités sélectives pour un polluant donné. Pour les obtenir, un monomère est électropolymérisé en présence d'une molécule « template », ici l'isoproturon. Après extraction de la molécule modèle, les cavités créées ont une forme et des fonctionnalités complémentaires à celles du polluant ciblé. L'objectif est de tirer parti à la fois des performances offertes par le polymère à empreintes moléculaires (MIP) polypyrrole (reconnaissance sélective, préconcentration du polluants) et des excellentes propriétés du graphène (conductivité électrique, rapport surface-volume élevé, taux de transfert d'électrons rapide et large fenêtre de potentiel).

La réalisation de capteurs électrochimiques à base de MIP pour la détection d'isoproturon est une technique maîtrisée sur électrode de carbone vitreux. Le travail présenté portera sur l'étude de la croissance de MIP sur graphène monocouche dans le but d'optimiser la stabilité et l'adhérence du polymère sur le graphène. Pour cela, une investigation de différentes voies de croissances de MIP a été faite sur graphène CVD. L'optimisation des paramètres de croissance a été appuyée par une étude de la synthèse de MIP sur carbone vitreux permettant l'obtention d'un capteur de graphène pour la détection d'isoproturon.

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'Etat gérée par l'Agence Nationale de la Recherche ANR MIGRASENS - ANR-20-CE04-0011.

Ferrocenylated Gold nanoparticles (Fc-Gold Nps) as a new class of Redox Probes for Scanning ElectroChemical Microscopy (SECM)

Guilhem Pignol,^a Shuai Liu^b, Philippe Hapiot^a

(a) *Université de Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France*

(b) *Xiamen University, 422 Siming S Rd, Siming District, Xiamen, Fujian, Chine, 361005*

Email: guilhem.pignol@univ-rennes.fr

SECM is an analysis technique which allows the measure of electron transfer kinetic between a species formed at an ultramicroelectrode and a surface. The use of a well-designed mediator in SECM is common way for detecting a particular property or functionality that are present on the surface of a substrate. For example, the uses of catechol or large ferrocenyl dendrimer instead of ferrocene derivatives has led to specific chemical detection on a surface.¹

In this field, using ferrocenylated Gold-Nanoparticles (Fc-Gold Nps) has demonstrated specific detection of oxo-anions such as phosphorus acid.² Additionally, the use of multi-electron mediators such as redox dendrimer has shown specifically an increase of the ferrocene electron transfer kinetic ascribed to possible tunnelling effect.³ A better understanding of the electron transfer at a nanoparticle can help explaining bio-catalysis events and creating biotools⁴.

In this study, we have evaluated the use of Fc-Gold Nps in solution as possible redox probes in the SECM from the experimental conditions to the Probe Approach Curve (PAC). We used this methodology to examine electron transfer kinetics on different PPF modified surfaces (by aryl diazonium salts). The shell of the well-prepared Fc-Gold NPs prevents them from aggregation even where they are charged assuring steady state conditions on the microelectrode. The experimental cyclic voltammograms and the PAC have been simulated leading to a better understanding of the electron transfer phenomenon near modified surfaces. Considering the diffusion associated to tunnelling effect, it helps to explain the aggregation or specific interaction of the Nps with the layer.

References

- [1] Lhenry, Sebastien, Yann R. Leroux, and Philippe Hapiot. *Analytical Chemistry* 84 **2012**, 17, 7518-24.
- [2] Labande, Agnès, Jaime Ruiz, et Didier Astruc. *Journal of the American Chemical Society* 124 **2002**, 8, 1782-89.
- [3] Lhenry, Sébastien, Joanna Jalkh, Yann R. Leroux, Jaime Ruiz, Roberto Ciganda, Didier Astruc, et Philippe Hapiot. *Journal of the American Chemical Society* 136 **2014**, 52, 17950-53.
- [4] Chovin, Arnaud, Christophe Demaille, et Telmo O. Paiva. *Current Opinion in*

Journée d'Electrochimie 2024
1^{er} – 5 Juillet 2024
Saint-Malo, France

Electrochemistry **2023**, 40, 101346.

Fonctionnalisations d'électrode complémentaires pour la détection de pesticides organophosphorés et de leurs dérivés

Christelle Virolle,^a David Evrard,^a et Olivier Reynes^a

^a *Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France*
christelle.virolle@univ-tlse3.fr

Avec l'augmentation de la population mondiale, les besoins d'accroissement des productions agricoles ont mené à une utilisation massive des pesticides¹. Parmi ceux-ci, les pesticides organophosphorés (OP) représentent un véritable danger pour l'environnement et la santé à cause de leur haute toxicité².

De nombreuses méthodes analytiques, incluant la chromatographie et la spectroscopie, sont développées afin de détecter et quantifier les OP ainsi que leurs produits de dégradation tel que le *p*-nitrophénol (pNP)³. Cependant, ces techniques sont souvent complexes et coûteuses. Les méthodes électrochimiques permettent quant à elles la réalisation de mesures *in situ* et en temps réel avec des matériaux moins onéreux.

Nous présentons ici une étude combinée de deux fonctionnalisations d'électrode complémentaires permettant la détection et la quantification des OP et du pNP. La première fonctionnalisation repose sur l'électrodépôt d'une monocouche de diazonium sur une électrode d'argent. Ce capteur a permis de répondre aux problèmes d'adsorption du pNP sur l'argent⁴ tout en conservant les propriétés catalytiques de ce métal sur la réduction du *p*-nitrophénol⁵.

La deuxième fonctionnalisation est basée sur les interactions possibles entre un récepteur ferrocène/4,4'-bipyridinium et l'atome de phosphore des OP⁶.

Pour les deux capteurs, l'élaboration et la caractérisation des interfaces fonctionnalisées seront décrites et les performances analytiques (sensibilités, limites de détection) détaillées. Des tests en milieu aqueux dans des solutions synthétiques et naturelles, avec des mesures répétables et reproductibles, seront également présentés.

References

- (1) Carvalho, F. P. Pesticides, Environment, and Food Safety. *Food and Energy Security* **2017**, *6* (2), 48–60. <https://doi.org/10.1002/fes3.108>.
- (2) Tudi, M.; Daniel Ruan, H.; Wang, L.; Lyu, J.; Sadler, R.; Connell, D.; Chu, C.; Phung, D. T. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2021**, *18* (3), 1112. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031112>.
- (3) Tchieno, F. M. M.; Tonle, I. K. *Reviews in Analytical Chemistry* **2018**, *37* (2), 20170019. <https://doi.org/10.1515/revac-2017-0019>.
- (4) Ikhsan, N. I.; Rameshkumar, P.; Huang, N. M. *Electrochimica Acta* **2016**, *192*, 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.005>.
- (5) Kästner, C.; Thünemann, A. F. *Langmuir* **2016**, *32* (29), 7383–7391. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01477>.
- (6) Reynes, O.; Bucher, C.; Moutet, J.-C.; Royal, G.; Saint-Aman, E. *Chem. Commun.* **2004**, No. 4, 428–429. <https://doi.org/10.1039/B314236A>.

Mise en œuvre de détections par électrochimiluminescence dans des canaux microfluidiques

Yumeng Ma,^a Catherine Sella,^a Laurent Thouin ^a

^a PASTEUR, Département de chimie, Ecole normale supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, 75005, Paris, France
yumeng.ma@ens.psl.eu

L'électrochimiluminescence (ECL) est une méthode de détection largement utilisée pour les applications bioanalytiques [1]. Elle présente des avantages importants tels qu'un faible signal de fond, une configuration simplifiée de l'instrumentation, et surtout une très grande sensibilité des mesures. L'intégration de détections ECL dans des systèmes microfluidiques offre par conséquent une réelle opportunité pour la réalisation de dispositifs analytiques performants et extrêmement compétitifs [2]. En effet, les dispositifs ECL qui ont été développés jusqu'à maintenant exploitent très peu les fonctionnalités existantes en microfluidique et ses outils. Dans ce contexte, nous avons souhaité définir des conditions opératoires permettant de mettre en oeuvre de l'électrochimiluminescence à partir de faibles quantités de luminophore en tirant bénéfice du confinement des microsystèmes fluidiques. Nous avons choisi le luminophore $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ qui est largement utilisé pour ses excellentes propriétés et performances obtenues en ECL en présence de co-réactifs [3].

Dans un premier temps, des mesures de photoluminescence et d'ECL ont été envisagées en microfluidique continue (microfluidique monophasique) à l'état stationnaire. L'objectif ici a été d'identifier le mécanisme mis en jeu sur une électrode de travail en platine semi-transparente et d'évaluer les performances en fonction de différentes conditions opératoires comme la nature du co-réactif, le débit, le potentiel appliqué et les rapports de concentration luminophore / co-réactif. L'ensemble des résultats ont permis d'établir un mécanisme de type catalytique partiellement soumis aux effets du transport de masse. Des cartographies de la surface des électrodes en photoluminescence et en ECL ont notamment confirmé différents régimes de fonctionnement en fonction des conditions opératoires.

Dans un second temps, des mesures ECL ont été effectuées en microfluidique de gouttes (microfluidique diphasique) à l'aide d'une chambre de coalescence intégrant des microélectrodes. Dans ce cas, l'ECL est déclenchée par l'arrivée des gouttes en amont et par leur mélange avec le contenu de la chambre. Il s'agit d'un phénomène transitoire contrôlé localement par la consommation du co-réactif. Les images ECL à l'intérieur de la chambre ont permis de caractériser des zones actives et de remonter à des régimes de fonctionnement spécifiques. Ces premiers résultats ont confirmé la possibilité d'analyser par cette voie le contenu des gouttes de seulement quelques nanolitres.

Références

- (1) Qi, H. and Zhang, C. *Anal. Chem.* **2020**, 92 (1) 524-534.
- (2) Kirschbaum, S.E. and Baeumner A.J. *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, 407 (14) 3911-26.
- (3) Kitte, S.A. *et al. Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, 408 (25): 7059-65.

New insights on electrochemical nucleation and growth by combining local electrochemistry and correlative electron microscopy

Torres Daniel,^a Parpal Giménez Monica,^{a,b} Mourtada Souheil,^a Bertolucci-Coelho Leonardo,^{a,b} and Ustarroz Jon,^{a,b}

^a*ChemSIN – Chemistry of Surfaces, Interfaces and Nanomaterials, Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles (ULB), Brussels, Belgium*

^b*SURF – Research Group Electrochemical and Surface Engineering, Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, 1050 Brussels, Belgium*

Jon.Ustarroz@ulb.be

Electrochemical nucleation and growth (EN&G) are the cornerstone for many (nano)material growth routes and the main factor limiting battery durability [1]. The in-depth experimental assessment of the process is very challenging due to the random nature of initiation events (nucleation), the heterogeneity of surfaces and the (very) fast kinetics across several length scales. For all that, our understanding of the mechanisms involved is inaccurate and incomplete [2]. To address these challenges, here we combine high throughput Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM) and correlative electron microscopy (SEM, TEM).

First, we have performed thousands of high-throughput local electrochemical measurements for the nucleation and growth of Au, Ag and Cu on different surfaces such as glassy carbon (GC), ITO, and Pt [3-5]. This provides insights into the activity distribution and role of the substrate state in the nucleation process. We highlight the significance of acknowledging the diversity at the microscopic scale: the energy required for the formation of stable nuclei on active sites varies due to surface heterogeneities. Interestingly, these sites can significantly change their activity after being subjected to polarization.

In addition, SECCM enables a one-to-one correlation between the electrochemical data and the local surface properties, which are evaluated by SEM in identical location. We compare identical-location SEM data with nucleation parameters obtained from modified EN&G analytical models and we obtain an excellent correlation [6]. This strategy opens avenues to advance in the fundamental understanding of EN&G that can be translated to many applications in which a tight control of the early stages of electrochemical nucleation is essential.

References

- (1) Bernal, M.; Ustarroz J. *Current Opinion in Electrochemistry* **2021**, 100688.
- (2) Ustarroz J. *Current Opinion in Electrochemistry* **2020**, *19*, 144-152.
- (3) Bernal, M.; Torres, D.; Parapari, S.S.; Čeh, M.; Rožman, K.Ž.; Šturm, S.; Ustarroz, J. *Electrochimica Acta* **2023**, *445*, 142023.
- (4) Torres, D.; Bernal, M. ; Demaude, A. ; Hussain, S. ; Bar, L. ; Losada-Pérez, P. ; Reniers, F. ; Ustarroz, J. *Journal of The Electrochemical Society* **2022**, *169* (10), 102513.
- (5) Torres, D.; Bailly, J.; Bernal.; Coelho, L.B.; Ustarroz, J. *Journal of Solid-State Electrochemistry* **2023**, 1-16.
- (6) Torres, D.; El-Marini, M.; Haile-Mamme, M.; Ustarroz, J. *To be submitted* **2024**

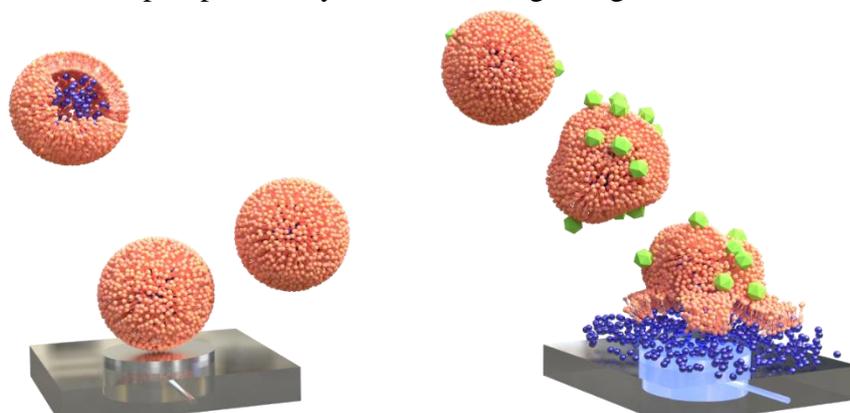
Single-Impact Electrochemistry of Redox Liposomes for the Detection of Virulence Factors

Arthur Langlard,^a Christine Thobie,^a Mohammed Boujtita,^a Estelle Lebègue^a

^a Nantes Université, CNRS, CEISAM, UMR 6230, F-44000 Nantes, France
arthur.langlard@univ-nantes.fr

Early detection of pathogens is a key factor for the successful therapy of infectious diseases. Some of the pathogenic bacteria involved in diseases interact with the host by producing compounds that are toxic or disruptive to the cells. As these virulence factors may be easier to spot than the pathogen organism, strategies of detection can be focused on these released compounds to identify the pathogenic bacterium.[1]

Liposomes are vesicles composed of a lipid bilayer membrane, and as such are often used to mimic living cells. Our detection strategy consists in making redox liposomes by encapsulating an electroactive probe in their inner cavity.[2] Virulence factors interacting with the vesicles increase the permeability of the insulating lipid membrane, releasing the contents of the liposomes over time. This redox probe is then detected with an ultramicroelectrode polarized at the appropriate potential, indicating the presence of bacteria.[3] Chronoamperometry measurements recorded can also show impact events (vesicle blocking) when insulating liposomes come onto the ultramicroelectrode and obstruct part of its surface. The characterization of these liposomes can be done by studying such events. An algorithm designed to detect the current transients generated by blocking collisions computes the heights of the current steps, giving access to the size of the colliding particles. This software aims to assist the researcher when studying current steps, specifically when screening a large amount of data.



Liposomes with encapsulated electroactive probe (blue) colliding with a polarized ultramicroelectrode in the absence (left) and in the presence (right) of virulence factors (green). Not drawn to scale.

References

- (1) Smida, H.; Langlard, A.; Ameline, D.; Thobie-Gautier, C.; Boujtita, M.; Lebègue, E.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2023**, *415*, 3717–3725
- (2) Smida, H.; Thobie-Gautier, C.; Boujtita, M.; Lebègue, E.; *Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, *36*, 101141.
- (3) Luy, J.; Ameline, D.; Thobie-Gautier, C.; Boujtita, M.; Lebègue, E.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202111416.

Stratégie de fonctionnalisation pour la détection électrochimique sélective de micropolluants sur matériaux carbonés

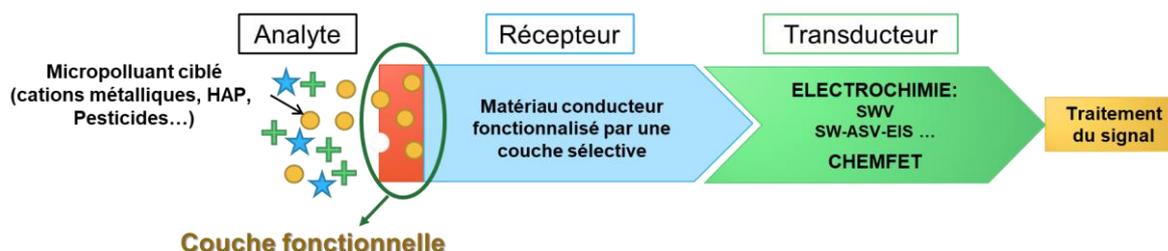
Christine Vautrin-UI, Yves Pain, Abed Albaset Taleb, Ana Casanova Martinez,
Jimmy Nicolle, Valérie Bertagna,

Laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN),
UMR7374 : Université d'Orléans – CNRS,
1b rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France.

christine.vautrin-ul@cnrs-orleans.fr

Au sein du laboratoire ICMN, nos travaux portent sur le développement de capteurs électrochimiques permettant la détection des micropolluants de l'eau dont les performances doivent répondre aux exigences des réglementations en vigueur. Dans ce contexte, la fonctionnalisation électrochimique des électrodes est un outil puissant pour améliorer la sensibilité et la sélectivité de la détection électrochimique [1] tout en assurant des liaisons fortes entre le matériau de l'électrode et la couche fonctionnelle permettant de proposer des solutions robustes. La fonctionnalisation des électrodes permet la préconcentration du micropolluant à l'interface électrode/eau juste avant l'analyse électrochimique. Le contrôle des propriétés des couches fonctionnelles est crucial pour assurer la reproductibilité et la répétabilité des mesures du capteur, et est donc essentiel pour que ses performances analytiques soient compatibles avec les exigences de l'application visée.

La présentation portera sur les recherches menées à l'ICMN sur les matériaux d'électrodes à base de carbone : graphène épitaxié, graphène CVD, Graphène rGO et électrodes imprimées ainsi que sur les différentes stratégies de fonctionnalisation qui permettent la détection sensible et sélective de polluants appartenant à différentes familles chimiques : cations métalliques, HAP, pesticides. Les performances analytiques des capteurs seront présentées et leur robustesse sera discutée.



References:

[1] Sadriu, I.; Bouden, S.; Nicolle, J.; Podvorica, F. I.; Bertagna, V.; Berho, C.; Amalric, L.; Vautrin-UI, C.; Talanta **2020**, 207.

Remerciements :

Nous remercions vivement le soutien financier apporté par l'Agence Nationale de la Recherche et la Région Centre Val de Loire notamment dans le cadre des projets MIGRASENS, ARD JUNON et APR-IR CAFETGRAPH

3D-printing of electrodes from commercial filaments : towards a better understanding of composition/electrochemical properties relationship for enhanced electroanalysis

Mathilde Manceau, Carole Farre, Catherine Jose, Carole Chaix, Florence Lagarde

(Centré, Times New Roman 12 pt, Nom de l'auteur présentateur souligné)

*Institute of Analytical Sciences, UMR 5280 CNRS, University of Claude-Bernard Lyon 1
5 rue de la Doua, Villeurbanne, 69100, France*

Email / Courriel de l'auteur présentant: florence.lagarde@univ-lyon1.fr

3D printing is a very attractive technology that has gained a huge interest in many fields, including electroanalysis, over the last decade. Among the variety of 3D printing techniques, Fused Deposition Modelling (FDM) allows 3D parts to be easily printed, at a low cost, through the layer-by-layer deposition of a molten filament. It has been recently demonstrated that commercial or home-made conductive filaments may be used to produce electrochemical sensors, relevant in sensing and biosensing of various molecules of environmental, food, or clinical interest^{1,2}. The conductive filaments are composed of composite materials, based on an easy-to-print supporting polymer, typically polylactic acid (PLA), filled with carbon nanomaterials, such as carbon black, carbon nanotubes or graphene. PLA offers the advantage of being a low-cost biosourced and biodegradable material, but it is not conductive. To improve the electrochemical performances of as-printed electrodes, mechanical, physical, chemical, electrochemical and biological pre-treatments have been proposed³. The treatment aims at both eliminating the surface PLA layer and activating the exposed carbon fillers. Although many articles have been published on FDM-printed electrodes in recent years, most of them describe fabrication and treatment processes from commercial filaments, easily available for all laboratories, but with a badly known composition as a counterpart.

In this work, two commercial conductive filaments have been compared for the production of disk electrodes. The first one (carbon black filament from Proto-Pasta) has been extensively characterized in the past using various techniques, it is a robust filament already harnessed to develop a wide range of biosensors. The second one (Alfaohm from FiloAlfa) has been very rarely used⁴, it is declared to contain carbon black (CB) and carbon nanotubes (CNT) but the respective concentrations remain unknown. Herein, we will present the comprehensive characterization performed on both materials by electron microscopy, IR, Raman, contact angle measurement, before and after two types of treatments (electrochemical cycling in 1M NaOH, and oxygen plasma). Results will be correlated with electrochemical properties measured using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy for a better understanding of treatment processes and their effect on electrochemical transfer efficiencies at the electrode/electrolyte interface.

References:

1. M. H. Omar, K. A. Razak, M. N. A. Wahab, H. H. Hamzah, *RSC Adv.* **2021**, 11, 16557.
2. R.D. Crapnell, I.V.S. Arantes, J.R. Camargo, E. Bernalte, M.J. Whittingham, B. C. Janegitz, T.R.L.C. Paixao, C.E. Banks, *Microchim. Acta* **2024**, 191, 96.
3. D.P. Rocha, R.G. Rocha, S.V.F. Castro, M.A.G. Trindade, R.A.A. Munoz, E. M. Richter, L. Angnes, *Electrochem. Sci. Adv.*, **2022**, 2:e2100136
4. J. E. Contreras-Naranjo, V. H. Perez-Gonzalez, M. A. Mata-Gómez, O. Aguilar, *Electrochem. Commun.* **2021**, 130, 107098.