

Méthode électroanalytique pour la détection d'un perturbateur endocrinien, l'acide perfluorooctane

Koffi Jules N'da, B. Ehui Avo Bilé, O. F. Aristide Bertrand Koffi*, Teadouanka Luciano Loua, De Serifou Matyla

Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY de Cocody, Côte d'Ivoire

Reçu: 21 Mars 2023 / Reçu sous sa forme révisée: 07 Juin 2023 / Accepté: 24 Juin 2023

Résumé:

Les composés perfluorés sont des perturbateurs endocriniens (PE) qui impactent négativement la santé humaine. Ils sont de plus en plus suspectés dans la dégradation de la santé reproductrice. L'élaboration de capteurs électrochimiques pour la détection de ces composés s'avère donc nécessaire pour prévenir tout risque de contamination.

Dans ce travail, il s'est agi de l'élaboration d'un capteur électrochimique capable de détecter l'acide perfluorooctane, un perfluoré, à de faibles concentrations. Pour ce faire, une électrode à pâte de carbone modifiée par l'aloë vera a été élaborée. Celle-ci a été utilisée en présence de l'acide perfluorooctane (PFOA) en vue de le détecter par les méthodes électrochimiques, telles que la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrées. Certains paramètres électrochimiques comme l'influence du pH, le temps de contact, l'influence de la concentration du PFOA, la limite de détection ont été étudiés.

Mots-clés: Synthèse ; Electrode modifiée; Acide perfluorooctane; Capteur électrochimique; Aloe vera.

Abstract:

Perfluorinated compounds are endocrine disruptors (EDs) that negatively impact human health. They are increasingly suspected in contributing to the deterioration of reproductive health. The development of electrochemical sensors for the detection of these compounds is therefore necessary to prevent any risk of contamination.

This work involved the development of an electrochemical sensor capable of detecting perfluorooctane acid, a perfluorinated acid, at low concentrations. To do this, a carbon paste electrode modified with aloe vera was developed. This has been used in the presence of perfluorooctane acid (PFOA) in order to detect it by electrochemical methods, such as cyclic voltammetry and square wave voltammetry. Some electrochemical parameters such as the influence of pH, the contact time, the influence of the concentration of PFOA, the detection limit have been studied.

Keywords: Synthesis; Modified electrode; Perfluorooctane acid; Electrochemical sensor; Aloe vera.

*Auteur correspondant:

Adresse e-mail: bofak175@yahoo.fr (O.F.A.B. Koffi)

1. Introduction

L'humanité est exposée à des centaines de substances chimiques de synthèse, dont la production mondiale ne cesse d'augmenter avec l'industrialisation. Ces substances toxiques comme les perfluorés, sont présentes dans l'environnement à cause de la modernisation de notre société et des objets du quotidien qui en découlent [1]. Bon nombre de ces substances chimiques sont à la base de la pollution et la destruction de notre environnement, ce qui impacte négativement la santé de l'homme. En effet, les études sanitaires mettent en évidence un lien de causalité entre certaines pathologies chroniques et la pollution environnementale [2]. Citons à titre d'exemples, les anomalies de la reproduction, les cancers, les maladies métaboliques, les troubles digestifs etc. Les perturbateurs endocriniens sont de plus en plus suspectés dans la dégradation de la santé reproductrice [3-4]. Leurs impacts pourraient résulter d'une exposition dès la vie fœtale et néonatale. Parmi ces perturbateurs endocriniens, figurent les composés perfluorés, à savoir les sulfonates de perfluorooctane (PFOS) et les acides perfluorooctane (PFOA). Récemment, le PFOA, le PFOS et d'autres composés fluorés sont apparus comme une classe importante de polluants persistants dans notre écosystème et présents sur toute la surface du globe [5].

Les différentes formes sous lesquelles existent les composés perfluorés sont des vecteurs d'exposition pour l'homme. On retrouve

également les composés perfluorés dans le milieu hospitalier comme substituant du sang. Ces composés ont en effet la capacité de transporter l'oxygène et le dioxyde de carbone dans le système cardiovasculaire. Pour les mêmes raisons, ces substances peuvent aussi être utilisées comme produits dopants. Comme exemple de produit dopant, nous pouvons citer le polyfluorure de vinylidène [6].

Les composés perfluorés font partie des perturbateurs endocriniens (PE) avec leurs effets néfastes sur la santé humaine car certaines études scientifiques ont démontré un lien entre les PE et certaines maladies [7]. Même à des doses infimes, les PE peuvent augmenter le risque de cancers, de troubles de la fertilité, de troubles neurologiques, de troubles de l'apprentissage, d'allergies, etc. Au regard de ces maladies auxquelles sont exposées les populations, l'élaboration de capteurs électrochimiques s'avère nécessaire pour prévenir tout risque de contamination. Le but de ce travail est donc de fabriquer des électrodes à base de carbone graphite, modifiées par l'aloé vera capables de détecter le PFOA en utilisant les méthodes de la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrées.

2. Matériels et méthodes

2.1. Réactifs et solutions

En vue d'éliminer l'oxygène dans les différentes solutions préparées, un barbotage d'azote d'environ 5 min a été effectué.

Tous les produits chimiques utilisés sont de grande pureté. La poudre de carbone graphite a été obtenue auprès d'Aldrich. L'eau distillée a été utilisée pour préparer toutes les solutions.

Le choix du modificateur s'est porté sur une plante, l'Aloe barbadensis Miller, plus communément appelée Aloe vera de la famille des Aloécées. Elle est de loin l'espèce la plus répandue dans l'industrie cosmétique, pharmaceutique et agro-alimentaire [8].

Cette espèce est également appelée «Plante miracle» [8-10].



Fig. 1. Tiges d'aloé vera.

L'électrolyte support utilisé est le sulfate de sodium de formule Na_2SO_4 à 0,1 M avec une pureté de 99% et une masse molaire de 142,04 g/mol. Le produit à détecter, c'est-à-dire l'acide perfluorooctanoïque de formule $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ se caractérise par une pureté de 95%, avec une masse molaire de 414,07 g/mol.

2.2. Appareillage

Les études électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat MiniEC2 type plug and play commandé par un logiciel (Dorado 2019) permettant une acquisition des données.

La contre électrode est un fil de platine enroulé. L'électrode de référence utilisée est une électrode au mercure saturé (EMS). L'électrode de référence est mise dans un luggin capillaire dont l'extrémité est placée très proche de l'électrode de travail afin de réduire la chute ohmique [11]. L'électrode de travail est une électrode à pâte de carbone modifiée par l'aloé vera (EPC/Alo).

2.3. Electrodes

L'électrode de travail est réalisée au laboratoire à partir d'une tige en graphite extraite des piles Daniell de 1.5 V et un corps d'électrode (résine isolante) contenant une cavité constituant la surface de section $0,1256 \text{ cm}^2$. La pâte de carbone (mélange de la poudre de carbone graphite, de l'huile de paraffine et de l'éthanol) est utilisée pour remplir la cavité du support (section creuse qui porte la tige de carbone; surface $S = 0,1256 \text{ cm}^2$). La tige assure le contact électrique avec la pâte. L'électrode fabriquée est ensuite rincée à l'eau distillée, nettoyée et dégraissée à l'acétone avant d'être conservée à la température ambiante avec soin pour environ 24 heures. Ensuite, un papier lisse (papier filtre) est utilisé pour polir la surface de l'électrode avant chaque usage. Les tiges de l'aloé vera ont été séchées à l'air libre dans un endroit dépourvu de rayons solaires pendant plus de 8 semaines. Une fois sèches, ces tiges ont subi le broyage dans le mixeur Jiasound. Après le broyage, les échantillons sont passés au tamis à mailles inférieures à $100 \mu\text{m}$ pour avoir une poudre de diamètre plus fine.

Une certaine quantité de poudre d'aloé vera a été ajoutée à la poudre de carbone graphite. La proportion était de 0,95 g de poudre de carbone pour 0,05 g de la poudre d'aloès. Un mortier en porcelaine a été utilisé pour obtenir une poudre quasi homogène. A ce mélange, on y a ajouté 0,4 mL d'huile de paraffine (le liant) et quelques gouttes d'éthanol à 96% de pureté. La pâte obtenue a servi pour le remplissage de la cavité de l'électrode. Cette manipulation a permis d'élaborer l'électrode de travail modifiée par l'aloé vera, notée EPC/Alo.

2.4. Procédure analytique

L'électrode à pâte de carbone a été modifiée par l'aloé vera à différents pourcentages massiques et caractérisée en présence du PFOA afin d'identifier la quantité d'aloé vera susceptible de détecter le PFOA. L'électrode modifiée par l'aloé vera (EPC/Alo) a été trempée dans la solution électrolytique de Na_2SO_4 à 0,1 M contenant le PFOA à une concentration de 0,0603 mM. La solution a été désaérée avec de l'azote pendant 10 min. Les différents voltammogrammes ont été enregistrés en absence et en présence du PFOA. Ensuite, l'électrode de travail a été caractérisée dans les mêmes conditions à différentes concentrations du PFOA. L'influence de la concentration du PFOA a été étudiée comme paramètre pour exprimer la variation de la densité de courant en fonction de la concentration du PFOA. Cette variation pourra permettre de calculer la limite de détection (LD) qui traduit la plus petite quantité de PFOA que

l'électrode de travail est capable de détecter. Le temps de contact a été étudié aussi comme paramètre pour identifier la durée de vie de notre électrode. Pour ce faire, l'électrode de travail a été caractérisée à différents temps en présence du PFOA. Une étude de l'influence du pH a été faite pour identifier le milieu dans lequel le capteur électrochimique élaboré est efficace. Ainsi, toujours en présence du PFOA, le capteur a été caractérisé dans différents milieux, à savoir les milieux acide, neutre et basique.

A partir des travaux de Miller et Miller [12], il est possible de montrer que la déviation standard (SD) du courant moyen mesuré lors des mesures voltamétriques peut être déterminée par l'équation (1). A partir de SD, la limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) peuvent être respectivement calculées à partir des équations (2) et (3).

$$SD = \frac{1}{(n-2)} \sum_{j=1}^n (i_j - I_j)^2 \quad (1)$$

$$LD = 3 \times \frac{SD}{\text{Pente}} \quad (2)$$

$$LQ = 10 \times \frac{SD}{\text{Pente}} \quad (3)$$

Où, i_j est la valeur expérimentale du courant identifié à la manipulation j et I_j est la valeur correspondante calculée à la même concentration en utilisant l'équation de calibration ; n est le nombre de mesures effectuées ; Pente est la pente de l'équation de calibration.

Il est bon de rappeler que la limite de détection tout comme la limite de quantification doit être déterminée avec une incertitude acceptable à l'échelle de l'expérimentation effectuée.

3. Résultats et discussion

3.1. Quantité du modificateur

Dans le but de déterminer le pourcentage approprié du modificateur (Aloé vera), nous avons fait varier la quantité d'aloé vera dans la pâte de carbone. L'ajout du modificateur à différentes quantités dans la pâte entraîne une modification sur l'évolution du pic de courant dans le sens de balayage anodique et cathodique du voltammogramme correspondant. La figure 1 montre les différents voltammogrammes enregistrés pour chaque quantité de modificateur. Les valeurs des pourcentages varient de 1 à 10% dans la solution électrolytique contenant 0,0603 mM de PFOA. L'identification des différentes densités de courant des pics observés pour chaque quantité d'aloé vera ajoutée a permis de construire la courbe présentée à la figure 2.

Cette courbe présente un pic de courant maximum à 5% (0,05 g) de poudre d'aloès dans le carbone. Au-delà de cette valeur, on assiste à une diminution du courant, c'est-à-dire à une saturation des pores à la surface, d'où l'incapacité pour chaque électrode à fixer le PFOA.

La figure 3 montre les voltammogrammes cycliques de EPC/Alo à blanc et en présence du PFOA. On note une augmentation de la densité de courant en présence du PFOA, ce qui traduit une détection du perfluoré étudié.

Les surfaces de l'électrode avant et après modification ont été photographiées à l'aide un microscope optique LEICA EZ4HD piloté par un logiciel LAS EZ (figure 4). La figure 4 montre que la modification de la surface de l'électrode à pâte de carbone par l'aloé vera se traduit par l'apparition d'une coloration rouge violacée répartie sur toute la surface de l'électrode.

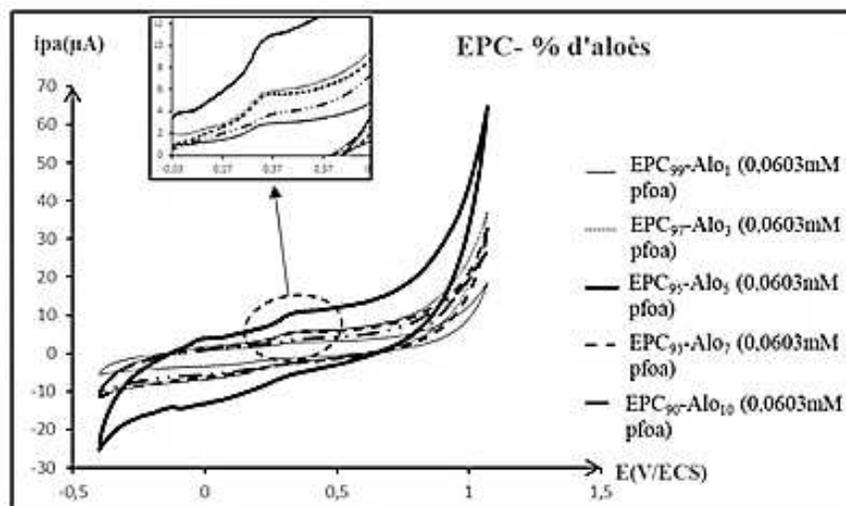


Fig. 1. Voltammogrammes cycliques de EPC et du pourcentage massique de l'aloé vera en présence de 0,060 mM de PFOA dans Na_2SO_4 à 0,1 M, $v = 100$ mV/s.

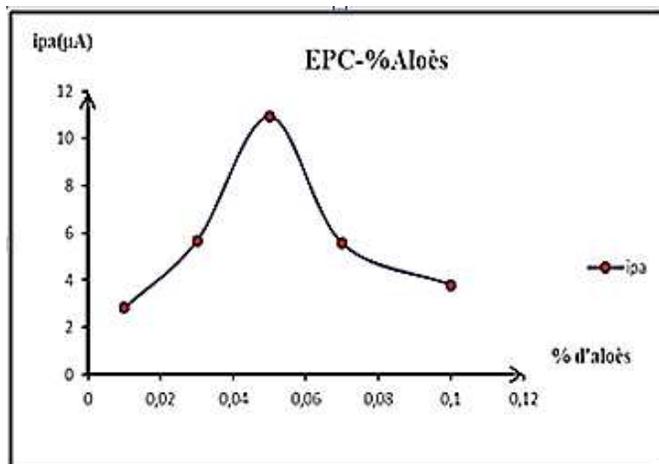


Fig. 2. Variation de la densité de courant du pic observé en fonction de la quantité de l'aloë vera ajoutée en présence du PFOA.

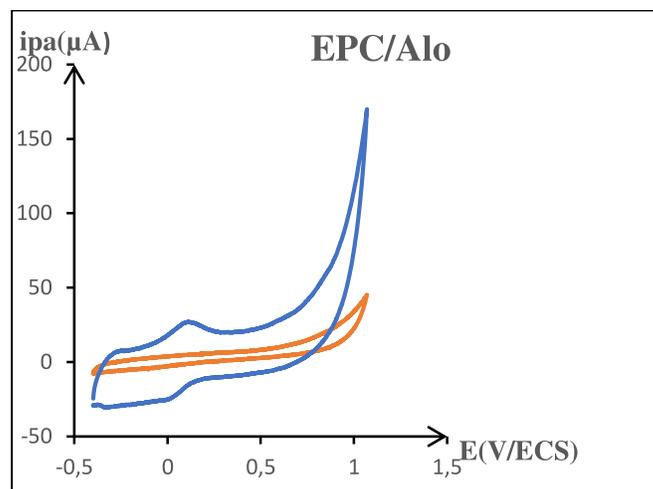


Fig. 3. Superposition des voltammogrammes cycliques de EPC/Alo à blanc (orangé) et EPC/Alo en présence du PFOA (bleu) dans Na_2SO_4 à 0,1 M; $v=100\text{mV/s}$, de -2V à 2V ; $\text{pH} = 2,42$.

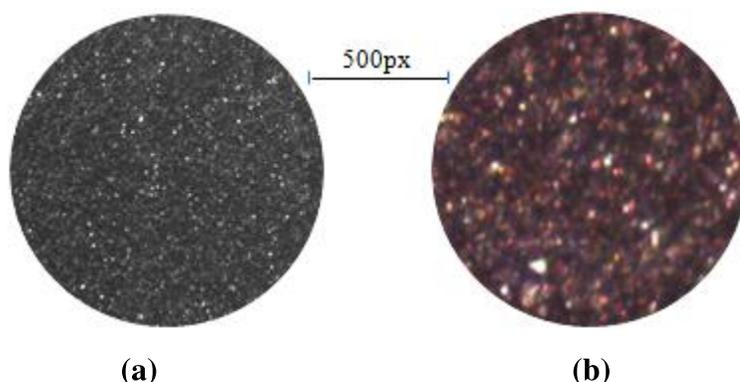


Fig. 4. Microscopie optique (grossissement 10/0.25). (a) Electrode à pâte de carbone graphite (EPC). (b) Après modification par l'aloë vera (EPC/Alo).

3.2. Influence de la variation de la concentration du PFOA

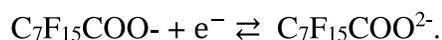
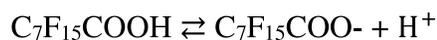
Le capteur élaboré a fait l'objet d'une caractérisation électrochimique par la voltammétrie cyclique (figure 5) et la voltammétrie à ondes carrées (figure 6) en vue d'étudier l'influence de la variation de la concentration du PFOA sur l'électrode. L'évolution de chaque pic observé en balayage aller et retour pour chaque voltammogramme cyclique est fonction de la quantité du PFOA

introduite dans la solution. Dans la gamme de potentiel comprise entre -0,401V/ECS et 1,110V/ECS du cycle aller, on constate une augmentation des pics de courant de façon linéaire allant de 4,0021μA à 70,1577μA pour des concentrations de 0,096; 2,125; 3,236; 4,347; 5,941 et 7,679 mM de PFOA ajoutées. Ces pics du courant observés au processus d'oxydation s'identifient aux ions $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-$ selon l'équation d'ionisation de l'acide perfluorooctanoïque [13]: $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^- + \text{H}^+$.

En effet, les vagues d'oxydation débutent à partir de 0,0802 V/ECS comme potentiel de dégagement de l'oxygène. Les densités de courants des pics d'oxydation et de réduction sur les voltammogrammes évoluent dans le même sens que l'augmentation de PFOA. Pour le cycle de réduction, les pics correspondant à la présence du PFOA sont caractérisés par les ions $C_7F_{15}COO^{2-}$ selon l'oxydoréduction suivante [14] :

$$C_7F_{15}COO^- + e^- \rightleftharpoons C_7F_{15}COO^{2-}$$

On observe ce phénomène entre les potentiels 0,135 V/ECS et -0,207 V/ECS. Ces processus sont contrôlés par la diffusion [15] entre l'électrolyte et l'interface de l'électrode par la succession des pics observés selon le processus rédox suivant [13, 14]:



Les courbes des courants de la vague d'oxydation et du pic de réduction construites en fonction de

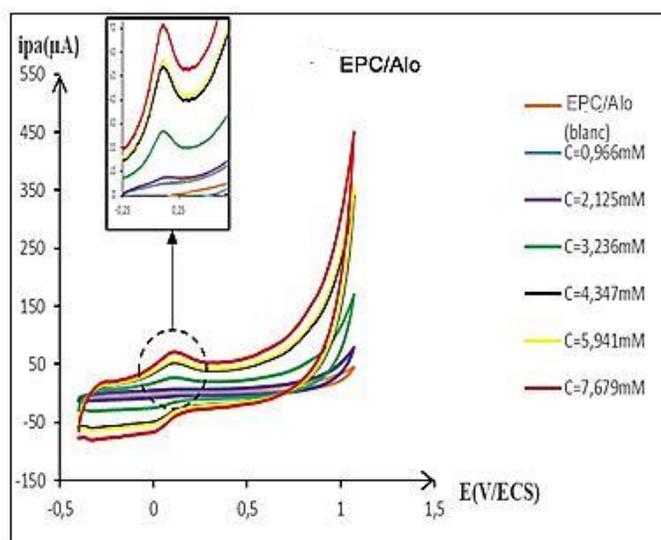


Fig. 5. Voltammogrammes cycliques de EPC/AlO à blanc et en présence du PFOA à différentes concentrations dans Na_2SO_4 à 0,1 M.

la concentration en ions $C_7F_{15}COO^-$ et ions $C_7F_{15}COO^{2-}$ donnent des droites (Figure 7).

Pour chaque droite de l'électrode considérée, le coefficient de détermination R^2 est proche de 1. La proportionnalité entre le courant d'oxydation et la concentration en ion $C_7F_{15}COO^-$ montre que ce sont ces ions qui sont responsables de l'augmentation rapide du courant des pics observés sur la surface active de l'électrode. Dans le sens retour, la proportionnalité entre l'intensité des pics de réduction et la concentration des ions $C_7F_{15}COO^{2-}$ est aussi observée de façon linéaire avec un coefficient de détermination R^2 également proche de 1. La limite de détection et la limite de quantification de l'électrode élaborée sont respectivement $3,80 \cdot 10^{-7}$ mol/L et $8,82 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Cette limite de détection est meilleure comparée à celles obtenues par Chen *et al.* [16] et Lee *et al.* [17] qui sont respectivement de 1 mg/L et de 0,11 mg/L.

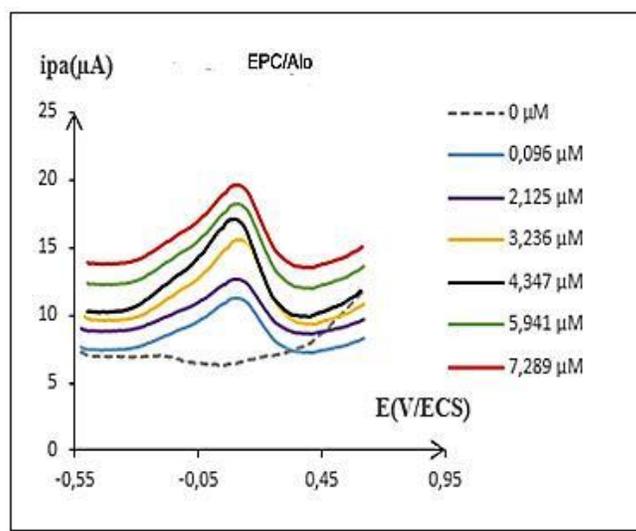


Fig. 6. Voltammogrammes à ondes carrées de EPC/AlO à blanc et en présence du PFOA à différentes concentrations dans Na_2SO_4 . $v = 100$ mV/s ; pH = 2,4 ; Pas de potentiel: (Ep) = 5mV; f = 25Hz ; Am = 50 mV.

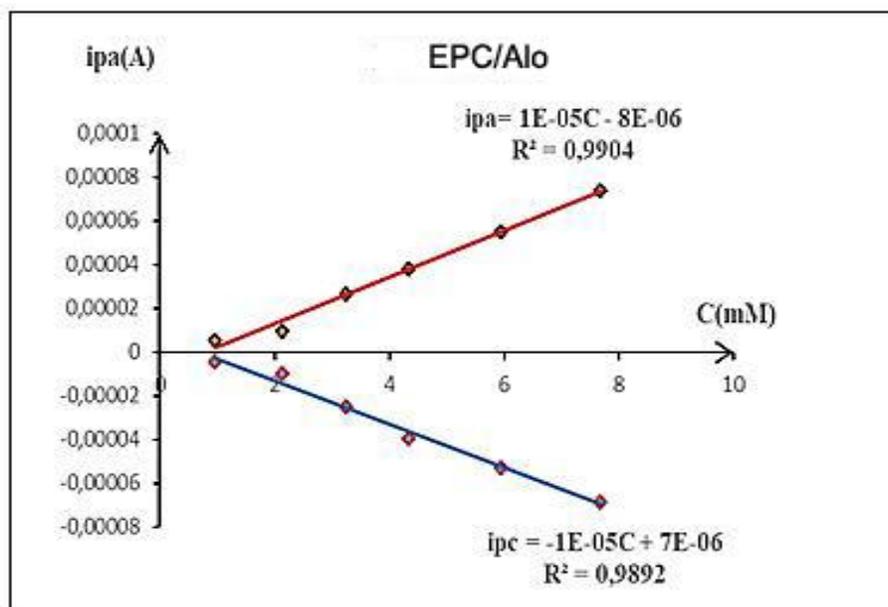


Fig.7. Courbes de tendances des courants de pics anodique et cathodique en fonction de la concentration du PFOA sur EPC/Alo.

3.3. Influence du pH

L'effet du pH est un paramètre très important pour les méthodes électrochimiques d'analyse ; il a été étudié sur le comportement voltampérométrique de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) pour EPC/Alo pour la gamme de pH allant de 1,60 à 10,38. Et ce, dans le but d'étudier l'efficacité de l'électrode élaborée dans les trois différents milieux : acide, neutre et basique. En effet, l'ajout du PFOA dans le milieu analytique donne un pH de 2,42. L'étude a donc consisté à caractériser l'électrode à des pH inférieurs et supérieurs à 2,42 afin de décrire son comportement électrochimique.

Le pH a été ajusté avec des solutions d'acide sulfurique (2 M) ou d'hydroxyde de sodium (2 M). Les voltamogrammes présentés à la figure 8, montre que le maximum du courant de pic au cours du balayage aller a été atteint pour le pH = 2,42. Au-delà de cette valeur, on assiste à une diminution progressive du pic de courant pour le pH tendant vers les valeurs plus élevées (figure 9). Ceci peut être attribué à la pénétration des ions OH⁻ dans la composition de l'électrode dont leur effet pourrait être de diminuer la quantité de matériau électroactif de l'électrode constituée. La valeur de pH = 2,42 est alors choisie comme valeur optimale pour la suite de la détection du PFOA.

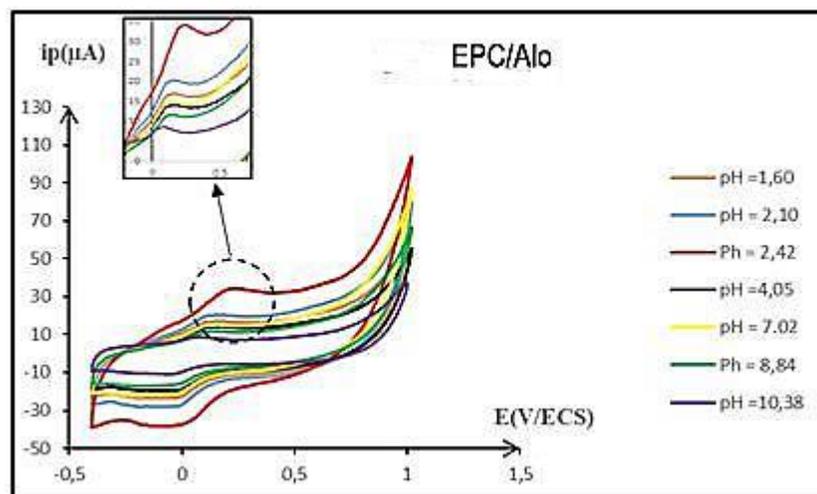


Fig. 8. Courbes voltamétriques de EPC/AlO en présence de 0,019 mM de PFOA à différentes valeurs de pH dans Na_2SO_4 ; $v = 100 \text{ mV/s}$.

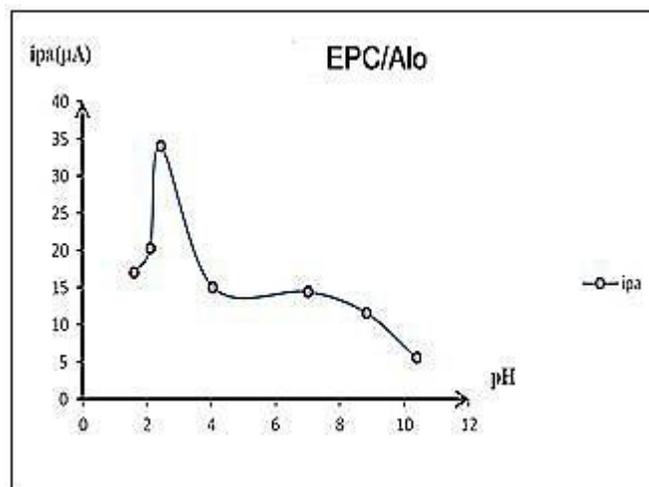


Fig. 9. Evolution du pic en oxydation en fonction du pH.

3.4. Étude du temps de contact

Pour avoir la quantité optimale du PFOA à la surface de l'électrode de travail élaborée, celle-ci a été immergée dans l'électrolyte support (Na_2SO_4 0,1M) contenant une concentration de 2mM de PFOA à différents intervalles de temps : 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 35 minutes (figure 10). L'électrode a été caractérisée électrochimiquement par la voltammétrie cyclique.

La figure 11 permet de retenir comme temps optimal de dépôt du PFOA à la surface de l'électrode considérée, 20 minutes. La diminution de la densité de courant au-delà de 20 minutes traduit la présence d'une couche ou d'un film qui se forme à la surface de chaque électrode. Ainsi, la fixation de PFOA devient plus difficile du fait de la saturation des pores. Ainsi, la surface de l'électrode se comporte comme un conducteur à forte résistance avec une baisse de son activité.

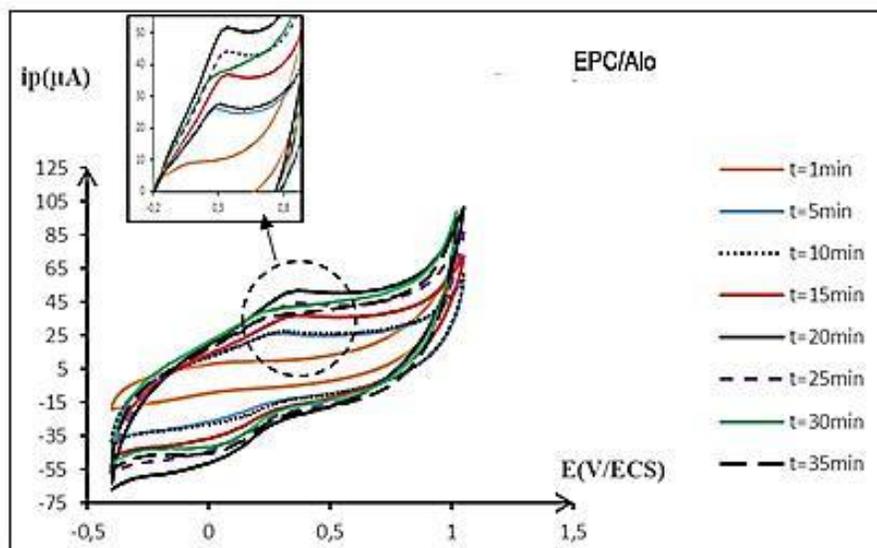


Fig. 10. Courbes voltammétriques de EPC/AlO en présence du PFOA à différents temps d'immersion dans Na_2SO_4 0,1M ; $v = 100\text{mV/s}$.

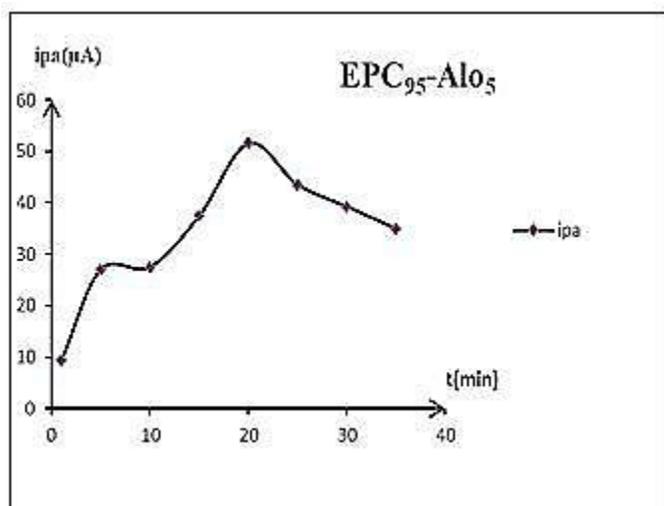


Fig. 11. Courbes de courants de pic anodique en fonction du temps de trempage de PFOA sur EPC/AlO dans Na_2SO_4 à 0,1 M ; $v = 100\text{mV/s}$; $\text{pH} = 2,42$.

4. Conclusion

Il ressort de notre étude que le capteur élaboré c'est-à-dire EPC/AlO est extrêmement sensible au PFOA avec une limite de détection de $3,80 \cdot 10^{-7}$ mol/L. L'étude de l'influence du pH a montré que ce capteur électrochimique est

efficace seulement en milieu acide. Son temps de contact maximal avec le PFOA est de 20 minutes. L'étude de l'influence de la concentration du PFOA sur l'électrode de travail a montré que plus la concentration du PFOA est élevée, plus la densité de courant augmente.

En perspective de ce travail, il est envisagé l'application analytique de l'électrode élaborée au jus de carotte préparé et faire la caractérisation électrochimique de l'électrode. Ceci a pour objectif de tester la capacité de notre électrode à détecter le PFOA dans un aliment.

Références bibliographiques

- [1] C.M.A. Brett, *Electrochemical sensors for environmental monitoring. Strategy and examples*, Pure Appl. Chem. 73(12) (2001) 1969-1977.

- [2] F. Boutaric, P. Lascoumes, *L'épidémiologie environnementale entre science et politique. Les enjeux de la pollution atmosphérique en France*, Sciences sociales et santé 26(4) (2008) 5-38.
- [3] S. Denys, *Impact sanitaire des perturbateurs endocriniens: intégrer les connaissances en vue d'agir pour réduire l'exposition humaine*, Bull. Epidémiol. Hebd. 450(1) (2018) 22-23.
- [4] D. Zamkowska, A. Karwacka, J. Jurewicz, M. Radwan, *Environmental exposure to non-persistent endocrine disrupting chemicals and semen quality: An overview of the current epidemiological evidence*. Int. J. Occup. Med. Environ. Health 31(4) (2018) 377-414.
- [5] Loi canadienne sur la protection de l'environnement de 1999 (LCPE 1999) "Rapport d'évaluation préalable des effets sur l'environnement de sulfonate de perfluorooctane, de ses sels et de ses précurseurs contenant les groupes fonctionnels" C 8F17SO₂ ou C 8F17SO₃ <https://laws-lois.justice.gc.ca>, consulté le 18/03/2023.
- [6] G. Chateau, J. Chavrogne, B. Dupoirion, Atelier Santé Environnement – IGS – ENSP, Rennes, France (2005) 7.
- [7] P. Rannaud-Bartaire, "Perturbateurs endocriniens et origine environnementale des maladies : intégrer ces données pour un nouveau modèle d'accompagnement des patients vers la santé environnementale" dans; Recherche en soins infirmiers 2022/2 (N° 149) 7-18.
- [8] N. Michayewicz, *L'Aloe vera, plante médicinale traditionnellement et largement utilisée depuis des millénaires, aux nombreuses propriétés thérapeutiques. Plante miracle?*, Sciences pharmaceutiques, fffhal-01731937 (2013) 151.
- [9] E. Morin, "Aloe vera (L.) Burm. F.: aspects pharmacologiques et cliniques", Thèse De Doctorat, Faculté De Pharmacie, Université de Nantes, France (2008) 224.
- [10] R. Margaux, "Le Gel d'Aloe Vera En Usage Topique Et Ses Vertus Cicatrisantes", Thèse De Doctorat: PHARMACIE, Université De Picardie Jules Verne, UFR De Pharmacie, Amiens, France (2015) 85.
- [11] K. Ollo, "Etude caractéristique des électrodes dans contribution à l'étude électrochimique de la cinétique de dégagement du dioxygène et du dichlore sur diverses anodes métalliques préparées par voie thermique", Thèse de doctorat N° d'ordre 1007/2016, Université Félix Houphouët-Boigny, Côte d'Ivoire (2016) 58.
- [12] J.C. Miller, J.N. Miller, *Basic statistical methods for analytical chemistry. Part I. Statistics of repeated measurements*, Analyst 113 (1988) 1351-1356.
- [13] G. Liu, H. Zhou, J. Teng, S. You, *Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid by macro-porous titanium suboxide anode in the presence of sulfate*, Chemical Engineering Journal 371 (2019) 7-14.
- [14] M. Trojanowicz et al., *Application of ionizing radiation in decomposition of perfluorooctanoate (PFOA) in waters*, Chemical Engineering Journal 357 (2019) 698-714.
- [15] A. Touati, M. Benounis, K.-E. Boudjemaa, H. Barhoumi, *New Modified EDTA-Selective Glassy Carbon Electrode for Detection of Zinc Ions in Real Water of Annaba (East Algeria)*, Sensor Lett. 14 (2016) 1138-1143.
- [16] Y.-C. Chen, S.-L. Lo, J. Kuo, *Effects of titanate nanotubes synthesized by a microwave hydrothermal method on photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid*, Water Res. 45 (2011) 4131-4140.
- [17] Y.-C. Lee, P.-Y. Wang, S.-L. Lo, C. Huang, *Recovery of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from dilute water solution by foam flotation*, Sep. Purif. Technol. 173 (2017) 280-285.