



**U UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE**

**Faculté des Sciences et Techniques**

**Béni-Mellal**



*Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques*

*Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Santé*

**THÈSE**

Présentée par

**ENNACHETE Madiha**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR**

*Spécialité : **Chimie Analytique et Électrochimie***

*Option : **Chimie- Physique***

---

---

**Élaboration et caractérisation des électrodes (CPE) modifiées par le polymère  $\epsilon$ -caprolactone destinées aux dosages des métaux lourds**

---

---

---

---

**Soutenue le Samedi 26 Juin 2021 à 9h15min devant la commission d'examen :**

Pr.Hassan OULFAJRITE	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc.	Président /Rapporteur
Pr.Abdelmoula KHERIBECH	Professeur, Université Chouaïb Doukkali, Faculté des Sciences, El jadida, Maroc	Rapporteur
Pr.Abdessamad TOUNSI	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.P. Béni-Mellal, Maroc	Rapporteur
Pr.Abdelilah CHTAINI	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc.	Directeur de Thèse
Pr. Salah eddine EL QOUATLI	Professeur, Université Moulay Ismail, F.S.T. Errachidia, Maroc	Co-Directeur de Thèse

## REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Equipe d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques (EEMMI) de l'Université Sultan Moulay Slimane à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal.

C'est avec un grand plaisir que je rédige ces dernières lignes pour remercier très chaleureusement toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à cette fabuleuse expérience...

Je tiens à remercier tout d'abord mon Professeur Abdelilah CHTAINI, mon directeur de thèse, pour son encadrement et pour m'avoir donné la chance de travailler dans ce domaine si passionnant qu'est l'électrochimie. Merci pour son intégrité scientifique et intellectuelle. Merci pour sa patience et tout ce temps passé à relire (et re...re-lire !) mes écrits, à préparer mes oraux. Un grand Merci également pour son engagement humain, sa présence, son expérience, pour sa volonté d'explorer toujours des sujets novateurs et très souvent pluridisciplinaires. Ma modeste expérience m'a permis de me rendre compte que peu de personnes ont ce courage et cette motivation dont il fait preuve pour se lancer dans des sujets nouveaux, donc incertains et risqués. Enfin, merci pour ses recommandations, ses conseils, son soutien pour l'après thèse. Merci tout simplement de m'avoir permis de faire un pas de plus vers un métier qui me passionne...

Je tiens également à exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur Salah eddine EL QOUATLI, Co-Encadrant, qui a assuré l'encadrement de ce travail, je lui témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé et prodigué des conseils. Sa disponibilité et ses conseils précieux ont grandement facilité l'aboutissement de ce travail.

Je ne peux manquer de remercier toute l'équipe dirigeante de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal en l'occurrence le Pr. Said Elmelliani Doyen ; le Pr. Abderrafia Hafid vice doyen, le Responsable de la Formation doctorale, et sans oublier le Directeur du centre d'études Doctorales de la dite Faculté.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble des enseignants du Centre d'études Doctorales qui m'ont apporté un soutien incommensurable dans ma formation académique et qui m'ont également fait bénéficier de leurs expériences.

J'exprime ma vive reconnaissance au Professeur Hassan OULFAJRITE d'avoir accepté de présider le jury. Mes sincères remerciements vont également aux membres de jury de thèse : le Professeur Abdelmoula KHERIBECH de la faculté des sciences d'EL JADIDA d'avoir mobilisé son temps et ses compétences pour examiner ce travail ainsi que le Professeur Abdessamad TOUNSI.

J'exprime ma gratitude à toute l'équipe d'électrochimie moléculaire et des matériaux inorganiques au sein de laquelle j'ai effectué tous mes travaux.

Je suis extrêmement reconnaissant à ma famille et mes amis qui m'ont soutenu et encouragé à tout moment.

Je sais que j'oublie certainement des gens. Mais un fait est certain. Bien que je sois la principale artisane de cette thèse de doctorat, je ne peux ignorer que la réalisation de celle-ci n'aurait jamais été possible sans la contribution de toutes les personnes que j'ai croisées durant ce travail. Merci à toutes et à tous.

## DEDICACES

*Avec l'aide d'ALLAH*

*le tout puissant et tous les gens qui m'aiment et qui  
M'ont soutenue, j'ai pu achever ce travail que je dédie à:*

*Mes parents, qu'ils sachent combien je les aime.*

*Ma sœur Warda et mes frères Amine et Anass et mon neveu*

*Marouan. Trouvez*

*Dans ce travail l'expression de mon éternel amour.*

*Toute ma famille.*

*Mes très chers amis*

*qui ont partagés avec moi les bons et les mauvais*

*Moments.*

*Tous mes professeurs qui m'ont appris avec cœur tout ce que j'ai*

*Acquis comme savoir.*

*Tous ceux qui me sont chers...*

**MADIHA**

# SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	II
DEDICACES .....	IV
SOMMAIRE .....	V
LISTE DES FIGURES .....	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XIX
RESUME .....	XX
ABSTRACT.....	XXI
ABREVIATIONS .....	XXII
INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	a
INTRODUCTION .....	4
I. Généralités sur les métaux .....	4
1. Origine et devenir des métaux dans l'environnement.....	4
1.1. Apports telluriques naturels : érosion, transport, sédimentation.....	4
1.2. Autres apports d'origine naturelle .....	5
1.3. Apports anthropiques .....	6
1.4. Devenir des métaux dans l'environnement aquatique .....	6
2. Métaux lourds .....	7
2.1. Cuivre.....	7
2.1.1. Généralités .....	7
2.1.2. Utilisation du cuivre par l'Homme dans les cycles biologiques, toxicité.....	7
2.1.3. Surcharge en cuivre.....	8
2.2. Mercure .....	9
2.2.1. Généralités .....	9
2.2.2. Effet sur la santé humaine.....	10
2.2.3. Surcharge en mercure .....	10
2.3. Plomb .....	11
2.3.1. Effet sur la santé humaine.....	11
2.3.2. Surcharge en plomb .....	12
3. Comportement des métaux et biodisponibilité .....	13
II. Phénomène de complexation des métaux .....	15
1. Définition et historique des complexes organométalliques .....	16
2. Généralités sur les organométalliques .....	18
2.1. Complexes.....	18
2.1.1. Types de complexes.....	19
2.2. Ligands.....	20

2.2.1. Types des ligands.....	20
a. Ligands de type X .....	20
b. Ligands de type L.....	21
c. Ligands de type Z.....	21
2.2.2. Classification des ligands.....	21
2.2.3. Ligands chélatants.....	21
2.2.4. Ligands pontants .....	22
2.2.5. Ligands ambidentés .....	22
2.3. Constante de stabilité des complexes.....	23
3. Etude thermodynamique du phénomène de reconnaissance électrochimique .....	23
3.1. Principe de la reconnaissance moléculaire ou ionique .....	24
4. Méthodes d'analyse des métaux lourds .....	25
III. Généralités sur les argiles et les phosphates naturels .....	27
1. Argiles.....	27
1.1. Définition de l'argile.....	27
1.2. Utilisation des argiles.....	27
2. Phosphates naturels .....	27
2.1. Introduction.....	27
2.2. Utilisation des phosphates naturels .....	28
2.3. Composition et caractérisation du Phosphate Naturel .....	28
IV. Polymères .....	29
1. Polymères non conducteurs .....	29
2. Polymères conducteurs .....	29
2.1. Polycaprolactone.....	29
2.1.1. Définition .....	30
2.1.2. Polymérisation par voie électrochimique.....	31
CONCLUSION.....	31
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	33
CHAPITRE II : MÉTHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	b
INTRODUCTION .....	38
I. Techniques électrochimiques .....	38
1. Mode de détection et de conversion des substances chimiques par voie électrochimique.....	38
1.1. Généralités sur les électrodes modifiées .....	38
1.1.1. Modification de la surface des électrodes solides.....	40
a. Modification covalente.....	40
b. Modification par adsorption.....	40
b.1. Adsorption physique .....	40

b.2. Adsorption Chimique.....	41
c. Modification par film polymérique ou modification multicouches .....	41
1.1.2. Modification directe : les électrodes à pâte de carbone .....	42
a. Electrodes à pâte de carbone à liant non conducteur .....	43
b. Electrode à pâte de carbone à liant conducteur.....	43
1.2. Application des électrodes modifiées .....	43
1.2.1. Electrodes métalliques .....	43
a. Electrodes à base des métaux purs .....	43
b. Electrodes à base des métaux supportés ou additionnées .....	44
1.2.2. Electrodes non métalliques .....	44
2. Voltamétrie .....	44
2.1. Composants et principes des techniques voltamétriques .....	45
2.2. Analyses voltamétriques .....	45
2.2.1. Voltampérométrie cyclique (VC) .....	46
a. Principe .....	47
b. Avantages de la voltampérométrie .....	50
2.2.2. Voltamétrie linéaire .....	50
2.2.3. Voltamétrie à ondes carrées (SWV : square wave voltammetry) .....	51
2.3. Mesure d'impédance électrochimique .....	53
2.4. Chronoampérométrie .....	54
2.5. Chronopotentiométrie .....	55
II. Techniques physico-chimiques.....	56
1. Microscopie.....	56
1.1. Microscopie optique.....	56
1.2. Microscopie électronique à balayage.....	57
2. Diffraction des rayons X.....	57
3. Spectrométrie infrarouge .....	58
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	60
CHAPITRE III : ÉLECTRODE À PÂTE DE CARBONE REVÊTUE PAR LE POLYCAPROLACTONE....c	
INTRODUCTION .....	63
I. Partie expérimentale.....	63
I.1. Appareillages .....	63
I.2. Réactifs et Produits chimiques : .....	63
I.3. Préparation de l'électrode à pâte de carbone revêtue par un polymère .....	63
I.4. Procédure .....	64
II. Résultats et discussion .....	64
II.1. Caractérisation de l'électrode modifiée revêtue par un polymère.....	64

II.1.1. Electro polymérisation de monomère de $\epsilon$ -caprolactone .....	64
II.2. Analyse électrochimique des métaux lourds .....	67
II.2.1. Détection du cuivre .....	67
II.2.1.1. Optimisation des conditions expérimentales .....	67
II.2.1.1.1. Influence du temps d'accumulation .....	68
II.2.1.1.2. Effet de la vitesse de balayage .....	69
II.2.1.1.3. Courbe de calibration .....	71
II.2.1.1.4. Effet du pH .....	72
II.2.1.2. Electrode de CPE recouverte par le polycaprolactone .....	73
II.2.1.3. Comparaison des performances de l'électrode modifiée avec l'électrode mère .....	75
II.2.1.4. Caractéristiques de la surface .....	75
II.2.1.4.1. Surface de l'électrode vue au microscope optique .....	75
II.2.1.4.2. Etude morphologique de la surface de l'électrode .....	76
II.2.2. Détection du plomb .....	76
II.2.2.1. Optimisation des conditions expérimentales .....	76
II.2.2.1.1. Influence du temps d'accumulation .....	77
II.2.2.1.2. Effet de la vitesse de balayage .....	78
II.2.2.1.3. Courbe d'étalonnage .....	78
II.2.2.1.4. Influence du pH .....	79
II.2.2.2. Electrode de CPE recouverte par le polycaprolactone .....	80
II.2.2.3. Comparaison des performances de l'électrode modifiée avec l'électrode mère .....	81
II.2.2.4. Surface de l'électrode vue au Microscope optique .....	83
II.2.3. Interférence des ions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}$ .....	83
CONCLUSION .....	85
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	86
CHAPITRE IV: ÉLECTRODE A PATE DE CARBONE MODIFIEE PAR L'ARGILE ET/ OU LE PHOSPHATE NATUREL REVETUE LE POLYCAPROLACTONE .....	d
INTRODUCTION .....	87
A. Etudes et caractérisation de l'électrode à pâte du carbone modifiée par le phosphate naturel revêtue par le polycaprolactone .....	87
I. Partie expérimentale .....	87
I.1. Appareillages .....	87
I.2. Réactifs et Produits chimiques .....	87
I.3. Caractérisation du phosphate naturel .....	88
I.4. Préparation de l'électrode à pâte de carbone modifiée le phosphate naturel revêtue par le polycaprolactone .....	89
II. Résultats et discussion .....	90



II.1. Caractérisation de l'électrode CPE-NP revêtue par le polycaprolactone.....	90
II.2. Analyse électrochimique des métaux lourds .....	93
II.2.1. Détection du cuivre .....	93
II.2.1.1. Optimisation des conditions expérimentales.....	93
II.2.1.1.1. Influence du temps d'accumulation .....	94
II.2.1.1.2. Effet de la vitesse de balayage .....	95
II.2.1.1.3. Courbe de calibration .....	97
II.2.1.1.4. Effet du pH.....	99
II.2.1.1.5. Caractérisation de CPE-NP couverte par le polycaprolactone.....	99
II.2.1.2. Comparaison des performances de l'électrode modifiée (CPE-NP-Polymère) avec l'électrode mère (CPE-NP).....	101
II.2.1.3. Caractéristiques de la surface .....	102
II.2.1.3.1. Surface de l'électrode vue au Microscope optique .....	102
II.2.1.3.2. Etude morphologique de la surface de l'électrode.....	102
II.2.2. Détection du plomb .....	103
II.2.2.1. Optimisation des conditions expérimentales.....	103
II.2.2.1.1. Influence du temps d'accumulation .....	104
II.2.2.1.2. Effet de la vitesse de balayage .....	105
II.2.2.1.3. Courbe d'étalonnage .....	106
II.2.2.1.4. Effet du pH.....	109
II.2.2.1.5. Electrode de CPE-NP recouverte par le polycaprolactone pour l'analyse du plomb.....	109
II.2.2.2. Comparaison des performances de l'électrode modifiée avec l'électrode mère.....	110
II.2.2.3. Caractéristiques de la surface .....	112
II.2.2.3.1. Surface de l'électrode vue au Microscope optique .....	112
II.2.2.3.2. Etude morphologique de la surface de l'électrode.....	112
La présence du plomb à la surface des électrodes préparées, se manifestent par l'apparition des masses brillantes, qu'on attribue au plomb adsorbé à la surface, il s'agit du plomb inséré dans la matrice. ....	112
II.2.3. Interférence des ions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}$ . .....	112
B. Etudes et caractérisation de l'électrode à pâte du carbone modifiée par l'argile revêtue par le polycaprolactone.....	114
I. Partie expérimentale.....	114
I.1. Appareillages.....	114
I.2. Réactifs et Produits chimiques : .....	114
I.3. Caractérisation de l'électrode modifiée par l'argile .....	114
I.4. Préparation de l'électrode à pâte de carbone modifiée l'argile revêtue par un polymère .....	115
II. Résultats et discussion .....	116
II.1. Caractérisation de l'électrode CPE-Argile revêtue par le polycaprolactone.....	116

II.2. Détermination électrochimique des métaux lourds .....	118
II.2.1. Détection du cuivre .....	118
II.2.1.1. Optimisation des conditions expérimentales .....	118
II.2.1.1.1. Influence du temps d'accumulation .....	118
II.2.1.1.2. Effet de la vitesse de balayage .....	119
II.2.1.1.3. Courbe de calibration .....	120
II.2.1.1.4. Effet du pH .....	123
II.2.1.2. Comparaison des performances de l'électrode modifiée avec l'électrode mère .....	124
II.2.1.3. Surface de l'électrode vue au Microscope optique .....	125
II.2.2. Détection du plomb .....	126
II.2.2.1. Optimisation des conditions expérimentales .....	126
II.2.2.1.1. Influence du temps d'accumulation .....	127
II.2.2.1.2. Effet de la vitesse de balayage .....	128
II.2.2.1.3. Courbe de calibration .....	129
II.2.2.1.4. Influence du pH .....	130
II.2.2.2. Comparaison des performances de l'électrode modifiée avec l'électrode mère .....	131
II.2.2.3. Caractéristiques de la surface .....	132
II.2.2.3.1. Surface de l'électrode vue au Microscope optique .....	132
II.2.2.3.2. Etude morphologique de la surface de l'électrode .....	133
II.2.3. Interférence des ions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}$ .....	133
CONCLUSION .....	134
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	136
CHAPITRE V : ETUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE LA CAPACITÉ CHÉLATRICE ET OXYDANTE DE CHÉNOPODIUM AMBROSIOÏDE .....	e
INTRODUCTION .....	137
I.1. Caractérisation de la poudre de la feuille de chénopodium ambrosioïde .....	138
I.1.1. Compositions monoterpènes .....	139
I.1.2. Compositions oxydes terpéniques .....	140
I.1.3. Compositions éther-oxydes .....	140
I.1.4 Compositions en monoterpénols .....	140
I.2. Préparation de la poudre de feuilles de la chénopodium .....	141
I.3. Préparation de la matière active .....	141
I.4. Suivi analytique de la concentration de l'ion mercure .....	141
II. Partie expérimentale .....	141
II.1. Appareillages .....	141
II.2. Réactifs .....	141
II.3. Procédure .....	141

III. Résultats et Discussion .....	142
III.1. Détection des ions Hg <sup>2+</sup> .....	142
III.1.1. Analyses électrochimiques de surface .....	142
III.1.2. Influence de la concentration en ions Hg <sup>2+</sup> .....	144
III.1.3. Courbe de calibration.....	146
III.1.4. Traitement par la chénopodium ambrosioides L.....	146
III.2. Etude du pouvoir antioxydant de l'extrait des feuilles du chénopodium.....	148
III.2.1. Détermination du pouvoir antioxydant du chénopodium .....	149
III.2.2. Courbe de calibration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	149
III.2.3. Inhibition de la réduction de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par l'extrait des feuilles de chénopodium .....	151
CONCLUSION.....	152
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	152
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	154

## LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structure moléculaire de quelques agents complexants du plomb utilisés en médecine .....	13
Figure 2: Spéciation des ions métalliques dans le milieu naturel .....	14
Figure 3: Mobilité des métaux dans le sol .....	15
Figure 4: Sel de Zeise .....	16
Figure 5: Structure de résonance de $(C_5H_5)_2Fe$ proposée par Kealy et Pauson en 1951 .....	17
Figure 6: Structure sandwich du ferrocène .....	18
Figure 7: Exemple des complexes polyatomiques : Bimétallique comme $Nb^V$ et trimétallique $Cr^{III}$ .....	20
Figure 8: Exemple des clusters .....	20
Figure 10: Ligand de type X .....	20
Figure 9: Relation entre le ligand X et le métal .....	20
Figure 11: Relation entre le ligand L et le métal .....	21
Figure 12: Relation entre le ligand Z et le métal .....	21
Figure 13: Complexe d'un ligand chélate .....	22
Figure 14: Complexe avec un ligand ponté (OH) .....	22
Figure 15: Complexe avec ligand ambidenté .....	22
Figure 16: Schéma carré résumant les équilibres mis en jeu au cours de la complexation d'un cation par récepteur rédox-actif .....	24
Figure 17: Principe de la reconnaissance moléculaire ou ionique .....	25
Figure 18: Récepteur bi-fonctionnel pour la reconnaissance moléculaire .....	25
Figure 19: Récepteur immobilisé sur surface .....	25
Figure 20: Composition minéralogique du phosphate naturel de la Région de Khouribga .....	29
Figure 21: Mode d'action et mécanisme d'ouverture de cycle avec des catalyseurs a) basiques et b) nucléophiles .....	30
Figure 22: Mécanisme d'électro polymérisation du monomère de $\epsilon$ -caprolactone .....	31
Figure 23: Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé .....	45
Figure 24: Signal potentiel – temps, voltamétrie cyclique à balayage linéaire .....	47
Figure 25: Voltampérométrie cyclique d'un couple réversible ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) en milieu $H_2SO_4$ 1M .....	48
Figure 26: Allure générale de la courbe voltampérométrique .....	48
Figure 27: Voltampérogramme type d'un système irréversible .....	50
Figure 28: Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps .....	51
Figure 29: Voltamogramme résultant de la voltamétrie à onde carrée .....	51
Figure 30: Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la pulsation $\omega$ . Cas idéal où les pulsations $\omega_c$ , $\omega_a$ , $\omega_d$ sont suffisamment différentes les unes des autres .....	54
Figure 31: Saut de potentiel en fonction du temps appliqué lors d'une chronoampérométrie et aspect de la variation de courant obtenue avec un couple redox ox/red .....	55
Figure 32: Chronopotentiogramme typique d'un système électrochimique réversible .....	56

Figure 33: Le microscope optique et son schéma constitutif.....	57
Figure 34: Formation de l'image (principe optique).....	57
Figure 35: Illustrations du montage de Bragg de diffraction des rayons X et de la définition des Angles. ....	58
Figure 36: Voltammogrammes cycliques obtenus sur CPE en présence du $\epsilon$ -caprolactone dans 0,1M de NaCl (pH=7) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s et 100 cycles. ....	64
Figure 37: Voltampérogrammes d'électropolymérisation du $\epsilon$ -caprolactone dans électrolyte NaCl à 0,1 M à pH=7, sur CPE avec une vitesse de balayage 100 mV/s. ....	65
Figure 38: Voltammogrammes cycliques obtenus sur CPE en absence (a) et en présence (b) du polycaprolactone dans 0,1M a NaCl (pH=7) à une vitesse de balayage de 100 mV/s.....	66
Figure 39: Voltammogrammes à ondes carrées obtenus sur CPE en absence (a) et en présence (b) du polycaprolactone dans NaCl à 1M (pH=7) à une vitesse de balayage de 100 mV/s. ....	66
Figure 40: Courbes de résistances de polarisation enregistrées sur CPE en absence (a) et en présence (b) de du polycaprolactone dans NaCl à 1M (pH=7) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.....	67
Figure 41: Voltammogrammes cycliques enregistrées sur CPE, dans une solution dans NaCl à 1M, (a) en absence de $\text{Cu}^{2+}$ , (b) après l'accumulation dans une solution chargée d'ions $\text{Cu}^{2+}$ .....	68
Figure 42: Voltammogrammes à ondes carrées enregistrées sur CPE, dans une solution de dans NaCl à 0,1M, après l'accumulation dans une solution chargée d'ions $\text{Cu}^{2+}$ , à différents temps de préconcentration. ....	68
Figure 43: Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du cuivre ( $2,51 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) sur CPE dans NaCl (0,1M), pH=2,0.....	69
Figure 44: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur CPE avec $2,51 \text{ mmol/l}$ de cuivre dans 0,1M de NaCl (pH=2) à différentes vitesses de balayage de 20 à $120 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	70
Figure 45: Influence de la racine de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydations et de réductions du cuivre obtenus par VC à la surface de CPE. ....	70
Figure 46: Voltammogrammes à onde carrées de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de NaCl sur CPE, $V= 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	71
Figure 47: Courbe de calibration .....	71
Figure 48: SQW enregistrées pour CPE dans une solution de 0.1 M NaCl après préconcentration dans une solution chargée d'ions $\text{Cu}^{2+}$ ( $2,51 \text{ mmol.l}^{-1}$ ), à différentes valeurs de pH.....	72
Figure 49: Influence du pH sur la réponse électrochimique du cuivre sur CPE en présence de $2,51 \text{ mmol l}^{-1}$ de $\text{Cu}^{2+}$ .....	73
Figure 50: VC's de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de NaCl sur CPE-polymère, $V= 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	74
Figure 51: Courbe de calibration .....	74
Figure 52: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur électrodes, CPE (a), CPE-polymère (b), après accumulation dans la solution d'ions $\text{Cu}^{2+}$ à $2,5178 \text{ mmol/l}$ dans 0,1M NaCl à $100 \text{ mV/s}$ et pH= 2.....	75
Figure 53: Images obtenues par microscopie optique avec un grossissement de 4/0,10.....	76

Figure 54: Micrographie électronique des électrodes, a) CPE-Cu et b) CPE-polymère-Cu. ....	76
Figure 55: Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-polymère en absence (a) et en présence (b) de 2,15 mmol/l du plomb dans 0,1M de NaCl avec une vitesse de balayage de 100 mV/s, $t_p=6$ min et (pH=7).....	77
Figure 56: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour CPE après l'accumulation dans une solution chargée d'ions $Pb^{2+}$ , à différents temps de préconcentration.....	78
Figure 57: Influence de la racine de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics de réductions du plomb obtenus par VC à la surface de CPE. ....	78
Figure 58: Courbe de calibration .....	79
Figure 59: Influence du pH sur la réponse électrochimique du plomb sur CPE dans 0,307 mmol.l <sup>-1</sup> de $Pb^{2+}$ pendant 6 min de préconcentration. ....	80
Figure 60: Voltamogrammes à onde carrées de différentes concentrations de plomb dans 0,1 M de NaCl sur une électrode CPE-polymère, $V= 100$ mV.s <sup>-1</sup> et pH= 2. ....	80
Figure 61: Courbe de calibration .....	81
Figure 62: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes, b- CPE, a- CPE-polymère, après accumulation dans la solution contenant $[Pb^{2+}]=0,307$ mmol/l dans 0,1M NaCl à 100mV/s et pH= 2.....	82
Figure 63: Voltamogrammes linéaires enregistrés pour les électrodes, b- CPE, a- CPE-polymère, après accumulation dans la solution contenant $[Pb^{2+}]=0,307$ mmol/l dans 0,1M NaCl à 100mV/s et pH= 2.....	82
Figure 64: Image obtenue par microscopie optique avec un grossissement de 4/0,10 (a) CPE, (c) CPE-polymère, (b) CPE- $Pb^{2+}$ et,(d) CPE-polymère après accumulation dans la solution contenant $[Pb^{2+}]=0,3$ mmol/l.....	92
Figure 65: Effet des interférences des trois cations étudiés en milieu 0,1M de NaCl à 100mV/s.....	84
Figure 66: Images obtenus par microscopie électronique à balayage de CPE (a) et CPE-polymère (b) après accumulation dans une solution chargées par les métaux lourds ( $Cu^{2+}$ , $Pb^{2+}$ et $Hg_2^{2+}$ ). ....	85
Figure 67: Morphologie de la surface de phosphate naturel après calcination à 900°C pendant 1 heure. ....	88
Figure 68: Analyse EDX de phosphate naturel.....	88
Figure 69: Spectre de diffraction X de phosphate naturel après traitement.....	89
Figure 70: Spectre d'infrarouge de phosphate naturel traité à 900°C.....	89
Figure 71: Voltamogrammes cycliques de l'électropolymérisation de monomère et la formation d'un film à la surface de CPE-NP dans NaCl à 0,1M à une vitesse de balayage de 100 mV/s. ....	91
Figure 72: Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-NP en absence (a) et en présence (b) de polymère dans 0,1M de NaCl (pH=2) à une vitesse de balayage de 100 mV/s.....	92
Figure 73: Résistance de polarisation obtenus par CPE-NP en absence (a) et en présence (b) de polymère dans 0,1M de NaCl à une vitesse de balayage de 100 mV/s.....	92
Figure 74: Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-NP en absence (a) et en présence (b) de 2,51 mmol/l d'ions $Cu^{2+}$ dans NaCl à 0,1M à une vitesse de balayage de 100 mV/s.....	93
Figure 75: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrées pour CPE-NP en absence (a) et en présence (b) de 2,51 mmol/l d'ions $Cu^{2+}$ dans NaCl à 0,1M à une vitesse de balayage de 100 mV/s. ....	94

Figure 76: Voltamogrammes cycliques enregistrées pour CPE-NP immergée dans la solution d'ions $\text{Cu}^{2+}$ (2,51 $\text{mmol.l}^{-1}$ ) à différents temps de préconcentration. ....	95
Figure 77: Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du cuivre (2,51 $\text{mmol.l}^{-1}$ ) dans NaCl (0,1M), pour CPE-NP. ....	95
Figure 78: Voltamogrammes enregistrés sur CPE-NP en présence de 4,3 $\text{mmol/l}$ de $\text{Cu}^{2+}$ dans NaCl à 0,1M à différentes vitesses de balayage de 20 à 100 $\text{mV.s}^{-1}$ .....	96
Figure 79: Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du cuivre obtenus par voltammétrie cycliques sur CPE-NP. ....	96
Figure 80: Voltamogrammes cycliques sur CPE-NP à différentes concentrations en ions $\text{Cu}^{2+}$ dans NaCl à 0,1M et à $V= 100 \text{ mV/s}$ . ....	97
Figure 81: Influence de la concentration d'ions cuivreux sur les diagrammes d'impédance du CPE-NP. ....	98
Figure 82: Représentation graphique de l'intensité du courant en fonction de la concentration ajoutée de cuivre. ....	98
Figure 83: Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydation du cuivre obtenus par SQW pour CPE-NP. ....	99
Figure 84: Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de NaCl sur CPE-NP-polymère, $V= 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	100
Figure 85: Voltamogrammes à ondes carrées de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de NaCl sur CPE-NP-polymère, $V= 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	100
Figure 86: Courbe de calibration. ....	101
Figure 87: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes, a- CPE-NP, b- CPE-NP-polymère, après accumulation dans la solution contenant $[\text{Cu}^{2+}]=0,6 \text{ mmol/l}$ dans 0,1M NaCl à 100mV/s et pH= 4. ....	102
Figure 88: Image obtenue par microscopie optique avec un grossissement de 4/0,10 (a) CPE-NP, (c) CPE-NP-polymère, (b) CPE-NP- $\text{Cu}^{2+}$ et, (d) CPE-NP-polymère- $\text{Cu}^{2+}$ ( $[\text{Cu}^{2+}]=4,3 \text{ mmol/l}$ ). ....	102
Figure 89: Micrographie électronique des électrodes, a) CPE-NP et b) CPE-NP-polymère en présence du cuivre. ....	103
Figure 90: Voltamogrammes cycliques enregistrées sur CPE-NP en absence (b) et en présence (a) de 0,3 $\text{mmol/l}$ du plomb dans 0,1M de NaCl à une vitesse de balayage de 100 $\text{mV/s}$ , (pH=2). ....	104
Figure 91: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrées sur CPE-NP en absence (a) et en présence (b) de 0,3 $\text{mmol/l}$ du plomb dans 0,1M de NaCl à pH=2. ....	104
Figure 92: Influence de temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du plomb (0,3 $\text{mmol l}^{-1}$ ) dans 0.1 M de NaCl, pour CPE-NP. ....	105
Figure 93: Voltamogrammes cycliques enregistrées sur CPE-NP avec 2,51 $\text{mmol/l}$ de $\text{Pb}^{2+}$ dans 0,1M de NaCl à différentes vitesses de balayage. ....	106
Figure 94: Influence de la racine carrée de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydations et de réductions du plomb obtenus par VC à la surface de CPE-NP. ....	106

Figure 95: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrées pour CPE-NP chargées de différentes concentrations de plomb dans 0,1M de NaCl. ....	107
Figure 96: Voltamogramme linéaire de différentes concentrations de plomb dans 0,1M de NaCl sur CPE-NP. ....	108
Figure 97: Voltamogrammes cycliques enregistrées sur CPE-NP chargées de différentes concentrations de plomb dans 0,1M de NaCl à $V= 100 \text{ mV.s}^{-1}$ . ....	108
Figure 98: Influence du pH sur la chélation du plomb par CPE-NP en présence de $0,3\text{mmol.l}^{-1}$ de $\text{Pb}^{2+}$ . ...	109
Figure 99: Courbe de calibration .....	110
Figure 100: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes, a- CPE-NP, b- CPE-NP-polymère, après accumulation dans la solution contenant $[\text{Pb}^{2+}]=0,3\text{mmol/l}$ dans 0,1M NaCl à $100\text{mV/s}$ et $\text{pH}= 2$ ....	111
Figure 101: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés pour les électrodes, a- CPE-NP, b- CPE-NP-polymère, après accumulation dans la solution contenant $[\text{Pb}^{2+}]=0,3\text{mmol/l}$ dans 0,1M NaCl à $\text{pH}= 2$ . ....	111
Figure 102: Image obtenue par microscopie optique avec un grossissement de 400,10 (a) CPE-NP, (c) CPE-NP-polymère, (b) CPE-NP- $\text{Pb}^{2+}$ et,(d) CPE-NP-polymère- $\text{Pb}^{2+}$ ( $[\text{Pb}^{2+}]=0,3\text{mmol/l}$ ).....	112
Figure 103: Micrographie électronique des électrodes, a) CPE-NP et b) CPE-NP-polymère en présence du Plomb. ....	112
Figure 104 : Effet des interférences des trois cations étudiés en milieu 0,1M de NaCl. ....	113
Figure 105: Micrographie électronique de CPE modifiée par l'argile. ....	115
Figure 106: Composition chimique de l'électrode traitée (CPE-argile). ....	115
Figure 107: Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-Argile en présence du polymère dans 0,1M de NaCl ( $\text{pH}=7$ ) avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV/S}$ et 50 cycles.....	116
Figure 108: Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-Argile en absence (a) et en présence (b) de polymère dans 0,1M de NaCl ( $\text{pH}=7$ ) avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV/s}$ . ....	117
Figure 109: Courbes des résistances de polarisation enregistrées pour CPE-Argile en absence (a) et en présence (b) de polycaprolactone dans 0,1M de NaCl ( $\text{pH}=7$ ).....	118
Figure 110: Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du cuivre ( $2,51 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) dans NaCl (0,1M), pour CPE-Argile-polymère.....	119
Figure 111: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur CPE-Argile-polymère en présence d'ions $\text{Cu}^{2+}$ a $2,51\text{mmol/l}$ dans une solution de NaCl a 0,1M ( $\text{pH}=7$ ) à différentes vitesses de balayage. ....	120
Figure 112: Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydations et de réductions du cuivre obtenus par VC à la surface de CPE-Argile-polymère. ....	120
Figure 113: Voltamogrammes cycliques enregistrées pour CPE-Argile-polymère chargées de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de NaCl à $V= 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	121
Figure 114: Voltamogrammes à onde carrées de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de NaCl sur CPE-Argile-polycaprolactone.....	122
Figure 115: Courbe de calibration. ....	122



Figure 116: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés sur l'électrode CPE-Argile-polymère-Cu <sup>2+</sup> , à pH compris entre 2 et 12 dans 0,1M NaCl. ....	123
Figure 117: Influence du pH sur la réponse électrochimique du cuivre sur CPE-Argile-polymère en présence de 2,51 mmol l <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> . ....	124
Figure 118: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes, a- CPE-Argile, b- CPE-Argile-polymère, après accumulation dans la solution contenant [Cu <sup>2+</sup> ]=3,1 mmol/l dans 0,1M NaCl à 100mV/s et pH= 2. ....	125
Figure 119: Image obtenue par microscopie optique avec un grossissement de 4/0,10 (a) CPE-Argile, (c) CPE-Argile-polymère, (b) CPE-Argile-Cu <sup>2+</sup> et, (d) CPE-Argile-polymère-Cu <sup>2+</sup> ([Cu <sup>2+</sup> ]=3,1mmol/l ). ....	125
Figure 120: Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-Argile-polymère en absence (a) et en présence (b) de 0,614 mmol/l du plomb dans 0,1M de NaCl avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. ....	126
Figure 121: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrées pour CPE-Argile-polymère en absence (a) et en présence (b) de 0,614 mmol/l du plomb dans 0,1M de NaCl. ....	127
Figure 122: Influence de temps de préconcentration sur l'intensité des pics redox du plomb (0,3mmol l <sup>-1</sup> ) dans 0.1 M de NaCl, pour CPE-Argile-polymère. ....	127
Figure 123: Voltamogrammes cycliques enregistrés par CPE-Argile-polymère avec 2,15 mmol/l de plomb dans 0,1M de NaCl à différentes vitesses de balayage. ....	128
Figure 124: Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydations et de réductions du plomb obtenus par VC à la surface de CPE-Argile-polymère. ....	129
Figure 125: Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de plomb dans 0,1 M de NaCl sur CPE-Argile-polymère, V= 100 mV.s <sup>-1</sup> ....	129
Figure 126: Courbe de calibration ....	130
Figure 127: Influence du pH sur la réponse électrochimique du plomb sur CPE-Argile-poly, dans 0,307 mmol.l <sup>-1</sup> de Pb <sup>2+</sup> pendant 6 min de temps de préconcentration. ....	131
Figure 128: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes, b- CPE-Argile, a- CPE-Argile-polymère, après accumulation dans la solution contenant [Pb <sup>2+</sup> ]=0,307mmol/l dans 0,1M NaCl à 100mV/s et pH= 2. ....	132
Figure 129: Image obtenue par microscopie optique avec un grossissement de 4/0,10 (a) CPE, (c) CPE-Argile, (b) CPE-Argile-polymère et,(d) CPE- Argile-polymère après accumulation dans la solution contenant [Pb <sup>2+</sup> ]=0,3mmol/l. ....	132
Figure 130: Micrographie électronique des électrodes a) CPE-argile et b) CPE-argile-polymère, en présence du plomb. ....	133
Figure 131: Effet des interférences des trois cations étudiés en milieu 0,1M de NaCl à 100mV/s. ....	134
Figure 132: Chénopodium Ambrosioïdes. ....	137
Figure 133: Micrographie électronique de la poudre de la feuille de chénopodium ambrosioïde. ....	139
Figure 134: Composition chimique de la poudre de la feuille de chénopodium ambrosioïde. ....	139

Figure 135: Voltamogrammes cycliques enregistrés à la surface de l'électrode CPE dans une solution de NaCl à 0,1mol l <sup>-1</sup> et à la vitesse de balayage de 100 mV/s, (a) en absence de Hg <sup>2+</sup> , (b) en présence de Hg <sup>2+</sup> . .....	143
Figure 136: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés à la surface de l'électrode CPE dans une solution de NaCl à 0.1M, (a) en absence de Hg <sup>2+</sup> , (b) en présence de Hg <sup>2+</sup> . .....	144
Figure 137: Voltamogrammes cycliques enregistrés à la surface de CPE à différentes concentration de Hg <sup>2+</sup> dans une solution NaCl à 0,1M et à la vitesse de balayage de 100 mV/s,. .....	145
Figure 138: Voltamogrammes à onde carrée enregistrées, sur l'électrode CPE, en milieu NaCl (0.1M), à différentes concentrations de mercure. ....	145
Figure 139: Influence de la concentration des ions Hg <sup>2+</sup> sur l'intensité des pics à l'électrode à pâte de carbone dans les conditions optimales.....	146
Figure 140: Voltamogrammes SQW obtenu enregistrée à la surface de l'électrode CPE, dans une solution 0.1M NaCl chargée par les ions de Hg <sup>2+</sup> . a- avant ajoute de l'extrait du chénopodium, b- après ajoute de l'extrait du chénopodium.....	147
Figure 141: Voltamogrammes cycliques obtenu enregistrée à la surface de l'électrode CPE, dans une solution 0.1M NaCl chargée par les ions de Hg <sup>2+</sup> , a- avant ajoute de l'extrait du chénopodium, b- après ajoute de l'extrait du chénopodium.....	164
Figure 142: Evolution de la capacité oxydante du chénopodium avec la concentration .....	149
Figure 143: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés sur CPE, dans une solution 0.1M NaCl contenant le peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations. ....	150
Figure 144: Courbe de calibration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur CPE dans une solution 0.1M NaCl.....	150
Figure 145: Evolution de la densité de courant de réduction de 300 µL/100ml de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> avec la concentration de l'extrait de chénopodium.....	151
Figure 146: Evolution du PAO du chénopodium avec la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	152
Figure 147: Influence de la concentration de cuivre sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par SQW sur CPE-pol, CPE-Ar-pol et CPE-NP-pol. ....	156
Figure 148: Influence de la concentration de mercure sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par SQW sur CPE-pol, CPE-Ar-pol et CPE-NP-pol. ....	156
Figure 149: Influence de la concentration de plomb sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par SQW sur CPE-pol, CPE-Ar-pol et CPE-NP-pol. ....	157

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Abondances relatives naturelles des isotopes stables du mercure .....	9
Tableau 2: Préfixes des complexes. ....	19
Tableau 3: Paramètres de l'analyse.....	72
Tableau 4: Paramètres de l'analyse.....	75
Tableau 5: Paramètres de l'analyse.....	79
Tableau 6 : Paramètres de l'analyse.....	81
Tableau 7: Paramètres de l'analyse.....	101
Tableau 8: Paramètres de l'analyse.....	110
Tableau 9: Paramètres de l'analyse.....	123
Tableau 10: Paramètres de l'analyse.....	130
Tableau 11: composition chimique des feuilles de chénopodium donnée par EDX. ....	138

## RÉSUMÉ

La contamination de l'environnement par les métaux toxiques tels que le cuivre, le mercure et plomb pose actuellement un problème majeur. Il en résulte une demande croissante en moyens d'analyse de polluants métalliques, présents dans l'environnement à des niveaux de traces et d'ultra-traces. La détermination des métaux lourds par voie électrochimique a connu un essor important au cours de ces dernières années.

Les électrodes à base de carbone occupent une position importante dans l'électroanalyse tant par leur faible coût et leur mise en œuvre aisée que par leurs performances électrochimiques en analyses organiques et inorganiques.

Dans ce travail, on s'est intéressé aux électrodes à pâte de carbone modifiées par l'argile et / ou le phosphate naturelle revêtues par le polymère du  $\epsilon$ - caprolactone, qui a permis l'amélioration de la sensibilité des électrodes et la conservation de la matrice minérale contre la dissolution.

On s'est intéressé aussi à l'étude du pouvoir antioxydant de l'extrait des feuilles de la plante médicinale chénopodium et aussi sa capacité de chélation des métaux lourds. Il ressort de cette étude que les capteurs élaborés peuvent chélater et détecter les métaux, avec une grande sensibilité.

L'activité et l'efficacité électrochimiques des électrodes ont été évaluées par voltamétries cyclique, linéaire, à ondes carrées et spectroscopie d'impédance électrochimique. La structure et la morphologie des couches formées ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie optique et diffraction des Rayons X (EDX).

## ABSTRACT

Contamination of the environment with toxic metals such as copper, mercury and lead is currently a major problem. The result is an increasing demand for means of analysis of metallic pollutants that exist in the environment at trace and ultra-trace levels. The determination of heavy metals by electrochemical means has witnessed a major boom in recent years.

Carbon-based electrodes occupy an important position in electro-analysis because of their low cost, easy implementation and electrochemical performance in organic and inorganic analyses.

We chose carbon paste electrodes which were modified by clay and / or natural phosphate because they have advantages compared to other conventional solid electrodes such as an easy and free surface renewal, effective memory and great sensitivity towards certain substances. In this study, we covered the surfaces of the electrochemical sensors with a polymer of  $\epsilon$ -caprolactone in order to prevent the mineral matrix from dissolving.

In another experiment, we studied both the antioxidant power of the extract of the leaves of the medicinal plant *Chenopodium* and also its capacity for chelating heavy metals. It emerges from this study that the elaborate sensor can chelate metals, are sensitive and has good reproducibility for detecting and chelating trace mercury.

The electrochemical activity and efficiency of the electrodes were evaluated by cyclic, linear, square wave voltametries and electrochemical impedance spectroscopy. The structure and morphology of the layers formed were examined by scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy and X-rays diffraction (EDX).

## ABRÉVIATIONS

CPE :	Electrode à pâte de carbone
ECS :	Electrode à au calomel saturée
SQW=SWV :	Voltamétrie à onde carrée
VC :	Voltamétrie cyclique
MEB :	Microscopie électronique à balayage
LD :	Limite de détection
QD :	Limite de quantification
NP :	Phosphate Naturel
CPE-NP :	Électrode à pâte de carbone modifiée par le phosphate naturel
CPE-NP-pol :	Électrode à pâte de carbone modifiée par le phosphate naturel revêtue par un polymère
CPE-Ar :	Électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile
CPE-Ar-pol :	Électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile revêtue par un polymère
ENH :	Electrode normale d'hydrogène
E :	Potentiel
Ag/AgCl :	Electrode de référence d'argent/ chlorure d'argent
V :	Volt
$\Delta i$ :	La variation de densité de courant
$K_{Ox}$ :	Constant de vitesse de l'oxydant
$K_{red}$ :	Constant de vitesse du réducteur
WE :	Electrode de travail
AE :	Electrode auxiliaire
EC :	Contre électrode
EDTA:	Disodium Ethylenediamine Tetra Acetate
SM:	Spectroscopie de masse
HPLC:	Chromatographie liquide à haute performance

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Actuellement, le développement durable prend de plus en plus de place dans les politiques de développement à l'échelle mondiale. Par conséquent, il est hautement incompatible avec un environnement pollué par des composés toxiques comme les métaux lourds.

De nos jours, la pollution des eaux par les métaux est un problème qui se pose fréquemment. Ayant une toxicité certaine, les ions métalliques sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants dangereux même lorsqu'ils se présentent sous forme de traces. Ils proviennent généralement des activités minières, industries chimiques et pétrochimiques et sont dans la plupart des cas, à l'origine de la contamination de différents endroits de notre planète.

Les pollutions engendrées par la présence de métaux dans les eaux souterraines sont dues généralement aux activités industrielles par rejets d'effluents et par lessivage de produits stockés dans un sol. Certains de ces métaux peuvent être toxiques (cadmium, chrome, mercure, plomb...). D'autres éléments sont considérés comme indésirables et peuvent présenter des inconvénients au consommateur d'ordre organoleptique : goût, saveur, coloration. C'est le cas du cuivre, du zinc, du fer, du manganèse et de l'aluminium.

Malheureusement, les populations et les industries s'installent très souvent à proximité des cours d'eau pour des raisons utilitaires ou par choix de leur mode de vie. Les réseaux hydrographiques des pays industrialisés reçoivent donc les rejets agricoles, industriels et municipaux, résultats des activités anthropiques liées à la productivité économique ou à la nécessité de combler les besoins des habitants.

Ces activités humaines conduisent ainsi à la pollution de l'eau par une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles. Elles perturbent ainsi les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques et compromettent les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu aquatique [1].

Afin de procéder à l'élimination de cette pollution et aussi, pour éviter les contaminations des milieux aquatiques, il existe une méthode chimique qui consiste en une complexation des métaux (accepteurs d'électrons), par des composés organiques, appelés ligands (donneurs d'électrons).

Dans notre équipe d'électrochimie moléculaire et matériaux inorganique on s'intéresse à développer des capteurs solides à faible coût avec une grande activité tels que : le carbone graphite, les matériaux à base de phosphate naturel et de l'argile. Ces matériaux sont très promoteurs pour la détection et l'élimination des polluants organiques et inorganiques contenus dans les effluents industriels etc....

Par définition, l'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. L'électrochimie comprend toutes technologies et techniques issues de ses travaux scientifiques (électrolyse, corrosion, électrodéposition...).

De plus, l'électrochimie s'intéresse à des systèmes hétérogènes comportant deux extrémités des matériaux conducteurs électroniques (métal, carbone...) et, entre ces deux conducteurs, au moins un matériau conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié,...)

Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface de deux systèmes conducteurs (électronique et ionique) lors du transfert de charge composé d'un ou plusieurs électrons. Ces

transferts de charges s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôt métallique, évolution de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées...). L'ensemble des réactions élémentaires peut ainsi atteindre un haut niveau de complexité. L'électrochimie permet de mieux appréhender les phénomènes d'oxydoréduction et de corrosion. L'électrochimie des groupements fonctionnels est une méthode de synthèse, des articles récents enveloppent les réactions les plus importantes, soit pour la réduction cathodique ou l'oxydation anodique.

En générale, la réduction et l'oxydation électrochimique de ces composés sont influencées par plusieurs facteurs, tels que, le pH, la nature de l'électrode, la nature de l'électrolyte, la concentration du réactant, la température, etc...

La conception, l'élaboration, la mise au point et les applications de nouveaux capteurs électrochimiques, particulièrement ceux destinés à la détection ampérométrique, ont fait l'objet d'une intense activité de recherche au cours de ces dernières années. Bien que les réalisations industrielles, de tels outils analytiques restent limitées, (seul le biocapteur à glucose a connu un succès commercial indéniable), les travaux de recherche actuels visent toujours à améliorer leurs performances analytiques, notamment en termes de spécificité et de sensibilité, en tirant profit des avantages liés au concept et procédé de modification de surfaces des électrodes. C'est dans ce cadre général que s'inscrivent les travaux de cette thèse, réalisés au sein de l'Equipe d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques, accrédité à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal.

A cet effet, nous avons préparé un système dit, éponge, pour la dépollution d'une solution par le suivi de la chélation des métaux, tels que le plomb (Pb), le cuivre (Cu) et le mercure (Hg), par une matrice minérale ou organique, préparée et adaptée à chaque métal. L'activité électrochimique intrinsèque des électrodes, ainsi que l'effet de la cinétique de l'incorporation des composites ont été évalués principalement par voltamétries cyclique (VC) et à onde carrée (SQW), la structure et la morphologie des couches ont été examinées par le microscope optique, le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X.

Ces objectifs sont développés dans ce manuscrit qui comporte 5 chapitres : Le premier chapitre, constitue un rappel bibliographique de certaines considérations sur les métaux lourds, leurs caractéristiques générales et les effets biogéochimiques. Il décrit ensuite les caractéristiques générales et les effets des métaux considérés comme étant les plus concentrés et les plus pollués (Hg, Cu, Pb). On conclut avec un rappel des effets de l'activité minière sur l'environnement et en particulier, avec ceux de l'exploitation des gisements riches en sulfures.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les principes des techniques et du matériel utilisées au cours de la réalisation de ce travail.

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats correspondant à la caractérisation des électrodes de carbone graphite revêtue par  $\epsilon$ -caprolactone puis l'étude de leurs capacités à détecter quelques métaux lourds tels que le cuivre, le mercure et le plomb.

Le quatrième chapitre, fera l'objet de l'électro-analyse des substances polluantes en solution aqueuse à l'aide de l'électrode à pâte de carbone modifiée par le phosphate naturel et/ou d'argile couvert par un polymère.

Enfin, nous réserverons le cinquième chapitre aux études électrochimiques de la capacité chélatrice et anti-oxydante de l'extrait des feuilles de la plante chénopodium ambrosioides.



Une conclusion générale clôturera enfin ce travail avec des perspectives à venir.

***CHAPITRE I:***  
***Revue***  
***Bibliographique***

## Introduction

L'industrialisation et les activités humaines sont à l'origine de l'accélération des cycles de nombreux éléments. Les flux anthropiques des différents éléments dépassent les flux naturels. Les sources industrielles les plus importantes pour les métaux sont les industries métallurgiques et l'extraction de minerais, la combustion de combustibles fossiles, la production de ciment. Le cycle et les flux des éléments, qui sont relativement volatils ou qui sont émis sous forme volatile, sont alors particulièrement affectés par ces nouveaux apports. Les émissions dans l'atmosphère, par exemple d'Arsenic, Cadmium, Sélénium, Mercure, Zinc, sont également fortement influencées par la combustion des combustibles fossiles. De ce fait, la concentration de ces éléments est aussi bien modifiée dans l'atmosphère que dans l'eau et dans les sols. L'excès en métaux a des effets néfastes sur la santé, il peut conduire à des maladies dangereuses telle que, les cancers, soit dans le sang soit dans les organes et causer des problèmes au niveau du système nerveux.

Face à ces multitudes de dangers, de nombreuses études se sont intéressées à la réactivité de la matière organique avec les métaux dans les sols. L'ensemble de ces études ont montré une rétention importante des métaux par les matières organiques [2]. Cette rétention s'effectue par la sorption, la précipitation, les réactions d'oxydoréductions, l'échange cationique et la complexation. Cette dernière conduit à la formation des complexes (chélates) avec les macromolécules de composés organiques.

La première partie de ce chapitre, sera consacrée aux principales généralités sur les métaux et leurs origines et la seconde partie, consistera à définir les complexes, leurs types et leur classification.

### I. Généralités sur les métaux

#### 1. Origine et devenir des métaux dans l'environnement

##### 1.1. Apports telluriques naturels : érosion, transport, sédimentation

Les métaux sont naturellement présents dans la croûte terrestre. Ce sont des éléments lourds, concentrés dans le magma granitique. Les métaux sont également présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général à l'état de traces. Depuis la formation de la Terre, les métaux suivent un cycle géochimique qui conduit à une distribution hétérogène de leur concentration à la surface du globe [3]. Des concentrations importantes peuvent ainsi être mesurées dans certains sites, tout particulièrement autour des massifs granitiques. Quatre fractions minéralogiques majeures peuvent être distinguées : carbonates «calcaires», quartz «silices», argiles «aluminosilicates» et matière organique. L'érosion de l'écorce terrestre est susceptible d'enrichir les cours d'eau en éléments métalliques.

En tête de bassin, les roches sont altérées et désagrégées par l'action mécanique de l'érosion par agents météoriques et par l'attaque des acides formés dans l'atmosphère, par exemple les acides carboniques, ou issus de la décomposition de la matière organique par les acides humiques :

- les métaux fixés dans les roches sous forme d'oxydes ou de silicates sont peu altérables chimiquement ; les oxydes et silicates métalliques sont libérés de la roche par érosion et transportés sous forme de particules.

- les métaux présents dans les roches sous forme de sulfures et de carbonates sont au contraire attaqués chimiquement et très facilement dissous dans l'eau. L'eau transporte en aval les débris rocheux et les divers

sels solubilisés. En plaine, lorsque le courant de l'eau devient insuffisant pour assurer le transport des particules rocheuses, celles-ci s'accumulent dans le lit du cours d'eau et entraînent leur sédimentation.

Dans les conditions environnementales, les métaux sont relativement peu solubles dans l'eau et restent majoritairement associés à la phase solide. Les concentrations en éléments métalliques dans la phase aqueuse sont comparativement bien moindres par rapport à celles dans la phase solide. Ainsi, le dépôt de particules au fond du lit des cours d'eau conduit potentiellement à une accumulation des éléments métalliques dans les sédiments. Ces particules solides sont plus ou moins riches en éléments métalliques selon la nature géologique du terrain dont elles sont issues. Comparativement aux terrains siliceux, les terrains carbonatés sont pauvres en éléments métalliques, les métaux qui sont électropositifs sont préférentiellement associés, chimiquement, aux aluminosilicates qui sont chargés négativement.

Les métaux inclus dans la matrice rocheuse des particules sédimentaires ne sont pas susceptibles de se dissoudre directement dans l'eau. Les métaux dissous dans l'eau, notamment ceux apportés ultérieurement par l'activité humaine, ont tendance à s'adsorber à la surface des particules en suspension. Ces métaux adsorbés peuvent être remis en solution en cas de changement des conditions physico-chimiques du milieu [4].

L'adsorption sur les particules dépend de la surface exposée et donc de la granulométrie du sédiment : plus les particules sédimentaires sont petites et plus la surface de contact avec le milieu est importante. Les métaux s'adsorbent en particulier très facilement sur les argiles. L'adsorption est également favorisée par des concentrations en matière organique élevées.

Les éléments de transition sont des éléments présentant une configuration électronique incomplète de la sous-couche de valence d (ou f pour les éléments de transition profonde) avec au moins un degré d'oxydation (bloc d ou f). Les éléments de transition ont quelques propriétés communes : ce sont des métaux relativement durs, possèdent en général une forte densité et une température de fusion élevée. Ils conduisent la chaleur, l'électricité et ils peuvent former des alliages.

L'existence de plusieurs états d'oxydation est une caractéristique des éléments de transition. Avec le changement d'état d'oxydation il y a un changement de la configuration électronique. Lorsqu'un composé ou un ion ne présente aucun électron célibataire, il est diamagnétique. Par contre, lorsque le composé contient un ou plusieurs électrons célibataires, il est paramagnétique et il est possible, par une mesure expérimentale du moment magnétique, de trouver le nombre d'électrons célibataires et donc la configuration électronique.

Les métaux de transition possèdent plusieurs degrés d'oxydation stables et leurs cations sont susceptibles de former des complexes de coordination avec une grande variété de ligands organiques et inorganiques. Par exemple, le dioxygène peut entrer dans le système de coordination du métal (M) et former ainsi des complexes tels que  $M^{n+}-O$  ou encore  $M^{n+2}=O$ , après clivage de la liaison O-O. Ces types de complexes interviennent dans le cycle catalytique de nombreuses métallo-enzymes comme les oxydases et les oxygénases.

## 1.2. Autres apports d'origine naturelle

Des apports de métaux par la voie atmosphérique existent également : volcanisme, érosion et transport éoliens de poussières, transport d'aérosols d'origine océanique, feux de forêts, etc. Certaines eaux souterraines, en particulier dans les régions volcaniques ou dans les nappes profondes, sont très riches en métaux. Pour le

cas particulier des eaux marines, l'activité tectonique et le volcanisme sous-marins sont également à l'origine d'un apport en éléments métalliques importants.

### 1.3. Apports anthropiques

Du fait de leurs propriétés physiques intéressantes telles que la bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité, la dureté et la malléabilité, les propriétés catalytiques et la possibilité de former des alliages, les métaux sont très largement utilisés par l'homme. Cette utilisation n'a apporté aucun changement quant aux quantités de métaux présentes sur Terre car l'activité humaine ne crée pas et ne détruit pas les éléments métalliques. En revanche, elle modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquelles ils sont présents dans l'environnement [5]. Les gisements et les filons métallifères sont exploités, parfois de très longue date et l'activité minière peut être à l'origine d'une dispersion des métaux dans l'environnement. Le milieu aquatique, notamment, peut être contaminé via les eaux de ruissellement. Même si grâce à un durcissement des réglementations et également aux efforts importants des industriels eux-mêmes, les émissions industrielles en métaux ont fortement diminué, l'industrie est néanmoins responsable de la majorité des rejets directs dans l'eau et le traitement des minerais et l'industrie métallurgique restent à l'origine d'émissions atmosphériques importantes.

La combustion du charbon et du fioul lourd, souvent chargés en métaux, est aussi responsable d'une dispersion atmosphérique significative de ces derniers. L'utilisation du plomb comme antidétonant dans l'essence a constitué un mode de contamination majeur de l'environnement par cet élément. Les rejets associés à la mise en décharge ou à l'incinération des produits arrivés en fin de vie sont également notables : c'est le cas par exemple du plomb et du cadmium des piles, des batteries et accumulateurs, ou du mercure des instruments de mesure, comme par exemple les thermomètres et les baromètres. Les activités agricoles sont également à l'origine d'une contamination de l'environnement. Le sulfate de cuivre qui provient, par exemple, de la bouillie bordelaise est utilisé pour traiter les vignes et les arbres fruitiers. L'arséniate de plomb ou des dérivés mercuriels ont été utilisés dans le passé comme pesticides. Certains engrais riches en phosphates peuvent aussi contenir du cadmium, présent comme impureté.

Les boues des stations d'épuration, les composts d'ordures ménagères, ou les lisiers utilisés pour amender les surfaces agricoles, sont également susceptibles d'être contaminés par les métaux. Certaines utilisations posent encore des problèmes particuliers, comme par exemple la dispersion des plombs de chasse ou l'usure des pneus, le zinc accompagné du cadmium comme impureté, étant utilisé comme durcisseur pour la fabrication des pneus.

### 1.4. Devenir des métaux dans l'environnement aquatique

Les différentes formes chimiques sous lesquelles peuvent être retrouvés les métaux, dépendent de la physico-chimie du milieu. Par exemple, les métaux dissous peuvent précipiter en cas de changement de pH ou de conditions rédox, ce qui peut être le cas au niveau des zones de confluences de cours d'eau par exemple. A mesure que le cours d'eau grandit, la concentration en carbone organique dissous augmente, ce qui favorise la formation de complexes stables entre les métaux et la matière organique. Par ailleurs, par l'activité bactérienne les conditions peuvent devenir anoxiques et réductrices. Les métaux tendent alors à précipiter sous forme de

sulfures métalliques. C'est également dans ces conditions réductrices que le mercure est méthylé par des bactéries, puis très fortement accumulé par les organismes vivants.

## 2. Métaux lourds

Le terme "métaux lourds" est un mot ambigu et dont la définition varie d'une source à l'autre. L'utilisation de ce terme ne fait pas référence à une gamme de concentration donnée, mais à une propriété physique qui est la densité [6,7]. Elle désigne les éléments métalliques naturelles, métaux ou dans certains cas métalloïdes, caractérisés par une masse volumique supérieur à 5 g/cm<sup>3</sup>.

Bien que courante, l'appellation « métaux lourds » ne repose cependant sur aucun fondement scientifique. Elle fut d'ailleurs souvent discutée car elle regroupait certains métaux aux propriétés toxiques, tels que le zinc, dont la masse volumique n'est pas supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>, ou encore des éléments toxiques qui ne sont pas définis comme étant des métaux (l'arsenic par exemple est un métalloïde).

Selon Nieboer et Richardson, les métaux lourds peuvent être classés en catégories selon leur aptitude à la complexation par un ligand donné [8].

En fonction des effets physiologiques et toxiques, on distingue deux types de métaux : métaux essentiels et métaux toxiques.

### 2.1. Cuivre

#### 2.1.1. Généralités

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante. Sa couleur rougeâtre le différencie au même titre que l'or de la couleur généralement grise des métaux. Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Le cuivre natif est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd [9]; on le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel [10].

Les modèles chimiques pour les eaux naturelles montrent que le cuivre reste à l'état d'ion Cu<sup>2+</sup> jusqu'à un pH de 6 unités. Pour la plupart des eaux neutres, Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> et CuCO<sub>3</sub> sont également importants [11], le second est plus important, entre un pH compris entre 7 et 8. Ensuite, à un pH au-dessus de 8, le complexe de dihydroxide de Cu<sup>2+</sup> prédomine. Le cuivre forme aussi plusieurs complexes avec des ligands organiques [12].

Dans le cycle sédimentaire, le cuivre est associé aux minéraux argileux, et spécialement associé au carbone et manganèse. En conditions acides, il est plus soluble que dans les milieux tamponnés, la malachite précipite dès que le pH est supérieur à 7,00 [13]. Toutefois, dans un milieu réducteur la phase minérale prédominante est le sulfure cuivreux ou chalcosine (CuS).

#### 2.1.2. Utilisation du cuivre par l'Homme dans les cycles biologiques, toxicité

Le cuivre pourrait bien être le premier métal à avoir été utilisé, étant donné que des pièces datant de 8700 avant J-C. ont été trouvées. En 2004, la production mondiale de cuivre était de 16,015 millions de tonnes. Les principaux producteurs sont le Chili (37,3%), les Etats-Unis (8%), dont (62%) en Arizona, le Pérou (7,1%) et l'Indonésie (5,7%). En Europe, le principal producteur est la Pologne avec 585 000 tonnes par an.

Les vertus bactéricides et antifongiques du cuivre et sa ductilité ont aussi, comme pour le plomb qui est lui bien plus toxique, justifient son utilisation dans les canalisations d'eau et dans certains pays pour les toitures et les gouttières. Sa résistance à la corrosion et sa toxicité empêchant la prolifération et la fixation d'algues et d'organismes marins ont encouragé ses usages dans la marine, sous forme de cuivre ou plus souvent de laiton (clous, hublots, serrures, charnières, etc.). Les sels de cuivre, comme le sulfate ou l'oxychlorure, présentent des propriétés fongicides mises à profit pour la viticulture et l'agriculture [14].

Le cuivre, à très faible dose, est un oligo-élément indispensable à la vie. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le Fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, le limule, dont le sang est bleu [15]. Chez l'Homme et les mammifères, régulés par le foie, il intervient dans la fonction immunitaire et contre le stress oxydant, son manque cause le syndrome de Menkès [16]. Il est aussi, à dose plus élevée et sous ses formes oxydées, un puissant poison pour l'Homme, causant la maladie de Wilson [16]. Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et des concentrations infimes  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$  [17], pour de nombreux organismes tels que les algues, les mousses, les microorganismes marins et les champignons microscopiques [18].

Les êtres vivants, dont l'être humain, ont besoin d'une certaine quantité de cuivre dans leur régime alimentaire, mais à des concentrations très élevées, il peut être toxique et entraîner des effets délétères. La détérioration des globules rouges, des poumons, du foie et des fonctions pancréatiques sont les symptômes les plus courants d'un empoisonnement par le cuivre.

Le cuivre et les composés cupriques peuvent avoir une action toxique par inhalation, ingestion, par voies cutanée ou oculaire. Les sels de cuivre sont des agents particulièrement irritants [19]. Les principales formes toxiques chez l'homme et l'animal sont les formes solubles du cuivre c'est-à-dire les sels du cuivre II (acétate, carbonate, chlorure, hydroxyde, nitrate, oxyde, oxychlorure et sulfate) [20].

Les cas d'intoxications aiguës par voie orale sont rares et généralement dus à des contaminations de boissons ou à des ingestions accidentelles ou volontaires (suicides) de grandes quantités (de 0,4 à 100 g de cuivre) de sels de cuivre II et notamment de sulfate de cuivre [21]. Les cas d'intoxications par l'eau de boisson correspondent également à des doses élevées, de 35 à 200 mg/l, de cuivre [22]. Les effets toxiques observés sont des vomissements, une léthargie, une anémie profonde liée à une hémolyse intra-vasculaire, une rhabdomyolyse. Surviennent secondairement une cytolysé hépatique par nécrose centrolobulaire et une insuffisance rénale aiguë, possible par simple nécrose tubulaire aiguë. Le syndrome dysentérique, par toxicité directe sur la muqueuse digestive, est responsable parfois d'hémorragies digestives. Les pertes hydro-électrolytiques peuvent s'accompagner d'une insuffisance rénale.

### 2.1.3. Surcharge en cuivre

Le cuivre est un métal doué de puissantes propriétés catalytiques. Il est incorporé à de nombreuses enzymes dont la plus importante, le cytochrome oxydase, active les processus respiratoires des cellules animales et végétales. Il intervient dans la synthèse de la lysyl oxydase (impliquée dans le processus de maturation des réseaux de collagène et d'élastine), dans celle du superoxyde dismutase (SOD), puissant anti-oxydant qui intervient aussi dans les processus anti-inflammatoires ; la SOD protège les cellules des effets

toxiques des radicaux libres et de la peroxydation lipidique [23]. Lors d'une intoxication à dose élevée, le cuivre s'accumule dans le foie et les organes nobles provoquant une hépatite, puis une cirrhose dite "cirrhose pigmentaire du cuivre". Des lésions des reins apparaissent (néphrite), ainsi que de l'ostéomalacie (responsable de fractures spontanées) et des lésions du système nerveux (qui provoquent des tremblements et de l'épilepsie). Une telle situation se rencontre dans la maladie de Wilson, maladie héréditaire rare et récessive, caractérisée par un déficit de la synthèse de la céruloplasmine, protéine plasmatique porteuse du cuivre. La toxicité aiguë est essentiellement le fait d'une inhalation accidentelle (fièvre des fondeurs) qui se manifeste par de la fièvre, une irritation des voies respiratoires, des maux de tête et des douleurs musculaires.

Le cuivre (II) est classé comme un acide intermédiaire, et le traitement de l'intoxication par le cuivre fait appel à divers chélateurs possédant des fonctions amine et/ou thiol comme la D-pénicillamine ou la triéthylènetétramine (TRIEN). La molécule de D-pénicillamine comporte un seul atome de soufre, mais l'azote du groupe amine peut également jouer le rôle de donneur d'électrons pour la complexation des ions cuivre (II). La TRIEN comporte quatre fonctions amine et possède des propriétés assez semblables à celles de l'EDTA, mais elle provoque une déficience en fer qu'il faut compenser.

## 2.2. Mercure

### 2.2.1. Généralités

Le mercure (Hg) est un élément de transition du groupe II<sub>B</sub> dans la classification périodique des éléments de Mendeleïev. Avec un numéro atomique de 80 et une masse molaire de 200,59 g/mol, il se situe entre l'or et le thallium dans cette classification. Sous sa forme pure, le mercure se présente comme un métal brillant de couleur blanc gris, ayant une densité de 13,58 g/cm<sup>3</sup>. Sous des conditions normales de pression et de température, il se trouve à l'état liquide, ce qui lui confère un caractère mobile et pratiquement insoluble dans l'eau. Une forte tension superficielle (le mercure ne « mouille » pas le verre), une faible résistance électrique, un coefficient de dilatation élevé, ainsi que la capacité à s'amalgame à des métaux nobles comme l'or, font que le mercure ait des propriétés physiques et chimiques uniques. Il existe sous la forme de sept isotopes stables et quatre isotopes instables. L'abondance relative naturelle de ces sept isotopes stables est donnée dans le Tableau 1.

Tableau 1: Abondances relatives naturelles des isotopes stables du mercure

Isotopes stables	<sup>196</sup> Hg	<sup>198</sup> Hg	<sup>199</sup> Hg	<sup>200</sup> Hg	<sup>201</sup> Hg	<sup>202</sup> Hg	<sup>204</sup> Hg
Abondance relative (%)	0,15	9,97	16,87	23,1	13,18	29,86	6,87

De configuration électronique [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup> dans son état fondamental, le mercure existe sous trois valences différentes : 0, + I et + II. Les réactions d'oxydoréduction entre les espèces mercurielles sont nombreuses ; la nature de ces réactions ainsi que les espèces mercurielles prépondérantes dépendent fortement du milieu auquel on s'intéresse. Sous son état d'oxydation zéro, on retrouve le mercure sous forme monoatomique Hg<sup>0</sup> solide (température de fusion = 234,3 K) ou gazeuse. Les dérivés mercurieux (Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, rarement stables) et mercuriques (Hg<sup>2+</sup>) peuvent former des complexes inorganiques, ou des complexes



organométalliques, comme l'ion méthylmercure  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (MeHg) et le diméthylmercure  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  (DMHg) qui se caractérisent par la présence d'une liaison C-Hg.

### 2.2.2. Effet sur la santé humaine

Le mercure élémentaire et le méthyle mercure sont toxiques pour les systèmes nerveux central et périphérique. L'inhalation de vapeurs de mercure peut avoir des effets nocifs sur les systèmes nerveux, digestif et immunitaire, et sur les poumons et les reins, et peut être fatale. Les sels de mercure inorganique sont corrosifs pour la peau, les yeux et le tractus gastro-intestinal, et peuvent être toxiques pour les reins en cas d'ingestion.

Des troubles neurologiques et comportementaux peuvent être observés après exposition aux différents composés de mercure par inhalation, ingestion ou contact dermique. Les symptômes sont notamment les suivants : tremblements, insomnies, pertes de mémoire, effets neuromusculaires, maux de tête et dysfonctionnements moteurs et cognitifs. Des signes subcliniques modérés peuvent être observés chez des personnes ayant été exposées au travail à une concentration de mercure élémentaire dans l'air de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ou plus pendant plusieurs années. On a signalé des répercussions sur les reins, allant de l'augmentation du taux de protéines dans l'urine jusqu'à l'insuffisance rénale.

### 2.2.3. Surcharge en mercure

Le mercure est un métal qui change facilement d'état et de propriétés. Très volatil, il passe aisément de l'état liquide à l'état gazeux à température ambiante. C'est un métal très réactif au milieu dans lequel il se trouve (température, composition chimique...). En présence d'oxygène, le mercure s'oxyde très facilement passant de l'état métallique ( $\text{Hg}^0$ ), liquide ou gazeux, à l'état ionisé ( $\text{Hg}^{2+}$ ). C'est aussi un métal qui s'associe facilement aux molécules organiques formant de nombreux dérivés mercuriels.

Le mercure se présente en deux familles distinctes :

- Le mercure métallique ou inorganique qui prend lui-même trois formes différentes :
  - le mercure métallique élémentaire, sous forme liquide ( $\text{Hg}^0$ ).
  - le mercure sous forme gazeuse ( $\text{Hg}^0$ ).
  - le mercure inorganique, sous forme ionique ( $\text{Hg}^{2+}$ ).
- L'autre grande famille est constituée par le mercure organique, quand il se combine avec une molécule organique, à la base de tout élément vivant (ou qui a été vivant).

Les composés de mercure organique les plus connus sont le méthylmercure et le diméthylmercure.

Il existe des échanges permanents entre ces différentes formes, car le mercure a une grande capacité à se transformer, notamment sous l'effet de l'acidité du milieu et en présence de molécules assurant ces combinaisons (chlore, soufre). Il peut se lier dans l'organisme aux molécules constituant la cellule vivante (acides nucléiques, protéines...), modifiant leur structure ou inhibant leurs activités biologiques. Le mercure est à l'origine de maladies professionnelles. L'intoxication par le mercure s'appelle l'hydrargie ou hydrargyrisme, caractérisée par des lésions des centres nerveux et se traduisant par des tremblements, des difficultés d'élocution ou des troubles psychiques. En dehors du milieu professionnel, le mercure est repéré comme un élément toxique, plus particulièrement néphrotoxique, c'est-à-dire agissant sur les reins, ainsi que

neurologique, c'est-à-dire agissant sur le système nerveux. Cette toxicité est renforcée par un phénomène de concentration qu'on appelle la bioaccumulation ou bioamplification. La bioaccumulation est le processus d'assimilation et de concentration des métaux lourds dans l'organisme. Le processus se déroule en deux temps : la bioaccumulation commence par l'individu (le mercure soluble, très peu éliminé, est assimilé par l'individu, animal ou poisson) et continue par une transmission entre individus (herbivore, piscivore,...), par "empilements" successifs. Les concentrations augmentent au fur et à mesure que l'on progresse dans la chaîne trophique. C'est ce qu'on appelle la bioamplification ou la biomagnification. Ce phénomène de biomagnification représente le principal danger du méthylmercure, car en partant d'un milieu apparemment peu pollué on peut atteindre des concentrations un million de fois supérieures à celle de départ et le milieu devient de ce fait très toxique.

Le mercure (II) est classé comme un acide mou et le traitement de l'intoxication par le mercure fait appel à divers chélateurs soufrés, comme la D-pénicillamine. Le dimercaptopropane sulfonate de sodium (DMPS), plus sélectif au mercure, est considéré comme un médicament de premier choix pour le traitement de l'intoxication mercurielle.

### 2.3. Plomb

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. C'est un métal noir grisâtre, blanchissant lentement en s'oxydant, malléable, de forte densité qui émet des vapeurs dès 600°C. Le mot et le symbole du plomb viennent du latin plumbum.

Le plomb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium. Le Plomb natif est rare, cependant il se trouve associé au gisement de sulfures ; Il est extrait de sa source minérale principale, la galène (PbS) qui en contient 86.6% en poids, mais aussi des minerais associés aux Zn (la sphalérite), à l'argent et le plus abondamment au cuivre [24]. D'autres variétés communes sont la cérusite (PbCO<sub>3</sub>) et l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>) [25].

La forme la plus fréquente dans les milieux naturels est Pb<sup>2+</sup>, ses caractéristiques physico-chimiques le rapprochent des alcalino-terreux (Ca<sup>2+</sup> et Ba<sup>2+</sup>). Parmi les métaux lourds, le plomb a le plus grand rayon ionique (1.75 Å). Il provient essentiellement du carburant, des batteries et de la peinture. A l'état naturel il se trouve dans la galène (PbS). Il peut être également rencontré sous la forme d'anglésite (PbSO<sub>4</sub>) et de cérusite (PbCO<sub>3</sub>). La concentration en Pb dans la croûte terrestre est d'environ 17 mg/kg [26], mais dans les zones urbaines et industrielles, elle se situe à des teneurs comprises entre 100 et 500 mg/kg [27]. Le Pb est généralement considéré comme étant fortement retenu dans les sols et donc peu mobile, en particulier en conditions réductrices [28]. Cet élément peut être associé aux sulfates et aux carbonates mais aussi aux argiles et à la matière organique suivant le pH. Cet élément a beaucoup d'affinités avec le cadmium et le zinc. Lors de l'altération de minéraux primaires, le Pb peut être fixé par des argiles comme la kaolinite [29].

#### 2. 3.1. Effet sur la santé humaine

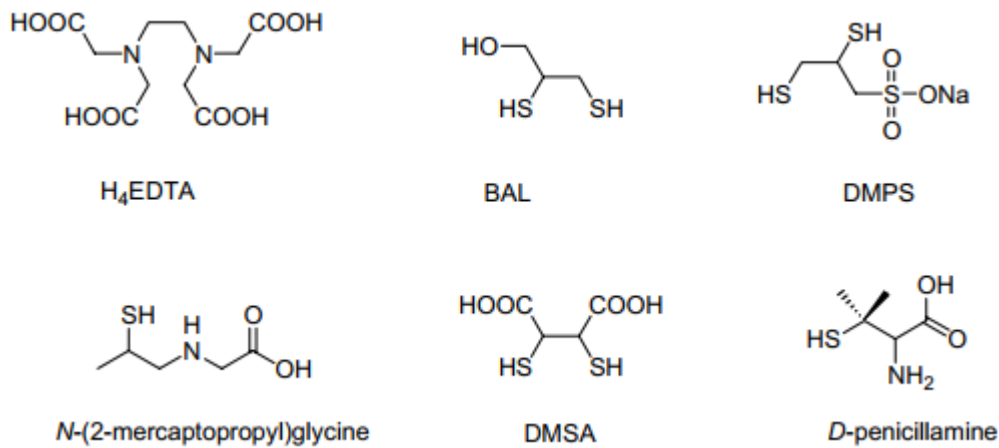
Le plomb peut se retrouver dans l'eau et les sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau et lors de l'usure des peintures au plomb. Ainsi les soudures au plomb utilisées dans la fabrication des boîtes de conserve peuvent également contaminer les aliments [30]. Le plomb ne peut être

détruit, il peut seulement changer de forme. Il n'est pas essentiel pour les organismes et sa présence à des taux élevés est toxique. Le plomb est connu pour entraver la fabrication de l'hémoglobine et modifier la composition du sang. Par inhalation ou ingestion, Il agit sur le système nerveux central et périphérique et provoque le saturnisme qui est une maladie caractérisée par divers troubles du système nerveux central. Les enfants exposés de manière prolongée à de faibles doses de plomb peuvent développer le saturnisme. Chez les adultes, à fortes doses, celui-ci peut induire des troubles de la reproduction, des insuffisances rénales, et des encéphalopathies. Il est aussi toxique pour les autres organismes vivants comme les plantes puisqu'il perturbe la photosynthèse et d'autres mécanismes du métabolisme.

### 2. 3.2. Surcharge en plomb

La toxicité du plomb, amplement décrite dans la littérature [31], est intimement liée aux propriétés électroniques particulières de l'ion  $Pb^{2+}$  et notamment de son caractère acide intermédiaire dans la classification HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) [32,33]. De par ce caractère intermédiaire, le plomb ne présente pas de préférence marquée pour l'une ou l'autre catégorie des atomes donneurs puisqu'il s'accommode bien à un environnement oxygéné, azoté ou soufré, avec une grande adaptabilité de la géométrie de coordination. Ainsi, l'ion  $Pb^{2+}$  peut former de deux à dix liaisons avec les atomes qui l'entourent. Contrairement à d'autres métaux tels que le fer, le cuivre ou le zinc, indispensables au bon fonctionnement du corps humain, le plomb n'intervient dans aucun processus physiologique de notre organisme. En l'absence de rôle biologique, aucun récepteur naturel spécifique du plomb n'a été identifié à ce jour. Les organismes vivants ont toutefois développé des mécanismes de défense contre la contamination par les métaux toxiques qui sont essentiellement passifs et non spécifiques. Ainsi, les végétaux sécrètent des phytochélatines, polypeptides de faible masse moléculaire dont la structure primaire est constituée d'un enchaînement de résidus gamma-glutamate, cystéine et glycine, bien que d'autres amino-acides aient été identifiés à la place de la glycine [34].

Dans le règne animal, la réponse aux surcharges de plomb repose sur la biosynthèse de métallothionéines, polypeptides de faible masse moléculaire ( $\sim 6\ 000\ g.mol^{-1}$ ) constitués d'une soixantaine d'amino-acides, riches en résidus soufrés cystéine qui favorisent l'élimination des métaux toxiques [34,35]. Paradoxalement la pharmacopée ne dispose pas d'antidote spécifique au plomb en dépit d'une riche chimie de coordination de cet élément [36]. Quelques exemples de substances médicamenteuses testées chez l'animal et l'homme dans le but d'éliminer le plomb immobilisé in-vivo sont représentés figure 1 [37]. Il s'agit d'agents chélatants dérivés de l'acide éthylènediaminetétraacétique ( $H_4EDTA$ ) ou d'antidotes qui incorporent des groupements thiol tels que le 2,3-dimercapto-1-propanol (BAL), le 2,3-dimercapto-1-propanesulfonate de sodium (DMPS), la N-(2-mercaptopropyl) glycine, l'acide méso-2,3-dimercaptosuccinique (DMSA) ou la D-pénicillamine.



**Figure 1:** Structure moléculaire de quelques agents complexants du plomb utilisés en médecine

### 3. Comportement des métaux et biodisponibilité

Dans les milieux aqueux, les métaux sont présents sous différentes formes chimiques. Ils peuvent être complexés par différents types de ligands présents dans ces milieux :

- ✓ Les éléments et composés chimiques inorganiques : parmi les ligands possibles on peut citer, par exemple, les anions chlorure, bromure, cyanure, nitrite, carbonate et hydroxyde.
- ✓ Les éléments et composés organiques: composés formant la matière organique dissoute.

Il s'agit dans le premier cas de la complexation inorganique et dans le second cas de la complexation organique. Par analogie, on appelle également complexation avec le ligand biotique la fixation du métal par les organismes. L'interaction entre les organismes vivants et le métal dépend entre autres de la forme sous laquelle ce dernier se trouve dans le milieu. Les phénomènes de complexation faisant intervenir les métaux sont gouvernés par un ensemble de paramètres physico-chimiques. Ceux-ci modifient la spéciation des métaux, c'est-à-dire qu'ils influent sur la répartition des différentes formes chimiques métalliques, mais agissent également sur l'assimilation par les organismes vivants. Parmi ces paramètres, on peut citer le pH, le potentiel d'oxydoréduction et bien sûr la quantité de ligands disponible aussi appelée capacité complexante. C'est ainsi que, dans la plupart des cas, les concentrations métalliques totales sont connues pour être de mauvais indicateurs d'effets sur les organismes du compartiment aquatique [38].

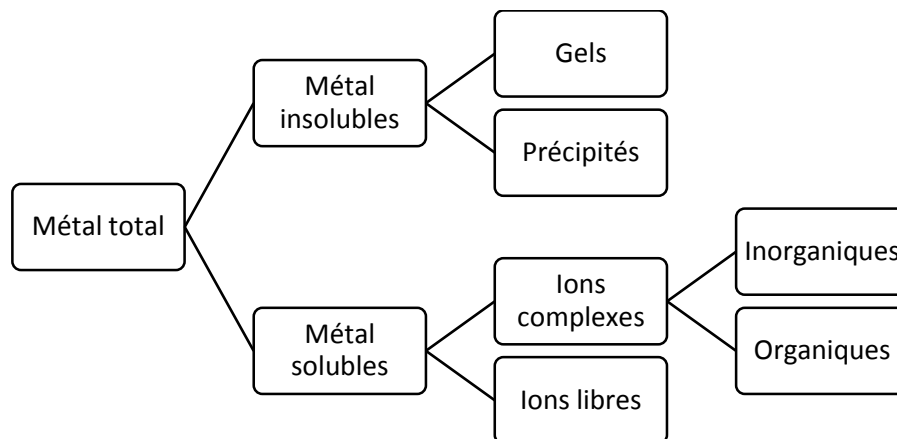
Pour quelques métaux tel que Ag, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, les concentrations en ions métalliques libres ainsi que celles de certains complexes sont, semble-t-il, principalement responsables de la toxicité [39].

L'accumulation des métaux lourds dans les sols, l'eau ou l'air, constitue une menace. Le fait qu'ils puissent remonter la chaîne trophique représente un danger pour les écosystèmes et pour la santé des organismes vivants et peut avoir des conséquences sociales, environnementales et économiques catastrophiques.

Rejetés dans le milieu naturel, soit directement en solution, soit véhiculés en poussières, ces éléments vont participer à des réactions complexes en milieu hétérogène (solide-liquide) ou homogène (liquide-liquide) pour former différentes espèces dissoutes.

Ainsi, à côté des ions libres  $M^{x+}$ , peuvent exister des espèces associées à des anions inorganiques  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ... ou de véritables complexes avec certaines molécules organiques dissoutes, notamment

avec celles présentant un caractère chélatant. Parmi ces dernières, citons les substances humiques [40] dont les interactions avec les métaux sont bien connues. Suivant leur solubilité, ces espèces peuvent, soit demeurer sous forme dissoute, soit précipiter pour se joindre aux sédiments. La représentation de ces phénomènes est schématisée sur la figure 2.



**Figure 2:** Spéciation des ions métalliques dans le milieu naturel

Les trop fortes teneurs en métaux lourds diminuent la densité, la biodiversité et l'activité de la microflore et de la microfaune du sol [41]. Toutefois, la perte de biodiversité de la microflore et de la microfaune est discutable. En effet, nous verrons que des écotypes végétaux se développent spécifiquement sur des sites métallifères.

En résumé, certains métaux sont donc indispensables aux organismes vivants alors que d'autres, en revanche, ne sont pas essentiels. La toxicité, même à de très faibles concentrations, de certains de ces métaux non essentiels tels que le cadmium, le plomb, le mercure et l'arsenic est reconnue, alors que les métaux essentiels peuvent également devenir dangereux à de fortes concentrations comme le zinc, cuivre et fer. On soupçonne que les métaux non essentiels interviennent dans les voies métaboliques d'éléments essentiels de structure chimique apparentée, nuisant ainsi aux fonctions de ces éléments. Inversement, les métaux essentiels peuvent modifier les effets nocifs des éléments toxiques. La biodisponibilité représente la capacité d'un élément trace métallique à passer d'un compartiment du sol quel qu'il soit vers une bactérie, un animal ou un végétal vivant dans ce dernier.

La toxicité d'un métal dépend de sa spéciation (forme chimique) et des facteurs environnementaux. Dans le sol, les métaux lourds peuvent exister sous forme d'ion libre ou sous forme liée à des particules de sol. Cependant, un métal n'est toxique pour les organismes vivants que s'il est sous forme libre; il est alors biodisponible. Comme tout élément chargé positivement, les cations métalliques peuvent interagir dans le sol avec toute particule organique ou minérale chargée négativement. De l'équilibre entre les formes libres et fixées de l'ion va dépendre sa biodisponibilité, directement liée à sa toxicité. Enfin, la biodisponibilité (Fig 3) des métaux lourds varie en fonction de plusieurs facteurs du sol. Parmi lesquels, la capacité d'échange de cation (CEC), le pH, le potentiel redox (Eh), la teneur en phosphate disponible, la teneur en matière organique et les activités biologiques.

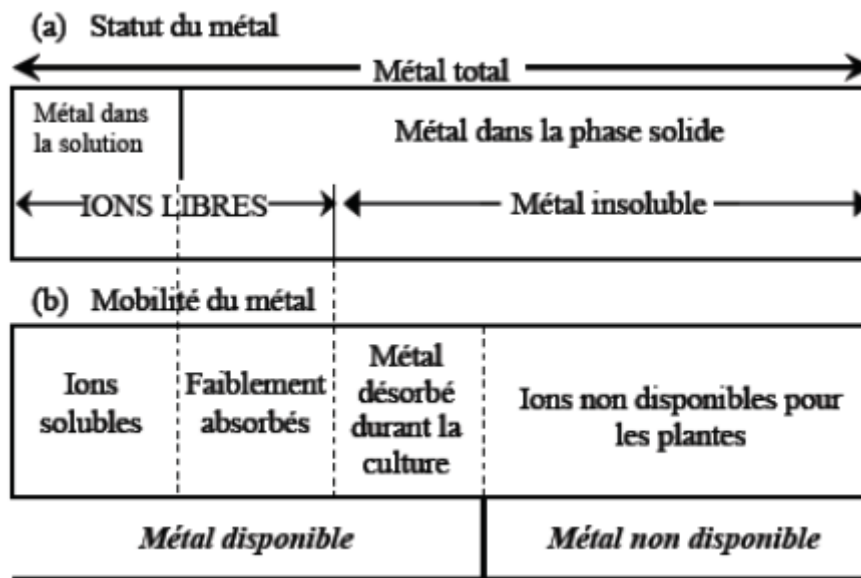


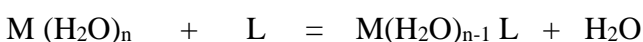
Figure 3: Mobilité des métaux dans le sol [42].

## II. Phénomène de complexation des métaux

On oppose généralement un ion complexe à un ion simple, une réaction de formation de complexe correspondra donc à un processus au cours, duquel un ion simple est transformé en ion complexe.

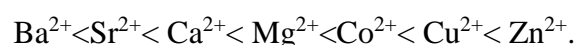
Il n'existe réellement d'ions libres qu'en phase gazeuse à haute température. Dans les solutions de sels métalliques, les ions sont toujours solvatés, les molécules de solvant pouvant être toutefois plus ou moins solidement liées à l'ion central. La gaine de solvant constitue une partie très importante de l'ion métallique en solution et il convient de noter que l'énergie de solvation de nombreux cations est de l'ordre de plusieurs centaines de kilocalories.

La formation d'un complexe correspond donc au remplacement d'une ou de plusieurs molécules de solvant par d'autres groupes d'atomes, et la complexation d'un ion métallique en solution aqueuse s'exprime par l'équation suivante :



L pouvant être une molécule ou un ion chargé. D'autres groupes L peuvent remplacer progressivement les groupes aqua restants, jusqu'à la formation du complexe ML [43]. D'une importance considérable dans un grand nombre de phénomènes biologiques, les réactions de complexation sont largement utilisées en chimie pour titrer certaines solutions, extraire les constituants d'un mélange, modifier ou masquer les propriétés physiques ou chimiques d'un corps [44].

Depuis longtemps les chimistes de coordination sont conscients de certaines tendances concernant la stabilité des complexes. L'une des corrélations les plus anciennes est la série de stabilité d'Irving Williams [45] pour un ligand donné, la stabilité des complexes avec les ions métalliques dispositifs suit l'ordre ;



Cet ordre vient en partie de la diminution de la faille le long de la série et en partie des effets de champ des ligands. D'autre part certains ligands forment leurs complexes les plus stables avec des ions métalliques comme  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ , et  $Pt^{2+}$  mais d'autres ligands semblent préférer des ions comme  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ , et  $Co^{3+}$ . Sur cette

base, les ligands et les ions métalliques ont été classés [46] en deux types A et B [47]. Selon leurs liaisons préférentielles :

- ✦ Les ions métalliques de classe A comprennent ceux des alcalins, des alcalino-terreux et des métaux les plus légers dans leurs degrés d'oxydation élevé comme  $Ti^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  et l'ion hydrogène  $H^+$ .
- ✦ Les ions métalliques de la classe B comprennent ceux des métaux de transition lourds et ceux des degrés d'oxydations les plus bas comme  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ .

Les propriétés physico-chimiques des ligands et des métaux de transition sont démultipliées lorsqu'on associe ces deux entités au sein de complexes. Les possibilités sont tellement vastes que cette chimie se développe depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle.

### 1. Définition et historique des complexes organométalliques

Les composés organométalliques peuvent être définis comme des composés dans lesquels il existe au moins une liaison métal-carbone. Plus généralement, la chimie organométallique concerne les transformations des composés organiques par des métaux [48].

On utilise également souvent comme définition un peu plus restrictive le fait qu'un complexe soit l'association entre un acide et une base de Lewis. Dans ce paragraphe, on se restreint à l'association d'un ion métallique avec ses ligands.

L'énergie d'association est en général de l'ordre de  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , c'est entre la liaison hydrogène qui est de  $10 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et la liaison covalente qui est de l'ordre de  $500 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Historiquement, le premier composé répondant à cette définition est un complexe du platine appelé sel de Zeise obtenu par le pharmacien danois William C. Zeise en 1827 [49]. Ce sel est préparé en faisant barboter de l'éthylène dans une solution de tétrachloroplatinate de potassium, selon l'équation suivante :



L'étude du sel de Zeise (voir réaction ci-dessus) a indiqué une structure où l'éthylène est lié par sa double liaison avec le platine [50,51] :

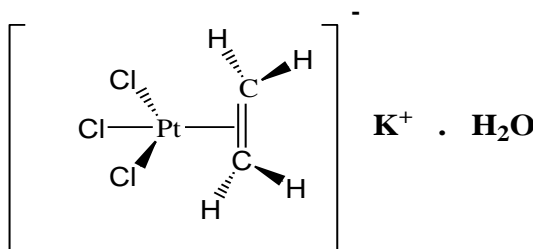


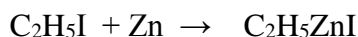
Figure 4: Sel de Zeise

Il faut prendre en considération que ceci a eu lieu dans la même époque que la première synthèse de l'urée réalisée en 1828 par Wohler et à environ 40 ans avant la proposition du tableau périodique par Mendeleïev.

La deuxième contribution notable à la chimie organométallique était celle d'Edward Frankland en 1848 [52]. Il a montré que la liaison platine-éthylène dans le sel de Zeise est définie comme une liaison d, dans laquelle le platine est lié à l'éthylène par sa double liaison.



Le travail d'Edward Frankland marquait la synthèse du premier composé ayant une liaison sigma ( $\sigma$ ) entre le métal et le carbone. C'était le premier composé organométallique utilisé en synthèse organique. On décrivait à l'époque la réaction de synthèse de l'organozincique sous la forme :

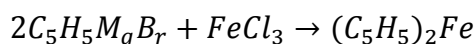


Edward Frankland synthétisa d'autres complexes métal-alkyle très sensibles à l'air, tels que le  $\text{HgMe}_2$  (diméthyles de mercure) en 1852 et le  $\text{SnEt}_4$  (tétra-éthyles de l'étain) en 1860.

La chimie des organométalliques est restée pour une grande période, un champ d'investigation limité, à cause de l'instabilité des composés contenant des liaisons métal carbone synthétisés par les premiers chimistes. Malgré cet obstacle d'instabilité des organométalliques, les recherches ont continué grâce à plusieurs savants comme Werner, Victor Grignard, Sabatier, qui ont préparé des composés organométalliques, mais la grande évolution de la chimie organométallique se produisit au troisième quart du XXème siècle à la suite de la découverte du ferrocène.

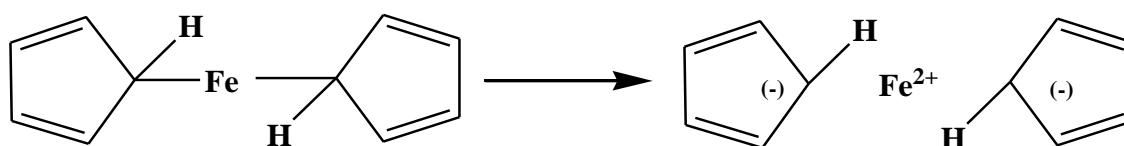
### ➤ Découverte du ferrocène

La chimie des métaux de transition était maîtrisée par les chimistes allemands avant la deuxième guerre mondiale. Cette discipline a été transférée aux Anglais et aux Américains après la deuxième guerre mondiale. En 1951, Kealy et Pauson ont publié pour la première fois dans un article célèbre [5] du journal " Nature", la synthèse de bis (cyclopentadiényl) fer ou ferrocène (**1**). T.J. Kealy et P.L. Pauson ont essayé de préparer le dihydrofulvalène par oxydation d'un réactif de Grignard de cyclopentadiényle suivant l'équation :



Le composé obtenu à partir de cette réaction était un produit orange et thermiquement très stable.

La structure proposée par Pauson pour ce composé a une forme de résonance dans laquelle le fer est lié au cyclopentadiényle par une liaison sigma avec une formule ionique canonique comme le montre le schéma suivant :



**Figure 5:** Structure de résonance de  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$  proposée par Kealy et Pauson en 1951

Miler et Tebbth ont préparé indépendamment un composé identique avec la même formulation traditionnelle, apparue plus tard dans le journal de la société de chimie [9]. Le chemin réactionnel de préparation proposé par Miler et Tebbth est différent de celui de Pauson. Il se base sur la réaction thermique directe de cyclopentadiène avec le fer métallique.

### ➤ Correction de la structure du ferrocène

Ce sont le chimiste Anglais Geoffrey Wilkinson et le physicien Allemand Ernst Fischer, qui ont joué un rôle essentiel dans la correction de la structure proposée par Pauson, et la découverte de la nature exacte de la liaison fer carbone dans le bis (cyclopentadiényl) fer, appelé ferrocène.



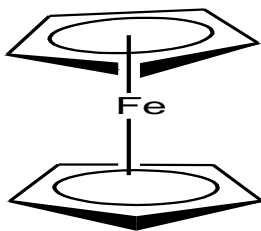
La structure correcte du ferrocène et de son aromaticité a été éditée rapidement sous forme de communication dans le journal de la société américaine de chimie [10]. En 1952 E. O. Fischer a commencé indépendamment l'étude de la structure du ferrocène dans son laboratoire chez la Technische Hochschule à Munich. Ses conclusions étaient basées sur les données de la cristallographie de rayons X, à partir desquelles il a conclu que la molécule doit être constituée d'un atome de fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) situé entre les deux cyclopentadiényles comme ligands.

Fischer et ses collaborateurs ont immédiatement synthétisé le cation de ferrocénium, et ont commencé à explorer des molécules similaires, telles que le cobaltocène [11]. Les structures proposées par Wilkinson et ses collaborateurs étaient vraiment révolutionnaires. Les chimistes de l'époque ont été choqués. Voici un rapport récent rédigé par J. D. Dunitz [13], un des plus grands spécialistes de la chimie structurale : un soir, j'ai ouvert par hasard la copie de la bibliothèque de JACS [à Cambridge, en Angleterre] et j'ai trouvé la proposition de R. B. Woodward "que la molécule se compose de deux cycles parallèles de cyclopentadiényle avec l'atome de fer serré entre eux". J'étais sceptique ; ceci n'avait jamais été vu. A ma sortie de la bibliothèque, j'ai rencontré L.E. Orgel, et il m'a demandé si j'avais vu cette proposition étonnante, il était aussi sceptique. Quand nous avons constaté qu'il était relativement facile de préparer le composé en forme cristalline, j'ai décidé de déterminer sa structure en cristal et ainsi démontrer l'inexactitude de la structure moléculaire proposée.

Après quelques semaines, il nous est devenu clair que la proposition de Woodward était correcte et qu'il n'y avait aucun doute sur cette structure".

L. E. Orgel a commencé la description des orbitales moléculaires de cette nouvelle structure qui a été déjà déterminée par Dunitz [13]. Le titre de sa publication contenait la description sandwichée [14].

Ainsi, la découverte de la structure sandwich du ferrocène, a constitué le point de départ de l'expansion rapide et spectaculaire de la chimie organométallique et ouvert un nouveau champ entier dans la chimie organométallique, qui a mené à la récompense du prix Nobel à Wilkinson et à Fischer.



**Figure 6:** Structure sandwich du ferrocène

## 2. Généralités sur les organométalliques

### 2.1. Complexes

Un complexe est un édifice poly-atomique constitué d'un cation métallique ou moins fréquemment d'un atome métallique, central entouré d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires.

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit.



avec

M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou un nombre impairs d'électrons au métal).

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impairs d'électrons au métal).

Z : charge de complexe (si elle n'est pas nulle).

l : nombre de ligands type L coordonnés.

x : nombre de ligands type X coordonnés.

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement.

La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée. Mais pour un très grand nombre d'entre eux les règles suivantes suffisent.

Nous représentons la nomenclature selon les règles de l'IUPAC [16].

Pour écrire le nom d'un complexe, on nomme d'abord les ligands, indépendamment de leur charge, noter la différence par rapport à la formule, par ordre alphabétique, on ne tient pas compte du préfixe numérique pour les classer, et on met une terminaison « o » pour les anions à la fin de leurs noms, les molécules et les cations ne changent pas mais on peut citer quatre exceptions : H<sub>2</sub>O : aqua ; NH<sub>3</sub> : amine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle. Puis on met le nom du métal suivi de son nombre d'oxydation si celui-ci est différent de 0, le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel, pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison « ate » au nom du métal.

Les ligands pontants sont indiqués par le symbole  $\mu$ .

On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe :

Tableau 2: Préfixes des complexes.

Nombre de ligand	Préfixe	Préfixe (ligand composé)
1	Mono	/
2	Di	Bis
3	Tri	Tris
4	Tétra	Tétrakis
5	Penta	/
6	Hexa	Hexakis

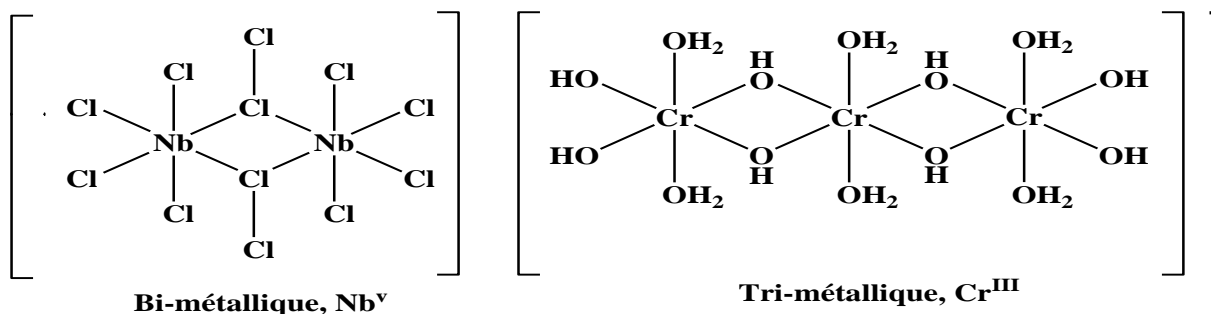
Nous citons quelques complexes comme exemple.

- [CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl : chlorure de tétraamminedichlorocobalt(III)
- Na[PtBrClI(H<sub>2</sub>O)] : aquabromochloriodoplatinate(II) de sodium
- [CuBr<sub>2</sub> {O=C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] : dibromobis(urée)cuivre(II)
- [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> : chlorure d'hexaaquachrome(III)

### 2.1.1. Types de complexes [53]

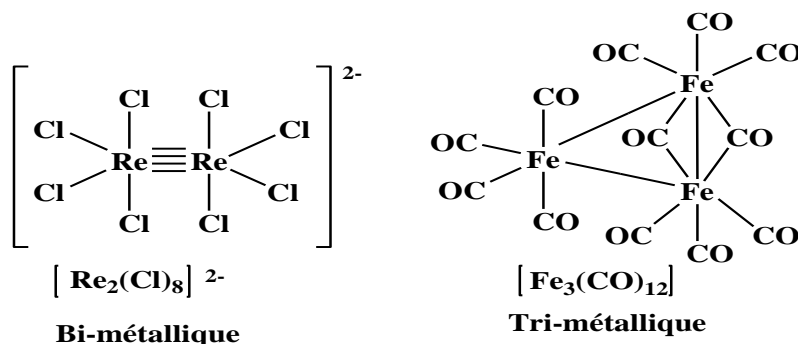
La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont

des complexes monométalliques, on dit aussi mononucléaires. Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire).



**Figure 7:** Exemple des complexes polyatomiques : Bimétallique comme Nb<sup>v</sup> et trimétallique Cr<sup>III</sup>

Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance est faible, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé agrégat (cluster en anglais):



**Figure 8:** Exemple des clusters

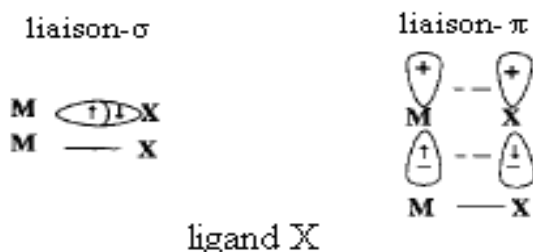
## 2.2. Ligands

### 2.2.1. Types des ligands

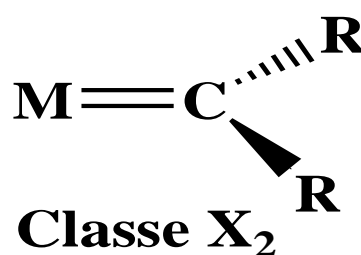
On peut classer les ligands en trois types, selon le caractère des liaisons formées entre les atomes donneurs des ligands et le centre métallique [54].

#### a. Ligands de type X

Ils apportent un électron au métal et exige un autre pour former une liaison covalente. C'est pour cela qu'ils modifient le nombre de valence du métal d'une unité. Il existe des ligands X monofonctionnels tels que l'hydrogène et les halogènes. Si les ligands établissent deux liaisons M–X ils sont des "ligands X<sub>2</sub>", comme par exemple les carbènes.



**Figure 9:** Relation entre le ligand X et le métal



**Figure 10:** Ligand de type X

## b. Ligands de type L

Ce sont des ligands à nombre pair d'électrons qui apportent deux électrons à la fois à l'orbital vide du métal.

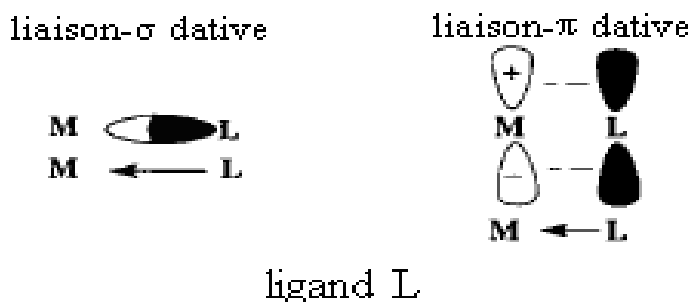


Figure 11: Relation entre le ligand L et le métal

## c. Ligands de type Z

Ce sont des acides de Lewis qui acceptent la donation d'une paire de l'électron du métal (voir figure 11). Ils modifient le nombre de valence de deux unités. Par exemples : BH, BR<sub>3</sub>, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, AlMe<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>.

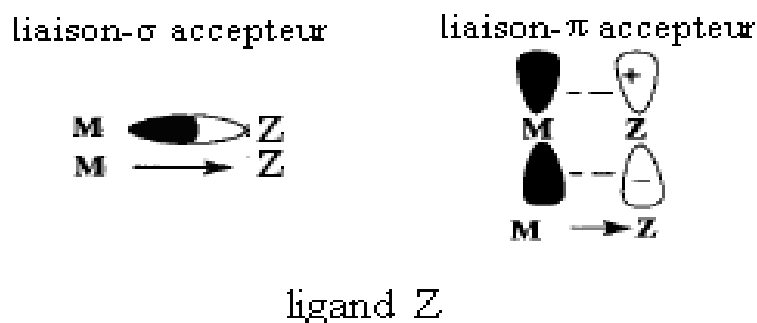


Figure 12: Relation entre le ligand Z et le métal

### 2.2.2. Classification des ligands

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes tels que : le nombre d'électrons fournis au métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique.

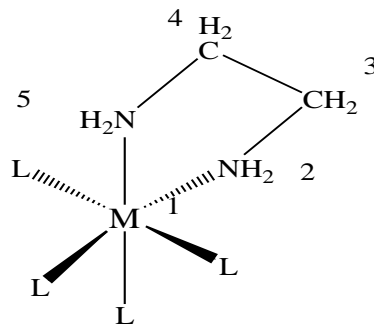
Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique, exemple : l'ammoniac NH<sub>3</sub>, et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique.

Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories :

- ✓ Les ligands bidentés en formant deux liaisons avec le centre métallique.
- ✓ Les ligands tridentés en formant trois liaisons avec le centre métallique.
- ✓ Les ligands tétradentés en formant quatre liaisons avec le centre métallique.
- ✓ Les ligands pentadentés en formant cinq liaisons avec le centre métallique.
- ✓ Les ligands hexadentés en formant six liaisons avec le centre métallique.
- ✓ Les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs [46].

### 2.2.3. Ligands chélatants

Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Dans l'exemple ci-dessous, le ligand forme un anneau chélatant à cinq membres.

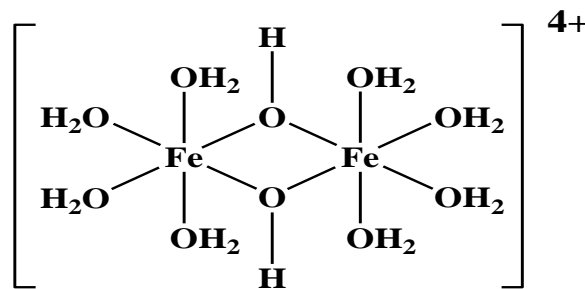


**Figure 13:** Complexe d'un ligand chélate

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands correspondants unidentés [55].

#### 2.2.4. Ligands pontants

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Dans le di- $\mu$  hydroxobis (tétraaquofer (III)), aussi appelé octoaquo-di- $\mu$ -hydroxo-difer(III), exemple ci-dessous, deux ligands hydroxyles font le pont entre deux cations métalliques. Au niveau de la nomenclature, la convention adoptée veut qu'un tel ligand soit précédé de la lettre ( $\mu$ ).



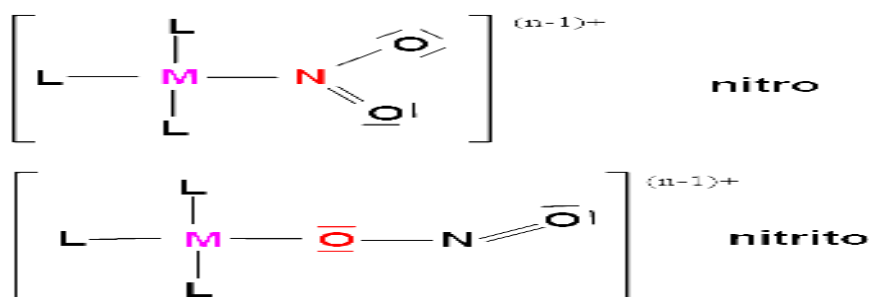
**Figure 14:** Complexe avec un ligand ponté (OH)

Les ligands pontants les plus courants sont :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_2^-$ .

#### 2.2.5. Ligands ambidentés

Un ligand ambidenté a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est-à-dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères de structure, citons comme exemple les ligands suivants.

$\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  (diméthylsulfoxyde = DMSO),  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  (diméthylformamide= DMF), Ces ligands prennent un nom différent suivant l'atome par lequel ils sont liés.

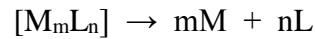


**Figure 15:** Complexe avec ligand ambidenté

Aussi il y a des ligands qui peuvent se lier au métal par un atome d'oxygène ou par l'atome d'azote. Ce ligand se nomme « nitro » s'il est lié par l'atome d'azote et « nitrito » s'il est lié par un atome d'oxygène.

### 2. 3. Constante de stabilité des complexes

Soit un complexe  $[M_mL_n]$  entre des ions métalliques M et des ligands L (les charges sont volontairement omises afin de ne pas préjuger de la charge finale du complexe) en solution aqueuse, il est dissocié selon l'équation globale:



A laquelle correspond la constante de dissociation  $K_d$

$$K_d = \frac{[M_m][L_n]}{[M_mL_n]}$$

Plus la constante de dissociation est grande, plus le complexe est dissocié, donc moins il est stable.

On préfère en fait utiliser la constante de stabilité K, généralement notée  $K_{M_mL_n}$  inverse de la précédente

:

$$K_{M_mL_n} = \frac{1}{K_d} = \frac{[M_m + L_n]}{[M_m + L_n][L_n]}$$

Plus la constante de stabilité est grande, plus le complexe est stable. Dans les calculs, on est amené à utiliser les logarithmes décimaux de ces constantes de stabilité et ce sont ces valeurs logarithmiques qui sont couramment données dans les tables.

Remarquant que l'on a :

$$\text{Log } K_{M_mL_n} = \text{Log } \frac{1}{K_d} = pK_d$$

Il convient d'attirer l'attention sur le fait qu'il ne s'agit pas de constantes thermodynamiques puisque les équations sont établies en fonction des concentrations, les valeurs de K, varient donc légèrement avec la force ionique de la solution. Elles sont généralement données pour une force ionique  $I = 0, 1$  et, en toute rigueur, il faudrait les corriger pour des forces ioniques différentes.

Dans la plus part des cas, la correction peut être légitimement négligée dans les calculs analytiques.

Dans la grande majorité des cas rencontrés en analyse, les complexes sont mononucléaires, c'est-à-dire que  $m = 1$ . Par contre, ne peut être différent de l'unité, ce qui nous conduit à distinguer les deux types de complexes mononucléaires :  $[ML]$  et  $[ML_n]$ [56].

### 3. Etude thermodynamique du phénomène de reconnaissance électrochimique

Dans le cas particulier de la reconnaissance électrochimique, le phénomène de complexation n'est pas seulement défini par un simple équilibre entre un état libre et un état complexé du récepteur, mais par une série d'équilibres mettant en jeu plusieurs processus [57]. En effet, l'unité signalétique des récepteurs rédox-actifs peut intervenir au niveau de la complexation de l'espèce cationique en favorisant ou défavorisant la complexation du cation selon l'état rédox (oxydé ou réduit) du récepteur. Le mécanisme global mis en jeu peut être décrit à l'aide du schéma carré [58] représenté dans la Figure 16.

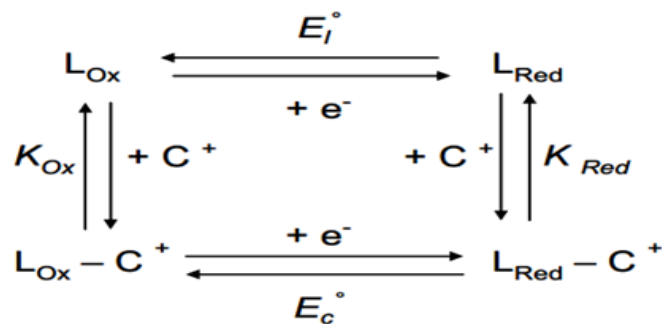


Figure 16: Schéma carré résumant les équilibres mis en jeu au cours de la complexation d'un cation par récepteur rédox-actif [59]

$E_l^\circ$  et  $E_c^\circ$  représentent respectivement les potentiels standards d'oxydation du récepteur libre et du récepteur complexé.  $K_{Ox}$  est la constante d'association entre le récepteur sous sa forme oxydée et le cation et  $K_{Red}$  est la constante d'association entre le récepteur sous sa forme réduite et le cation. L'analyse thermodynamique de ce schéma carré conduit à la relation suivante :

$$\Delta E = E_c^\circ - E_l^\circ = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{K_{red}}{K_{ox}} \right)$$

$$\text{Avec } K_{red} = \frac{[L_{red-C^+}]}{[L_{red}][C^+]} \quad \text{et} \quad K_{ox} = \frac{[L_{ox-C^+}]}{[L_{ox}][C^+]}$$

Cette relation est générale (ligand oxydable ou réductible, complexation d'anion ou de cation) et permet, par la mesure de  $\Delta E$ , de déterminer la balance des forces de complexation entre l'analyte et les formes oxydées et réduites du récepteur. Il apparaît ainsi que si les valeurs de  $K_{Ox}$  et  $K_{Red}$  sont proches,  $\Delta E$  est faible (même pour des valeurs de  $K_{Ox}$  et  $K_{Red}$  élevées) et aucun phénomène de reconnaissance électrochimique n'est observable.  $\Delta E$  devient important lorsque les valeurs de  $K_{Red}$  et  $K_{Ox}$  sont très différentes. Pour que cette condition soit vérifiée, il est nécessaire que l'introduction d'une charge positive (par oxydation) ou d'une charge négative (par réduction) sur le récepteur entraîne une dissymétrie dans la balance des interactions. Ceci nécessite que le site de complexation soit dans un environnement suffisamment proche du centre rédox pour traduire cette interaction électrostatique. Il apparaît donc qu'il n'existe pas de bijection entre les propriétés de complexation d'un récepteur rédox-actif et ses propriétés de reconnaissance électrochimique : une complexation forte n'est pas une condition suffisante pour une reconnaissance électrochimique efficace. C'est le premier obstacle qui est rencontré dans la conception de récepteurs rédox-actifs.

### 3.1. Principe de la reconnaissance moléculaire ou ionique

La reconnaissance moléculaire ou ionique peut être définie comme étant le processus d'interaction sélective, au niveau moléculaire, entre un substrat (molécule ou ion invité) et un récepteur, le fragment moléculaire hôte (Fig.17). Dans le cas d'une espèce cible chargée, on parle de reconnaissance ionique, alors que la reconnaissance moléculaire fait intervenir un analyte neutre. Le processus d'interaction substrat-récepteur doit être rapide, réversible et peu endergonique. Les interactions mises en jeu à l'échelle moléculaire peuvent être:

- des forces d'interaction électrostatique ;
- des forces d'interaction hydrophobe ;

- des liaisons de coordination ;
- des liaisons hydrogène ;
- des transferts de charge ;



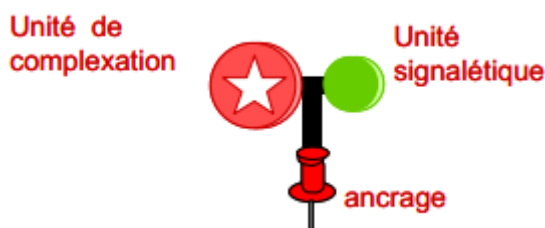
**Figure 17:** Principe de la reconnaissance moléculaire ou ionique.

Il est possible de mettre à profit les propriétés de reconnaissance moléculaire ou ionique pour réaliser la détection d'espèces cibles. Toutefois, le phénomène de reconnaissance moléculaire ou ionique n'est pas suffisant pour réaliser la détection de l'espèce cible. Il faut en effet doter le système d'une unité signalétique permettant de mettre en évidence l'interaction entre le récepteur et le substrat (fig.18)



**Figure 18:** Récepteur bi-fonctionnel pour la reconnaissance moléculaire.

Le récepteur "actif" est donc constitué d'un site de complexation, dont les caractéristiques structurales et physico-chimiques doivent permettre de complexer sélectivement le substrat, ainsi que d'une unité signalétique qui permettra de mettre en évidence, grâce à l'apparition d'un "signal" spécifique, la formation du complexe analyte récepteur. Ce signal spécifique est lié à la modification mesurable d'une des propriétés physico-chimiques (luminescence, électroactivité, ...) du récepteur [57,60] et sera de préférence de nature optique ou électrique. De plus, si l'ampleur de la modification est corrélée à la concentration en espèce cible, il est alors possible de réaliser son dosage. Un des buts affichés de la reconnaissance de cations métalliques est l'élaboration de capteurs chimiques. Cet objectif implique donc la synthèse de récepteurs "actifs" adaptés à la complexation sélective des cations cibles visés, ainsi que leur immobilisation sur un support solide pour réaliser des couches sensibles.



**Figure 19:** Récepteur immobilisé sur surface

#### 4. Méthodes d'analyse des métaux lourds



Les métaux lourds peuvent se présenter sous diverses formes physiques (dissoutes, particulières) et chimiques. Afin d'évaluer la biodisponibilité du métal, il est nécessaire de connaître sa spéciation c'est-à-dire sa distribution vis-à-vis de ses différentes formes physico-chimiques.

La contamination de l'environnement par des traces de métaux toxiques est actuellement un problème majeur. Elle en résulte une demande croissante en moyens d'analyse de polluants métalliques, en particulier dans les milieux naturels, car il est nécessaire de pouvoir identifier les polluants chimiques présents dans l'environnement et de les quantifier au niveau de traces et d'ultra-traces à l'aide de méthodes d'analyses fiables, sensibles et reproductibles et si possible peu coûteuses.

Plusieurs techniques analytiques sont disponibles actuellement pour le contrôle des éléments métalliques à l'état de traces. La chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS). Les spectrométries d'absorption atomique (SAA), d'émission atomique (SEA) et d'émission plasma (ICP) sont en particulier deux méthodes très utilisées dans ce domaine. La spectroscopie d'adsorption atomique qui a permis d'atteindre des seuils de détection très bas, est la spectroscopie d'adsorption atomique (SAA) [61,62]. Plusieurs travaux de spéciation ou de détermination des métaux lourds ont été réalisés, en utilisant la spectrométrie d'adsorption atomique en phase vapeur à froid (CVAAS) [63,64].

Une autre méthode intéressante, la fluorescence X, est devenue très exploitée en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon.

Cependant l'appareillage utilisé pour ces différentes techniques est donc en général très lourd et coûteux [65]. Ces techniques ne remplissent pas toujours certaines conditions comme la multiplicité des dosages, la simplicité du mode opératoire, la précision, la sensibilité et la rapidité d'exécution. En outre, l'analyse au laboratoire est souvent coûteuse et nécessite beaucoup de temps : prélèvement, transport et stockage des échantillons à analyser, coût du prétraitement et de l'équipement, personnel qualifié, etc...

Pour affronter les nouveaux défis liés aux problèmes analytiques, il y a un grand besoin d'effectuer plusieurs analyses simultanément et rapidement dans les mêmes échantillons, par une méthode analytique performante avec une haute sensibilité et une haute sélectivité. Les techniques électrochimiques offrent l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en œuvre [66,67]. Dans ce contexte, les méthodes électrochimiques présentent beaucoup d'avantages comparativement aux méthodes spectroscopiques, l'équipement étant moins coûteux et les mesures pouvant être réalisées directement sur site [67].

Les méthodes électrochimiques sont les plus favorables techniques pour la détermination des métaux lourds, y compris le mercure (II) et le cuivre (II), à cause de son coût bas, haute sensibilité, et leurs opérations faciles.

Dans les travaux antérieurs la détermination des ions métalliques était principalement portée à des électrodes à base de mercure [68,69]. Beaucoup de chercheurs [61,70] ont détecté des métaux en trace à la surface d'électrode de mercure, basé sur la complexation de ces ions avec le diacetyldioxime dans la solution. Des résultats prometteurs ont été obtenus par cette électrode ; mais l'addition de diacetyldioxime pollue les échantillons.

Baldwin est le premier qui a utilisé le diacetyldioxime [71] comme un modificateur d'électrode à pâte de carbone pour la détermination de Ni(II) et Cu (I). L'insertion directe de l'agent modificateur est la stratégie la plus utilisée pour modifier les électrodes à pâte de carbone. La pâte de carbone représente une des matières les plus commodes pour la préparation d'électrodes modifiées.

M.F. Mousavi et al. [72] ont modifié l'électrode à pâte de carbone par le 1,4-bis(prop-2-ényloxy)-9,10-anthraquinone afin de détecter le plomb en utilisant la voltamétrie par redissolution anodique à onde carrée (DPASV). D'autres travaux sur la détermination du même métal ont été réalisés en modifiant l'électrode à pâte de carbone [73,74].

### **III. Généralités sur les argiles et les phosphates naturels**

#### **1. Argiles**

##### **1.1. Définition de l'argile**

L'argile désigne tout matériau naturel composé de grains fins, qui passe à l'état plastique en présence de teneurs en eau appropriées et durcit par séchage ou par chauffage [75], la plasticité étant l'aptitude du matériau à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage. Les applications scientifiques et technologiques des argiles sont très nombreuses et dépendent pour la plupart non seulement de la structure et des propriétés spécifiques de l'espèce argileuse considérée mais aussi et souvent de sa minéralogie locale c'est-à-dire des minéraux ou impuretés qui lui sont associées et susceptibles de modifier certaines de ses propriétés. Or pour un même type d'argile, les impuretés varient d'une région du globe à l'autre, il s'en suit que les traitements que doit subir le matériau argileux pour la même application varieront également.

Ces observations nous ont amené à entreprendre une étude des matériaux argileux camerounais, en vue de leur éventuelle utilisation scientifique ou technologique.

##### **1.2. Utilisation des argiles**

Les argiles sont utilisées par l'homme depuis la nuit des temps [76]. Leur emploi, par exemple pour la fabrication de briques de terre crue, de pisé, de tablettes d'argile ou de récipient a contribué au même titre que l'agriculture au développement des premières civilisations. Aujourd'hui elles sont employées aussi bien comme constituant mineur (Peintures, matières plastiques, cosmétiques, produits pharmaceutiques, adsorbant, catalyseur, etc ..... ) que comme matière première majoritaire, par exemple pour la production de matériaux céramiques de grande diffusion. Alors que la consommation de ces produits tend à se généraliser, leur production reste très peu développée dans certains pays en voie de développement. Un certain nombre de travaux ont déjà été effectués sur des matériaux argileux camerounais à base de kaolinite, d'illite, de palygorskite, de smectite, ou de talc. Ils ont concerné l'étude des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés catalytiques [77,78].

#### **2. Phosphates naturels**

##### **2.1. Introduction**

Le sous-sol marocain recèle une richesse importante en phosphate sédimentaire qui classe le Maroc dans les premiers rangs du marché des phosphates et ses dérivés.

Le phosphate naturel désigne le produit issu de l'exploitation et du traitement métallurgique ultérieur des minerais contenant du phosphore. En plus du minéral principal contenant du phosphore, les gisements de NP contiennent également des minéraux accessoires ou des impuretés de gangue.

Les phosphates naturels sédimentaires sont composés principalement d'apatites. Ces apatites montrent une substitution isomorphe étendue dans le réseau cristallin. Ainsi, elles présentent une grande variation dans leur composition chimique et montrent en conséquence un large éventail de propriétés. Dans les dépôts sédimentaires, les principaux minéraux phosphatés sont des francolites (fluoroapatites microcristallines carbonatées), qui sont en association avec une grande variété de minéraux accessoires et d'impuretés.

Le travail que nous allons présentons dans cette thèse, rentre dans le cadre de la valorisation du phosphate naturel marocain pour le développement d'une nouvelle utilisation en tant que Capteurs/adsorbant pour la dépollution des eaux usées. De ce fait le développement de procédés permettant l'élimination des métaux toxiques ou nuisibles aux écosystèmes, est l'une aussi des priorités de la recherche actuelle.

## 2.2. Utilisation des phosphates naturels

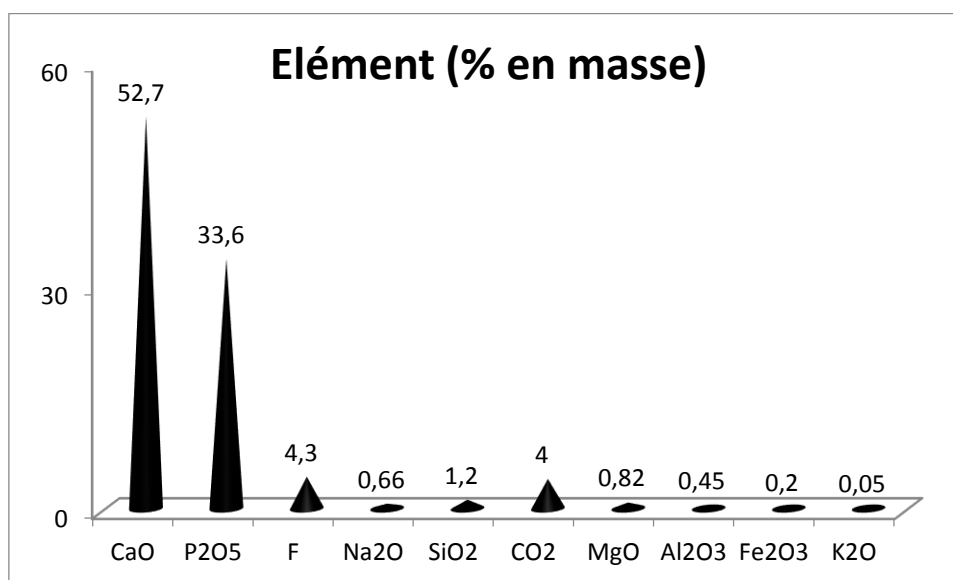
En raison de leur composition chimique extrêmement variable et complexe, les NP sont des sources d'éléments nutritifs autres que le phosphore. Ils sont habituellement appliqués pour compléter le niveau du statut phosphaté du sol, mais leur dissolution fournit également d'autres éléments nutritifs présents dans le Phosphate naturel. Les NP jouent un rôle important en contribuant à améliorer la fertilité du sol et le contrôle de la dégradation du sol, en particulier, pour éviter la surexploitation des éléments nutritifs (épuisement). Les phosphates naturels sont la source commerciale de phosphore utilisée comme matière pour la fabrication des engrais phosphatés et de certains produits chimiques. Ils sont utilisés dans la catalyse hétérogène, ils sont aussi utilisés dans la protection de l'environnement tel que l'élimination des métaux lourds des eaux polluées etc...

## 2.3. Composition et caractérisation du Phosphate Naturel

Les phosphates naturels sédimentaires tiennent leur source des dépôts des excréments d'espèces marines sur fond océanique. Ils sont généralement formés en zone côtière peu profonde. Les gisements exploités dans plusieurs parties du monde, se présentent avec des propriétés chimiques et physiques très contrastées. Les phosphates marocains sont de loin les plus importants aussi bien en quantité qu'en qualité [79].

Les phosphates naturels comportent une variabilité texturale et structurale liées à leurs origines. Le phosphore se trouve combiné sous différentes espèces minéralogiques dont la plus répandue, est la fluoroapatite carbonatée cristallisée dans le système hexagonal.

Cette apatite se trouve plus ou moins substituée et/ou associée à de multiples composés minéraux et organiques qui forment la gangue. La figure 20 donne la composition minéralogique du phosphate naturel de la région de Khouribga utilisé dans cette étude.



**Figure 20:** Composition minéralogique du phosphate naturel de la Région de Khouribga [79]

## IV. Polymères

### 1. Polymères non conducteurs

Les travaux relatifs à l'utilisation de ces polymères sont moins nombreux que ceux concernant les polymères conducteurs. On peut néanmoins citer plusieurs exemples de films non conducteurs électroniques comme le poly(phénol) [80, 81], le poly(pyrrole) suroxydé [82] ou encore le polyphénylènediamine [83,84]. Leur utilisation se justifie principalement par le fait que les produits obtenus peuvent avoir une incidence sur les propriétés des films conducteurs, notamment sur la conductivité. En effet, la conductivité du polypyrrole, par exemple, est affectée par la présence du peroxyde d'hydrogène pouvant être produit lors de la réaction enzymatique comme l'a démontré Bélanger et son équipe [85]. Ces films permettent donc notamment de réduire les interférences électrochimiques [86].

Ces films sont donc utilisés uniquement pour leurs propriétés physiques (rétention de la biomolécule et perméabilité sélective) [87]. Du fait de leur propriété isolante, l'épaisseur de ces films doit être très faible (10 à 100 nm) ce qui permet de limiter en outre les impératifs dus à la diffusion des substrats et des produits liés à la catalyse enzymatique.

### 2. Polymères conducteurs

L'utilisation de films polymères conducteurs s'explique par leur capacité d'augmenter la sensibilité et la rapidité des électrodes. Ces polymères sont ceux qui ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux, notamment ceux concernant le poly(pyrrole) et ses dérivés [88,89]. On peut néanmoins citer également d'autres types de polymères utilisés ces dernières années comme la poly(aniline) [90,91] et le poly(thiophène) [92,93].

Ces films, qui servent à la rétention de la biomolécule, présentent la capacité de passer de leur état oxydé à leur état réduit et inversement sous l'application d'un potentiel donné. Cette propriété peut permettre notamment le transfert direct des électrons entre le site actif de la biomolécule et le polymère si son potentiel est adapté. Il est possible de s'affranchir de l'utilisation du médiateur dans certains cas. Ainsi le polyneutral red joue le rôle de médiateur pour le glucose oxydase [94].

#### 2.1. Polycaprolactone



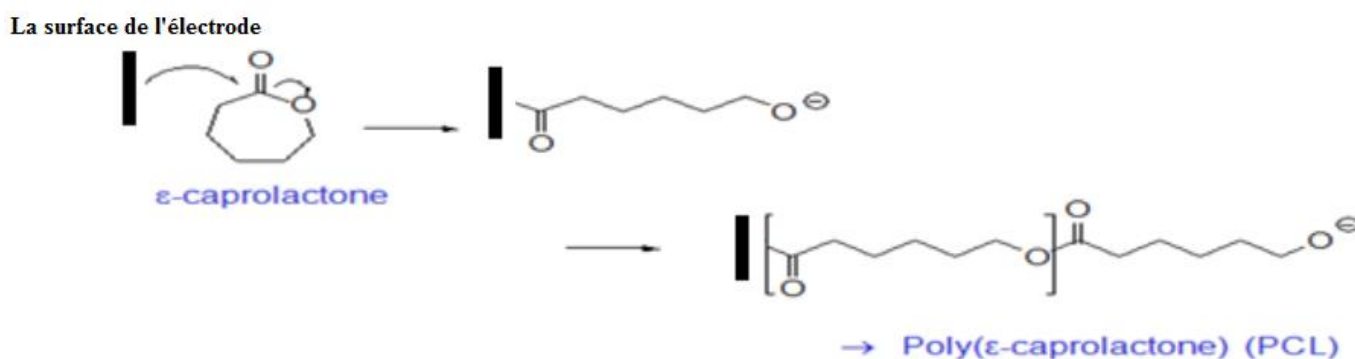
### 2.1.2. Polymérisation par voie électrochimique

La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymère à la surface de l'électrode. Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, platine et de carbone vitreux. Les films de polymère ainsi obtenus par électropolymérisation sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants [97] :

- Relative facilité de mise en œuvre ;
- Obtention de films d'épaisseur et de structure contrôlées et reproductibles ;
- Réactions secondaires minimales.

Cependant l'une des propriétés intéressantes de l' $\epsilon$ -CL est d'avoir un constant diélectrique élevé. C'est un solvant capable de dissoudre un électrolyte. Il va donc servir de monomère et de milieu de polymérisation [98].

Dans ce cadre, des études réalisées montrent que l' $\epsilon$ -CL peut être polymérisé en absence de solvant et en présence de divers matériaux d'anode Al, Hg, Cr, et V et divers anions de sels supports ClO qui ont été testés à température ambiante (20°C) (figure. 22).



**Figure 22:** Mécanisme d'électro polymérisation du monomère de  $\epsilon$ -caprolactone.

Dans ce travail nous avons utilisé les films de polymère de polycaprolactone pour ne laisse passer la pâte en solution, durée de vie et pour améliorer la sensibilité de l'électrode.

### Conclusion

A travers cette étude bibliographique nous avons pu mettre en évidence la variabilité des propriétés physico-chimiques des électrodes modifiées et la complexité des relations entre les propriétés et les performances des adsorbants. Les travaux précédents se sont attachés à modifier spécifiquement la pâte de carbone afin de mieux comprendre leur effet sur la capacité d'adsorption. Ces travaux, parfois contradictoires sont cependant loin de répondre aux multiples questions que pose la grande complexité de l'oxydation sur carbone graphite et en particulier l'interaction oxydation- modification sur la pâte de carbone graphite qui conduit à la fois à une évolution de ses propriétés de catalyseur et d'adsorbant, lors d'oxydations successives. De plus ce type d'interactions en solution plus complexe, contenant plusieurs polluants, ou même des effluents réels n'a quasiment pas été abordé. Afin de compléter ces recherches, nous avons préparé et caractérisé des capteurs électrochimiques à base du carbone graphite, de phosphate naturel et de l'argile pour la détection de

métaux lourds et des molécules organiques. Nous nous sommes attardés à suivre l'évolution des performances de ces capteurs électrochimiques et à les relier à leurs propriétés physico-chimiques.

La contamination de notre environnement par les métaux toxiques est actuellement un problème majeur. Il en résulte une demande croissante en moyens d'analyse de polluants métalliques, présents dans l'environnement à des niveaux de traces. Les techniques analytiques traditionnelles fournissent des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon en métaux. Par contre, elles ne permettent pas de les éliminer. Face à tous ces défis, la quantification et l'élimination des métaux lourds par une méthode électrochimique a connu un développement important au cours de ces dernières années.

L'objectif principal de cette thèse est de développer de nouveaux matériaux à base de carbone revêtue par le polycaprolactone, pour l'analyse, à l'état de traces, des ions de métaux toxiques, plus précisément le plomb, le mercure et le cuivre contenus dans un milieu biologique en vue de les éliminer.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.El Mhammedi, Doctorat National, Université Sultan Moulay Slimane, Beni-mellal (2008)
- [2] Ursula Pietrzak, DC Mcphail «Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria Australia» *Geoderma* 122(2-4), 151-166,2004.
- [3] R. G. Garrett, Natural sources of metals to the environment. *Human & Ecological Risk Assessment*, 6 (2000) 945-63.
- [4] H. Windom, A guide of the interpretation of metal concentration in estuarine sediments. Skidaway Institute of Oceanography, Savannah, Georgia, (1988)
- [5] M. Miquel, Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat., (2001)
- [6] D.H. Nies, Microbial Heavy-Metal Resistance. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51, 730-750 (1999).
- [7] GM Gadd- *FEMS Microbiology Letters*, 1992.
- [8] Evert Nieboer, David HS Richardson. The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by biologically and chemically significant classification of metal ions,(1980) 3-26.
- [9] Wedepohl, H.K., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217-1232.
- [10] JR. Hurlbut et Klein, 1982 ; Mahan, 1987.
- [11] F.J. Millero, 1975. The physical chemistry of estuaries. In: T. Church (Ed.), *Marine Chemistry in the Coastal Environment*. ACS Symposium Series 18. American Chemical Society, pp. 25-55.
- [12] E. Callender, 2003. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67105.
- [13] R.J Garrels et C.L Christ, 1965. *Solutions, Minerals and Equilibria*. Haper and Row, New York.
- [14] Anonyme, 2007. *Britannica Encyclopedia*. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda, Lima, 2800 pp
- [15] Fergusson, 1990 ; Alloway et Ayres, 1997.
- [16] Plumlee et Ziegler, 2003.
- [17] Leckie et Davis, 1975
- [18] HSDB (2002g) - Copper, Hazardous Substances Data Banks National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>
- [19] OMS IPCS (1998) - Environmental Health Criteria n°200: copper. World Health Organisation,International Programme on chemical Safety. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.
- [20] SH. Hopper and SH. Adams. (1958) - Copper poisoning from vending machines. *Public Health Rep*, 73, 910-914.
- [21] HK Chuttani, PS. Gupta, S Gulati, DN Gupta «Acute copper sulfate poisoning» *The American journal of medicine*- 39(5), 849-854, 1964.
- [22] BH. Mahan, 1987. *Química. Curso Universitario*. Fondo Educativo Interamericano S. A
- [23] S. J. Lippard, *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 38: Bioinorganic Chemistry. John Wiley and Sons, New York, (1990).



- [24] JR. Hurlbut, C.S. et Klein, C., 1982. *Manual de Mineralogía de Dana*. Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp.
- [25] J.O. Nriagu, 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279: 404-411
- [26] S.R. Taylor, S.M. McLennan, (1985). *The continental crust its composition and evolution*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 312.
- [27] MEEO (Ministère de l'Environnement et de l'Energie de l'Ontario), (1995). *Qualité des sols*, 8p
- [28] A. Coynel, J. Schäfer, J.E. Hurtrez, J. Dumas, H. Etcheber, G. Blanc, (2004). Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. *Science of the Total Environment*, 330, 233-247.
- [29] CH. Mosser, (1980). « Etude géochimique de quelques éléments traces dans les argiles des altérations et des sédiments », Thèse de Doctorat, Strasbourg, ULP, 222 p.
- [30] J.S. Meyer, *Marine Environ. Res.*, 53 (2002) 423.
- [31] J. J. Chisolm, Current status of lead exposure and poisoning in children. *Southern medical journal*, 69 (1976) 529-31.
- [32] R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533- 9.
- [33] R. G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 734-40.
- [34] M. Vasak et J. H. R. Kaegi, dans *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. R. B. King, Wiley Interscience, Chichester, (1994).
- [35] R. B. Martin, dans *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. R. B. King, Wiley Interscience, Chichester, (1994).
- [36] A. E. Martell et R. D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solutions*. Plenum, New York, (1996).
- [37] O. Andersen, Principles and Recent Developments in Chelation Treatment of Metal Intoxication. *Chem. Rev.*, 99 (1999) 2683-10.
- [38] J. S. Meyer, The utility of the terms "bioavailability" and "bioavailable fraction" for metals. *Marine Environ. Res.*, 53 (2002) 417-23.
- [39] P. G. C. Campbell, Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. *IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems*, 3 (1995) 45-102.
- [40] D. Giannissis, *Etude des interactions des substances humiques avec les cations des métaux lourds*, Thèse, Rennes, 1986.
- [41] Valérie Bert et Annabelle Deram, 1999. *Guide des phytotechnologies : utilisation des plantes dans la dépollution et la réhabilitation des sites contaminés par les métaux lourds*.
- [42] H. Babich and G. Stotzky. Environmental factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms, *Crit. Rev. Microbiol.* 8 (1980) 99-145.
- [43] A. Ringbom, 'Les complexes en chimie analytique', DUNOD, 1967.

- [44] M. Roche, J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy, Dbauer, chimie des solutions. Technique et documentation. La voisier, 1990.
- [45] H. Iving, R.J.P. Williams, J. Chem. Soc. 1953, 3192-3210
- [46] S. Arhaland, J. Chatt, N.R. Davies Quart Rev. Chem. Soc. 1958, 12, 265-267
- [47] R.G. Pearson, J. Am Chem Soc. 1963, 85, 3533-3539
- [48] J. Marck, Advanced Organic Chemistry, Wiley, New York, 4ème édition, (1991).
- [49] W. C. Zeise, Pogg. Ann., (1827), 9, 632.
- [50] J. A. Wenderlch and D. P. Millor, Acta Crystallogr., (1954), 7, 130.
- [51] J. A. J. Jarvis, B. T. K. Kilbourn and P. G. Owston, Acta Crystallogr., (1971), 27b, 366.
- [52] A.W. Parkins, Poller, R.C. An Introduction to Organometallic Chemistry; Oxford University Press, Inc.: New York, NY, (1986); 21, 36, 63, 75, 104.
- [53] J.C. Bünzli, Chimie de coordination, Chimie de coordination-2005/6 Ch.1
- [54] P. R. Mitchell, R. V. Parisch, J. Chem. Ed., 1969, 46, 811
- [55] F. Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg Département de Chimie
- [56] R. Foster, organic charge transfer complexes. 1969.
- [57] P. D. Beer, P. A. Gale, Chen, G. Z., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 1897-910.
- [58] S. R. Miller, D. A. Gustowski, Z. H. Chen, G. Gokel, L. Echegoyen, A. Kaifer, Anal. Chem., 1988, 80, 2021-2024.
- [59] M. A Baldo, C. Bragato, G. A. Mazzocchin, S. Daniele, Electrochim. Acta, 1998, 43, 3413-22.
- [60] P. D. Beer, P. A. Gale et G. Z. Chen, Mechanisms of electrochemical recognition of cations, anions and neutral guest species by redox-active receptor molecules. Coord. Chem. Rev., 185-186 (1999) 3-36.
- [61] Norme française NFT 90-131 septembre 1986.
- [62] J. Issaq. Hallem, W.L. Zielinski, Jr. Anal. Chem., 46 (1974) 1436.
- [63] Y. Madrid, C. Cabera, T. Perez-Corona, C. Camara, Anal. Chem., 67 (1995) 750.
- [64] L.R. Bravo-Sanchez, B. San Vicente de la Riva, J.M. Costa-Fernandez, R. Pereio, A. Sanz-Medel, Talanta, 55(2001)1071.
- [65] F.R. Rouessac, A. Rouessac, Dunod, Paris (2000).
- [66] J. Wang, J. Anal. Chem., 337 (1990) 508-11.
- [67] Z. Galus, Analyst, 119 (1994) 763-6.
- [68] M.L. Tercier, J. Buffe, F. Graziottin, Electroanalysis, 10 (1998) 355-63.
- [69] E. Fischer, C.M.G. Berg, Anal. Chim. Acta, 385 (1999) 273.
- [70] M.A. Saito, J.W. Moffett, Mar. Chem., 75 (2001) 49.
- [71] F. Cordon, S.A. Ramirez, G.J. Gordillo, J. Electroanal. Chem., 534 (2002) 131.
- [72] P. Tuzhi, T. Zhe, W. Guoshun, S. Baoen, Electroanalysis, 6 (1994) 597.
- [73] C. Baird, Environmental Chemistry, W.H. Freeman and company, New York, (1995).
- [74] T.H. Degfa, B.S. Chandravanshi, H. Alemu, Electroanalysis, 11 (1999) 1305.
- [75] J. Schreurs, E. Barendrecht, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 103 (1984) 205.
- [76] L.R. Faulkner, Chem. Engen. News, 29 (1984).

- [77] D. L. CARROLL, T. H. KEMP, T. J. BASTOW, M. E. SMITH. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 28 (2005) 31-43.
- [78] A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and applications*. second edn., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [79] D. A. Skoog, D. M. West and J. F. Holler, *Chimie Analytique*. edn. française, De Boeck-Université, Paris/Bruxelles, 1997
- [80] M. Slansky, *Géologie des phosphates, Mémoire du BRGM* (1980) p.114.
- [81] J. Wang, S. P. Chen, & M. S. Lin, (1989). Use of different electropolymerization conditions for controlling the size-exclusion selectivity at polyaniline, polypyrrole and polyphenol films. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 273(1-2), 231-242.
- [82] Y. Nakabayashi, M. Wakuda, & H. Imai, (1998). Amperometric glucose sensors fabricated by electrochemical polymerization of phenols on carbon paste electrodes containing ferrocene as an electron transfer mediator. *Analytical sciences*, 14(6), 1069-1076.
- [83] Y. Nakabayashi, M. Wakuda, & H. Imai, (1998). Amperometric glucose sensors fabricated by electrochemical polymerization of phenols on carbon paste electrodes containing ferrocene as an electron transfer mediator. *Analytical sciences*, 14(6), 1069-1076..
- [84] J. R. De Corcuera, R. P. Cavalieri, & J. R. Powers, (2005). Improved platinization conditions produce a 60-fold increase in sensitivity of amperometric biosensors using glucose oxidase immobilized in poly-o-phenylenediamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 575(2), 229-241.
- [85] R. Garjonyte, & A. Malinauskas, (1999). Amperometric glucose biosensor based on glucose oxidase immobilized in poly (o-phenylenediamine) layer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 56(1), 85-92.
- [86] D. Bélanger, J. Nadreau & G. Fortier, (1989). Electrochemistry of the polypyrrole glucose oxidase electrode. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacialelectrochemistry*, 274(1-2), 143-155
- [87] A. Guerrieri, G. E. De Benedetto, F. Palmisano, & P. G. Zambonin, (1998). Electrosynthesized non-conducting polymers as permselective membranes in amperometric enzyme electrodes: a glucose biosensor based on a co-crosslinked glucose oxidase/overoxidized polypyrrole bilayer. *Biosensors and Bioelectronics*, 13(1), 103-112.
- [88] G. Fortier, E. Brassard, & D. Belanger, (1990). Optimization of a polypyrrole glucose oxidase biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 5(6), 473-490.
- [89] L. Coche-Guerente, S. Cosnier, C. Innocent, & P. Mailley, (1995). Development of amperometric biosensors based on the immobilization of enzymes in polymer films electrogenerated from a series of amphiphilic pyrrole derivatives. *Analytica Chimica Acta*, 311(1), 23-30.
- [90] Z. Gao, J. Bobacka, & A. Ivaska, (1994). Electrochemical study of bilayer conducting polymers: polypyrrole/polyaniline system. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364(1-2), 127-133..
- [91] C. N. Sayre, & D. M. Collard, (1997). Electrooxidative deposition of polypyrrole and polyaniline on self-assembled monolayer modified electrodes. *Langmuir*, 13(4), 714-722.
- [92] S. Cosnier, (2000). Biosensors based on immobilization of biomolecules by electrogenerated polymer films. *Applied biochemistry and biotechnology*, 89(2-3), 127-138.

- [93] M. Hiller, C. Kranz, J. Huber, P. Bäuerle, & W. Schuhmann, (1996). Amperometric biosensors produced by immobilization of redox enzymes at polythiophene-modified electrode surfaces. *Advanced materials*, 8(3), 219-222.
- [94] M. E. Ghica, & C. Brett (2006). Development of novel glucose and pyruvate biosensors at poly (neutral red) modified carbon film electrodes. Application to natural samples. *Electroanalysis*, 18(8), 748-756.
- [95] H. Guirous, (2011). Synthèse et caractérisation de la polycaprolactone (rapport de doctorat).
- [96] N. R. Kil'deeva, G. A. Vikhoreva, L. S. Gal'braikh, A. V. Mironov, G. A. Bonartseva, P. A. Perminov, & A. N. Romashova, (2006). Preparation of biodegradable porous films for use as wound coverings. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 42(6), 631-635.
- [97] C. Mariame, & M. El Rhazi (2008). Les polymères conducteurs, les technologies de laboratoire.
- [98] G. Pierre, D. Limosin, & N. E. Djelali, (1991). Electroinitiated cationic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone using sacrificial anodes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 192(11), 2767-2775.

# **CHAPITRE II:**

# **Méthodes et Techniques**

# **Expérimentales**

# Introduction

Ce chapitre a pour objectif principale la présentation des notions, principes et méthodes électrochimiques nécessaires à la compréhension des résultats et des interprétations des résultats obtenus dans ce travail. Il ne constitue pas une description exhaustive des méthodes électrochimiques existantes mais se focalise sur les techniques expérimentales utilisées par la suite.

## I. Techniques électrochimiques

L'électrochimie est la discipline qui a pour objectif l'étude des interfaces entre des conducteurs électroniques (métaux, polymères conducteurs...) et des conducteurs ioniques (solutions électrolytiques, sels fondus, électrolytes solides...). Il est traditionnel de la présenter en deux parties. La première partie traite des mesures concernant l'interface à l'équilibre ou dans des situations dynamiques excluant tout transfert électronique. La seconde partie concerne la réalisation et l'étude du transfert électronique hétérogène à l'interface. Dans les deux cas l'interface porte le nom d'électrode.

Pour affronter les nouveaux défis liés aux problèmes analytiques, il y a un grand besoin d'effectuer plusieurs analyses simultanément et rapidement dans les mêmes échantillons, par une méthode analytique performante avec une haute sensibilité et une haute sélectivité. Les techniques électrochimiques offrent l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en œuvre [1]. Dans ce contexte, les méthodes électrochimiques présentent beaucoup d'avantages comparativement aux méthodes spectroscopiques, l'équipement étant moins coûteux et les mesures pouvant être réalisées directement sur site.

### 1. Mode de détection et de conversion des substances chimiques par voie électrochimique

#### 1.1. Généralités sur les électrodes modifiées

Les travaux effectués ces dernières années se situent essentiellement à l'interface entre la chimie et la physique. Ils ont pour but de structurer et de fonctionnaliser la surface d'une électrode afin de lui conférer des propriétés nouvelles, absentes d'une électrode nue, qui permettent ensuite une application, entre autres, dans le domaine de l'analyse chimique. Ceci a permis de créer de véritables architectures supramoléculaires à la surface d'une électrode, avec une grande variété de constituants, allant de simples molécules ou particules inorganiques jusqu'à des molécules complexes.

Un des objectifs essentiels des électrochimistes est le contrôle de la réactivité de l'interface électrode-solution. L'application d'un potentiel permet de faire varier le niveau énergétique de l'interface mais généralement sans contrôle de sélectivité. De façon à imposer et à contrôler les propriétés de l'interface, de nombreux chercheurs de plusieurs disciplines ont modifié la surface d'électrodes par toutes sortes de composés organiques ou organométalliques [2,3]. Depuis l'électropolymerisation du pyrrole par Diaz et ses collaborateurs [4], les électrodes modifiées ont été essayées dans des domaines d'applications divers : photosensibilisation, électrochromisme, anticorrosion [5], batterie et accumulateur de faible poids, et également électrocatalyse [6,7]. Ces recherches permettent l'étude des réactions de transfert de matière aux interfaces solide/solution et le développement de méthodologies électro-analytiques permettant de caractériser et d'exploiter les propriétés des matériaux inorganiques tels que les zéolithes, apatite, les silices, et d'autres solides apparentés.

Les objectifs principaux de ces recherches sont, d'une part, de contribuer à une meilleure compréhension des réactions de transfert de matière dans l'environnement et, d'autre part, de proposer de nouveaux moyens d'investigation, de contrôle, de mesure, et de remédiation des milieux liquides et des interfaces solide/ solution faisant intervenir des solutés toxiques (notamment des espèces métalliques). L'accroissement des connaissances dans ce domaine nécessite des efforts de recherche privilégiant à la fois le développement de nouvelles méthodologies permettant l'analyse de ces phénomènes dans des conditions in situ, la mise au point de capteurs permettant l'étude de la spéciation et l'analyse de traces, ainsi que l'émergence de nouveaux procédés de dépollution à la surface d'un électrocatalyseur.

Le contrôle des propriétés physico-chimiques de l'interface électrode/électrolyte vise essentiellement à élargir le champ d'application des électrodes à l'étude de molécules peu ou non réactives (électrocatalyse), afin d'améliorer, voire de contrôler la réactivité, d'accroître la sensibilité des mesures et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est en particulier rendu possible par la modification de la surface de l'électrode. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système modifié.

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée [8] désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe redox, catalyseur, complexant, adsorbant,...) a été délibérément fixée. Les premiers dans ce domaine ont été Lane et Hubbard [9] qui, en 1973, ont démontré l'influence importante de la modification d'électrodes de platine, par adsorption de dérivés éthyléniques, sur la cinétique de réaction électrochimique. A la suite de ces premiers travaux, les méthodes qui ont été d'abord développées pour préparer des électrodes modifiées chimiquement ont fait appel à l'adsorption ou à la fixation covalente (greffage) de molécules simples, conduisant à la modification de la surface de l'électrode par une monocouche de réactif [10,11]. Cependant, la technique de modification d'électrodes qui a été la plus développée est celle basée sur le dépôt de multicouches de réactif, opération généralement réalisée par l'adsorption de film de polymères à la surface de l'électrode, qui permet d'obtenir de véritables matériaux moléculaires d'électrode de structure tridimensionnelle [12,13].

Un des avantages de ces systèmes est qu'ils nécessitent l'utilisation d'une quantité minimum de réactifs, souvent coûteux, pour réaliser des analyses. Un autre avantage est la sélectivité des électrodes chimiquement modifiées. En effet, par un choix judicieux du réactif immobilisé, il est possible de contrôler la sélectivité de l'analyse. De plus ces électrodes permettent d'augmenter la sensibilité grâce à l'étape de pré-concentration. Pendant cette étape d'accumulation, l'espèce cible est pré-concentrée dans un petit volume à la surface de l'électrode, ce qui permet de mesurer de très faibles concentrations. L'étape de pré-concentration est aussi une étape de séparation, extrayant l'espèce cible du milieu. Elle présente l'avantage d'être réalisée en circuit ouvert.

Il faut toutefois noter que pendant l'analyse voltamétrique l'espèce cible peut ne pas être redissoute dans la solution d'analyse et l'électrode modifiée doit alors être régénérée chimiquement afin d'être de nouveau utilisable ; de cette façon, elle permet de contrôler la sélectivité, d'augmenter la sensibilité et leur méthode de préparation va influencer la stabilité du système.

Dans ce contexte, les électrodes chimiquement modifiées sont une voie prometteuse pour l'analyse de traces des polluants par différentes méthodes électrochimiques : voltamétrie cyclique, voltamétrie à impulsion différentielle, voltamétrie à onde carré, la spectroscopie d'impédance, etc...

Il existe deux procédures importantes de modification des électrodes que nous allons décrire brièvement.

### 1.1.1. Modification de la surface des électrodes solides

Cette procédure a été adoptée par plusieurs auteurs pour la détection des micropolluants organiques et inorganiques.

#### a. Modification covalente

Elle implique des liaisons covalentes entre la surface de l'électrode et le modificateur pour former une monocouche. On peut citer le travail de J. Schreurs et al. [14] qui ont étudié la liaison de l'ion cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) par une fonction amide à la surface d'une électrode de carbone vitreux.

#### b. Modification par adsorption

Cette stratégie a été adoptée par plusieurs auteurs [15,16]. Les métaux tels que le platine, l'or, l'argent et l'acier sont depuis longtemps utilisés en raison de leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques. Ces électrodes sont très sensibles à des phénomènes d'adsorption.

Le phénomène d'adsorption à la surface des solides peut se mettre en évidence de façon la plus directe en enfermant dans une enceinte une certaine quantité d'adsorbat mise en présence d'un solide. L'expérience montre que dans, certains cas, la concentration du substrat diminue, ce que l'on ne peut expliquer que par une fixation des molécules du substrat à la surface du solide en excluant leur dissolution dans la masse du solide qui est exceptionnelle. Le même phénomène d'adsorption peut aussi s'observer lorsqu'on met au contact d'un solide un gaz dont on suit la variation de la pression.

On a progressivement été amené à distinguer deux grands types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique ou encore la physisorption et chimisorption respectivement. Les différences entre elles sont celles qui existent entre transformations physiques et transformations chimiques, c'est-à-dire entre celles qui supposent la mise en jeu d'interactions moléculaires du types Van Der Waals, donc peu énergétiques, et celles qui supposent la mise en jeu de liaisons beaucoup plus solides et plus spécifiques dites liaisons chimiques.

L'adsorption repose sur un échange électronique entre la surface et les espèces de la solution, elle dépend donc des caractéristiques des deux éléments et notamment de leurs états énergétiques respectifs.

D'un point de vue électrochimique, nous devons considérer que le processus à l'électrode englobe les molécules, atomes, ions et radicaux intermédiaires de réaction, qui sont susceptibles de s'adsorber. Cette hétérogénéité se traduit par l'existence d'une double couche dont les caractéristiques sont modifiées lors de l'adsorption qui sera alors physique ou chimique.

#### b.1. Adsorption physique



Aucune liaison chimique n'est formée entre le substrat et l'électrolyte, leurs nuages électroniques demeurent séparés mais ils subissent une déformation. La forme la plus simple de l'adsorption physique est électrostatique : liaison d'un ion avec une charge de surface. Les molécules neutres peuvent aussi être sujettes à une adsorption physique par l'intermédiaire des forces de Van Der Waals. Ainsi, les charges électriques libres et les dipôles induits ou permanents participent à la mise en place de la physisorption : ceci implique que le champ électrique de la couche d'adsorption et donc le potentiel de l'électrode l'influence directement.

## **b.2. Adsorption Chimique**

Elle est engendrée par des forces beaucoup plus intenses que celles rencontrées dans la physisorption. Il y a formation d'une liaison de coordination entre un atome polaire de la molécule et un atome du métal.

L'adsorption d'une molécule ne met pas en jeu des énergies suffisantes pour la dissocier, elle se situe alors à environ 6-8 Å de la surface. L'adsorption chimique est cinétiquement plus lente que l'adsorption physique.

## **c. Modification par film polymérique ou modification multicouches**

Une première étude décrivant la préparation électrochimique d'un film conducteur de polypyrrole a été publiée en 1982 [17]. En 1979, Lanouette et ses collaborateurs [18] décrivent une électropolymérisation du pyrrole dans l'acétonitrile. Puis, d'autres polymères ont pu être obtenus par voie électrochimique : polyzulène, polythiophène, polyindole [19], polycarbazole [20], polyfluorènes [21].

Les premières électrodes modifiées par des complexes possédant un groupement électropolymérisable ont été décrites par Meyer et ses collaborateurs [22].

Différents complexes de fer, de ruthénium et d'osmium ont été électropolymérisés à la surface d'une électrode de platine et de carbone vitreux. D'autres électropolymérisations ont été publiées concernant des complexes à ligands polypyridines [23,24] et porphyrines [25,26].

La modification d'une surface d'or par des polymères a suscité beaucoup d'intérêt depuis la première publication de Nuzzo et *al.* [27]. Elle apparaît comme une bonne approche pour l'accumulation des espèces cibles par complexation. En effet, elle permet d'immobiliser une grande quantité de ligands à la surface d'électrode, donc d'accumuler une plus grande quantité d'analyte et d'obtenir ainsi une sensibilité plus élevée. Wallace et *al.* [28] ont étudié en 1986 une électrode modifiée par un polypyrrole fonctionnalisé par le dithiocarbamate pour la détection de cuivre.

La modification d'une électrode solide par un film de polymère permet de former des multicouches d'espèces actives à sa surface. Typiquement, les polymères utilisés pour la modification chimique d'électrode ont un groupement électrochimiquement ou chimiquement actif, comme par exemple des sites redox ou chélateurs [29,30].

Un des axes majeurs des méthodes électrochimiques est le développement des électrodes modifiées dans des études antérieures d'électrodéposition des métaux nobles (Ag, Au, Pt, Pd...) [31,32]. Il a été trouvé que le métal noble déposé offre une grande activité catalytique pour plusieurs réactions de réduction et d'oxydation.

L'état très dispersé du métal noble sur la surface de substrat, et la surface de substrat était prouvé pour être plus actif que les électrodes du métal. Viltscinka et *al.* Ont été les premiers à modifier l'électrode de

graphite par un film d'or afin de déterminer le mercure en utilisant la voltamétrie linéaire par redissolution anodique [33]. Le même film a été utilisé pour la détermination de l'arsenic en modifiant différentes électrodes comme le carbone vitreux et l'électrode de platine [34,35].

Svancara et *al.* ont utilisé l'électrode à pâte de carbone modifiée par un film de mercure pour la détermination de Zn(II) dans l'eau potable en utilisant la voltamétrie pulsionnelle différentielle par redissolution anodique [36].

Un des grands progrès dans l'électrochimie réside dans l'utilisation des électrodes chimiquement modifiées en vue d'éliminer certains polluants organiques et/ou inorganiques. Les méthodes chimiques et photochimiques ont été remplacées par des électrodes modifiées par des oxydes [37,38] ou par des électrodes de diamant dopé au bore [39,40].

En fait, la conversion et/ou l'incinération d'une variété large de composés aromatiques peut avoir lieu à la surface de la matière des électrodes avec une efficacité satisfaisante. Dans le processus de la conversion, les composés aromatiques sont seulement transformés en composés biocompatibles pour permettre leur élimination supplémentaire par les traitements biologiques. Selon la matière de l'électrode, le mécanisme d'oxydation se fait à travers l'introduction préliminaire d'oxygène dans le réseau d'oxyde et qui en résulte un changement d'état d'oxydation du métal. Ce mécanisme a lieu dans le cas par exemple des électrodes à base d' $\text{IrO}_2$  et  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ) [41,42,43].

### 1.1.2. Modification directe : les électrodes à pâte de carbone

Les électrodes à pâte de carbone (CPE) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [44]. Les CPE's sont préparées en mélangeant de la poudre de carbone avec un liant adapté comme la paraffine liquide ou la graisse de silicone. La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme une seringue en plastique ou un tube de verre. Une électrode à pâte de carbone chimiquement modifiée (EPCCM) est obtenue par ajout d'un réactif chimique à la mixture [45,46] la surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essai léger.

Plusieurs modes de modification de l'électrode ont été utilisés, pour la détermination d'ions ou de molécules organiques et bio-organiques : introduction dans la pâte d'un adsorbant tel que les polymères [47,48] et la silice [49], dissolution directe de molécules complexantes [50] dans le liant ou fixation de ces molécules sur un solide...

En 1964 Kuwana et *al.* [51,52] ont modifié l'électrode à pâte de carbone par dissolution de composés organiques électroactifs tels que l'antraquinone ou le 5-aminobenzophénone dans le liant. Ces auteurs ont montré que l'électrode à pâte de carbone contenant un constituant autre que le liant, peut avoir un comportement distinct, lui permettant d'améliorer ses performances. Cette méthode a beaucoup contribué au développement de cette électrode, principalement en électroanalyses [53,54]. En fonction de l'électrolyte support, l'électrode à pâte de carbone peut être utilisée dans un large domaine de potentiels, -1,4 V/ECS à +1,3 V/ECS et même atteindre un potentiel de +1,7V/ECS selon Lindquist [55].

La réponse de l'électrode dépend de la quantité et la nature de modificateur, de l'électrolyte et éventuellement de temps de pré-concentration et de la concentration de la solution à analyser. La fixation de

l'espèce cible en solution à la surface de modificateur introduit dans la pâte atteint l'équilibre au bout d'une durée fixe et implique une saturation de l'électrode. La réponse de l'électrode est invariable après cet équilibre.

Deux types d'électrodes doivent être envisagés selon le liant assurant la cohésion de la pâte est conducteur ou non conducteur.

### **a. Electrodes à pâte de carbone à liant non conducteur**

Les liants utilisés sont généralement les huiles de paraffine ou de silane, le nujol, bromoforme ou le bromonaphtalène. La vitesse de transfert des électrons diminue avec l'addition du liant [56]. Le rapport liant-carbone est déterminé selon la consistance et les propriétés désirées de la pâte. Généralement ces rapports sont de 18ml de paraffine pour 5g de carbone ou 2ml de nujol pour g de carbone. Dans le cas de ces électrodes, seule la fraction de composé électro-actif se trouvant à l'interface pâte de carbone-électrolyte extrême participe aux transferts de charges.

Depuis 1975, les électrodes à pâte de carbone à liant non conducteur modifiées ont trouvé un grand nombre d'applications en électroanalyse des solutions [57].

Yao et *al.* [58] ont appliqué la méthode décrite par Kuwana [44] en dissolvant directement dans le liant, paraffine, un aldéhyde afin de fixer l'espèce électro-active à analyser. Cette modification de l'électrode permet l'amélioration de sa performance par une augmentation de sa sensibilité et de sa sélectivité ou par protection de sa surface de réaction non désirées.

### **b. Electrode à pâte de carbone à liant conducteur**

Dans ces électrodes, le liant conducteur peut être identique à l'électrolyte ou de nature différente. Contrairement aux électrodes à pâte de carbone à liant non conducteur, celles à liant conducteur fournissent des courbes voltampérométriques présentant uniquement des pics attribuables, soit à des réductions, soit à des oxydations, se produisant à des potentiels bien déterminés et très reproductibles. Il convient de souligner que, quel que soit le mécanisme envisagé, les différents auteurs s'accordent pour reconnaître que la transformation électrochimique des solides incorporés dans ce type d'électrode peut être totale si les quantités de solide ne sont pas trop importantes et si les vitesses de balayage sont suffisamment faibles. Il ne s'agit donc plus de réactions superficielles, se produisant uniquement à l'interface de l'électrolyte à pâte de carbone, comme dans les électrodes à liant non conducteur avec un échange électronique s'opérant au sein de la masse de la pâte de carbone. De ce fait les quantités d'électricité mises en jeu sont beaucoup plus grandes et on observe des quantités de courants d'oxydation ou de réduction plus importantes.

## **1.2. Application des électrodes modifiées**

### **1.2.1. Electrodes métalliques**

Les électrodes métalliques se répartissent eux-mêmes en électrodes métalliques purs d'où un seul constituant, le métal lui-même, et électrodes à plusieurs constituants. Dans les premiers on rencontre des poudres métalliques, des fils, des feuilles, des films évaporés ou des métaux colloïdaux. Dans les secondes on trouve les métaux supportés ou additionnés.

### **a. Electrodes à base des métaux purs**

Les métaux tels que le platine, l'argent, l'or et l'acier sont depuis longtemps utilisés [59,60] en raison de leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques. Ces électrodes sont très sensibles à des phénomènes d'adsorption. L'électro-oxydation des molécules organiques est affectée par la nature et la structure des substrats [61,62].

## **b. Electrodes à base des métaux supportés ou additionnées**

Le métal peut être simplement dispersé sur un support dans le but d'accroître sa surface spécifique sans que le support ne joue de rôle catalytique. Il peut encore être additionné de certaines substances qui améliorent son activité. En fin, il arrive que le support soit catalytiquement actif et que l'on ait ce que l'on appelle un catalyseur bifonctionnel. Comme exemple important de ce dernier cas, on peut citer les catalyseurs dans lesquels le platine et le palladium sont supportés sur le charbon actif pour l'oxydation de l'acide formique [63].

Les propriétés d'un catalyseur métallique dépendent le plus souvent de l'état de dispersion de la phase active, de la nature du support et du précurseur utilisé, ainsi que du protocole opératoire.

Le dépôt de précurseur s'effectue par imprégnation (faible interaction précurseur/support), par échange de ligands ou par échange d'ions. Quel que soit la méthode utilisée, l'état de dispersion du métal dépendra de la surface spécifique du support, c'est-à-dire soit directement (cas de l'imprégnation) soit indirectement (cas de l'échange) car le nombre de sites d'échange est en général proportionnel à la surface du support.

La méthode par imprégnation consiste en un dépôt du métal sur la surface du support par adsorption physique (interaction par force de Van Der Waals). Dans ce cas la faible interaction précurseur/support ne permet généralement pas d'obtenir une dispersion très élevée.

La méthode par échange ionique consiste en un échange anionique ou cationique, entre les solutions de précurseur métallique et certains sites particuliers du support. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'obtention d'une grande dispersion de la phase active que l'on veut déposer. La plupart des supports oxydes peuvent adsorber soit des acides soit des bases. Toutefois le point d'équilibre pour ce caractère amphotère se situe dans des zones de pH fort différentes selon la nature du support.

La méthode par échange de ligands est effectuée dans le cas où le précurseur est un organométallique. L'échange peut se produire entre les groupements hydroxyles de surface et les ligands du précurseur. Par conséquent ceci aboutit à une forte interaction précurseur/support.

### **1.2.2. Electrodes non métalliques**

Ces solides peuvent être utilisés soit à l'état massif, ce qui est le cas le plus fréquent, soit sous forme de film à la surface du métal de base massif [64]. Le film d'oxyde peut être préparé par oxydation ménagée et contrôlée du métal.

## **2. Voltamétrie**

La voltamétrie est une méthode d'électro-analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains

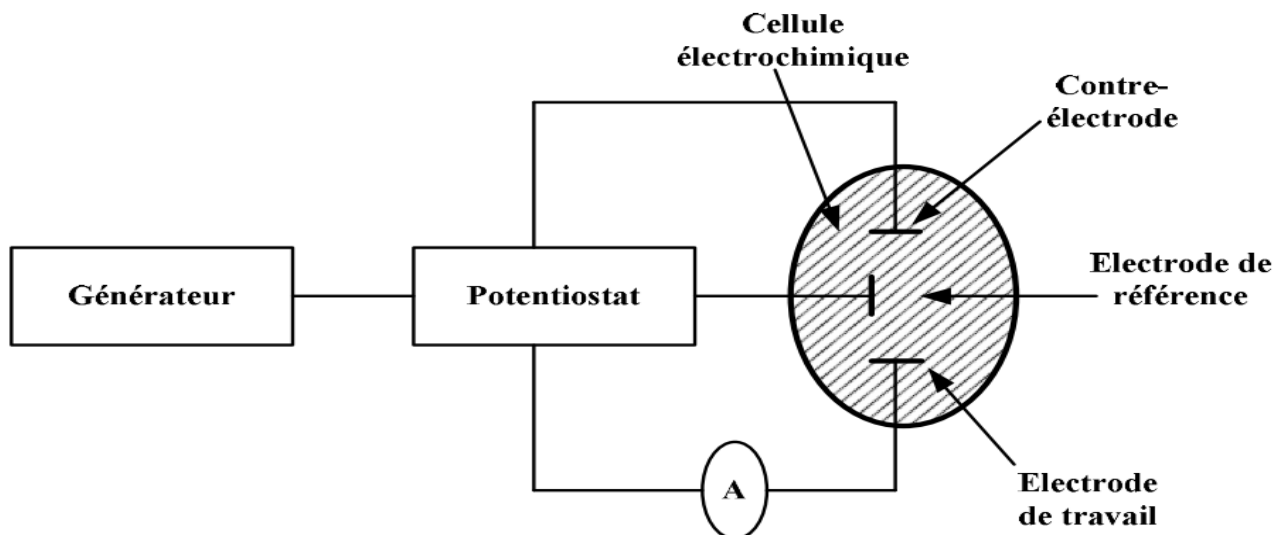
simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif. En plus de fournir une estimation du potentiel redox, cette technique peut aussi donner des informations sur le taux de transfert électronique entre l'électrode et l'analyte, et sur la stabilité de l'analyte dans les états d'oxydation électrolysés.

Pour la majorité des expériences, les espèces électro-actives se trouvent sous forme de solution. La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure.

## 2.1. Composants et principes des techniques voltamétriques

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont :

- ✚ une cellule électrochimique à trois électrodes. Cette cellule est constituée de :
  - ✦ une électrode de référence, celle choisie dans ce travail est l'électrode d'argent (Ag/AgCl), dont le potentiel par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH) est de + 0,22V.
  - ✦ une électrode auxiliaire ou contre électrode, qui est ici une plaque de platine de surface 0,5 cm<sup>2</sup>.
  - ✦ une électrode de travail.
- ✚ un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant. Il est ainsi possible de connaître le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et de mesurer le courant s'écoulant par l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Il n'y a jamais de courant s'écoulant par l'électrode de référence (l'impédance d'entrée du potentiostat ne laisse passer que quelques picoampères). La différence de potentiel entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence n'est pas connue (on parle alors de résistance non-compensée par le potentiostat).



**Figure 23:** Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé

## 2.2. Analyses voltamétriques [65]

Les techniques voltamétriques sont basées sur l'enregistrement du courant  $i$ , qui passe entre une électrode de travail (WE) et une électrode auxiliaire (AE), dû à la réduction ou à l'oxydation de l'élément à analyser.

Les différentes techniques voltamétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal  $E=f(t)$  est imposé et le signal  $i=f(E \text{ mesuré})$ . Elles ont été développées dans le but d'obtenir un rapport  $\frac{i(\text{faradique})}{i(\text{capacitif})}$  maximal afin d'augmenter la sensibilité.

En voltamétrie, le potentiel  $E$  appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps selon la relation:

$$E = E_i \pm vt$$

Où  $v$  est la vitesse de variation de potentiel ( $v = \frac{dE}{dt}$ ),  $t$  est le temps et  $E_i$  le potentiel de départ. Le courant  $i$  est mesuré en fonction du potentiel  $E$ . Les courbes  $i = f(E)$  obtenues sont appelées des voltamogrammes.

La variation du potentiel  $E$  peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes. Le courant  $i$  dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique ( $i_f$ ) et le courant capacitif ( $i_c$ ).

Les techniques voltamétriques utilisées dans ce travail sont :

- ✦ la voltamétrie cyclique
- ✦ la voltamétrie à onde carrée

### 2.2.1. Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique ou voltamétrie cyclique est une mesure électrochimique basée sur une variation contrôlée du potentiel électrique appliqué à l'échantillon. Pour obtenir un diagramme de voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit être varié suivant un cycle fermé, et on mesure le cycle éventuellement incomplet, que suit la variation du courant électrique par rapport à celle du potentiel.

Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface et de composés chimiques à l'interface de l'électrode dans une solution.

Dans une expérience de voltammétrie, comme dans d'autres expériences à potentiels contrôlés, un potentiel est appliqué au système et on mesure le courant faradique de réponse, c'est-à-dire le courant dû à la réaction d'oxydo-réduction. La réponse du courant sur un intervalle de valeurs du potentiel dit « fenêtre de potentiels » est mesurée, partant d'une valeur initiale et avec une variation linéaire du potentiel jusqu'à une valeur limite pré-déterminée, dite « potentiel d'inversion », à partir de laquelle, le sens du balayage du potentiel est inversé. La même fenêtre de potentiel est alors balayée dans le sens opposé pour revenir au potentiel de départ : le potentiel parcourt donc un cycle de valeurs. Ceci signifie que, par exemple, les espèces formées par oxydation lors du premier balayage direct peuvent être réduites lors du second balayage (inverse) mais ces deux réactions n'étant pas nécessairement symétriques, le cycle du courant faradique produit par le potentiel peut ne pas être complet.

La technique de voltammétrie cyclique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif. En plus de fournir une estimation du potentiel redox, cette technique peut aussi donner de l'information sur le taux de transfert électronique entre l'électrode et l'analyte, et sur la stabilité de l'analyte dans les états d'oxydation électrolytés [66].

Pour la majorité des expériences, les espèces électro-actives se trouvent sous la forme de solution. La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure [67].

### a. Principe

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite le caractériser [68,69]. La voltampérométrie cyclique (VC) mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence. C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire qui consiste à suivre l'évolution du courant lors d'un balayage de potentiel appliqué à l'électrode de travail.

Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayages effectués. Etant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en fonction du temps. Le courant mesuré a deux composantes, une faradique et l'autre capacitive.

Le principe général de la voltampérométrie est donc l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) qui est responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel).

Dans le cas de la voltampérométrie linéaire, l'évolution de la tension a pour expression :

$$E(t) = E_0 \pm vt \quad (\text{Eq.1})$$

Le signe plus dans l'équation précédente correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe moins correspond à un balayage vers les tensions négatives.

Où  $E_0$  : est la valeur initiale de la tension d'électrode.

$v$  : est la vitesse de balayage en tension.

La figure 25 représente l'évolution du potentiel d'électrode qui suit un potentiel modifié linéairement avec le temps.

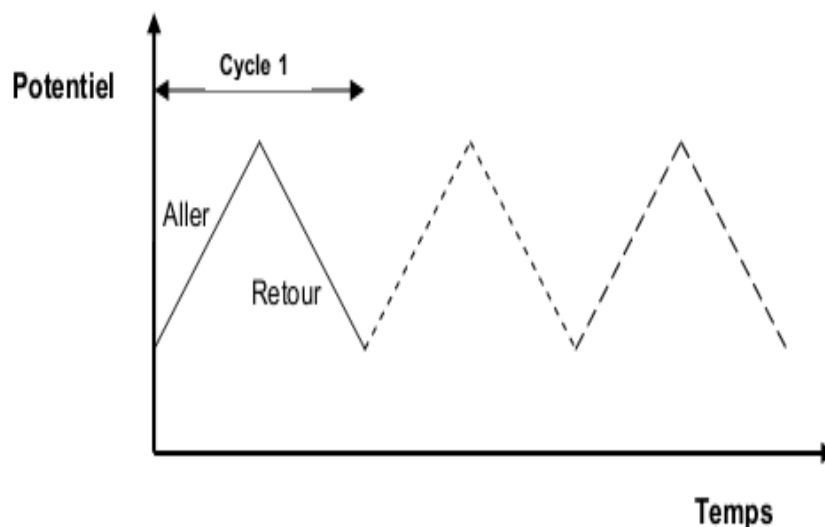


Figure 24: Signal potentiel – temps, voltamétrie cyclique à balayage linéaire.



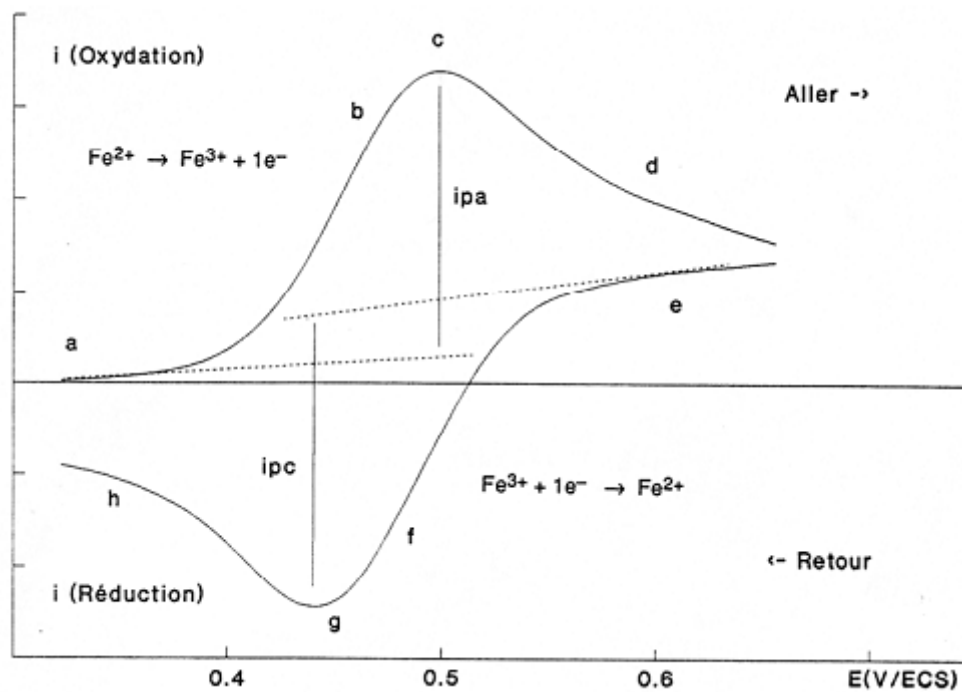


Figure 25: Voltampérométrie cyclique d'un couple réversible ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M.[70]

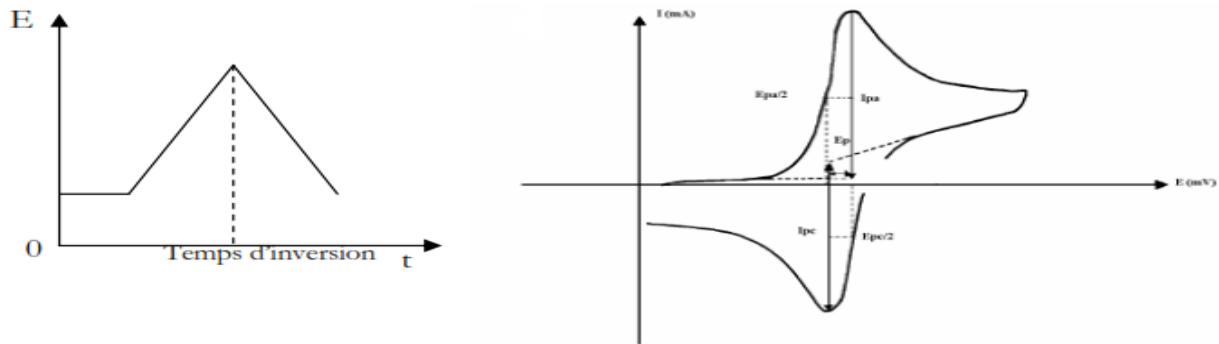


Figure 26: Allure générale de la courbe voltampérométrique

Ces systèmes, qualifiés de réversibles, répondent en tout point du voltamogramme à la relation de Nernst (Eq. 2). De ce fait, Et impose à l'électrode un rapport défini entre les formes réduite et oxydée.

$$E = E_0 - \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{C_{\text{red}}(0,t)}{C_{\text{ox}}(0,t)} \quad (\text{Eq.2})$$

$E_0$  étant le potentiel standard du couple redox, R la constante des gaz ( $8.314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), T la température exprimée en Kelvin, n le nombre d'électrons échangés, et F la constante de Faraday (96487 coulombs).

Lorsque les coefficients de diffusion (D) des deux formes s'égalisent, les concentrations en réducteur et oxydant sont identiques. A ce moment  $E = E_{1/2}$ , il est appelé potentiel de demi-vague et correspond au courant égal à la moitié de sa valeur limite (point b). En relation avec le potentiel redox standard, il est parfois utilisé pour identifier des composés (Eq. 3).

$$E'_0 = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}}} \quad (\text{Eq.3})$$

L'origine du maximum provient de la diminution de la concentration en réducteur à la surface de l'électrode lorsque l'on se déplace vers les potentiels plus positifs, jusqu'au moment où elle s'annule. Au-delà de ce potentiel, le courant devient indépendant du potentiel et ne dépend plus que du temps (points a, b, c et d). Le courant est corrélé quantitativement à la vitesse de transport de Red de la frontière externe de la couche



de diffusion vers la surface de l'électrode. Seule une fonction tabulée ( $\chi^{\sigma t}$ ) permet de relier le courant  $i$  aux paramètres expérimentaux (Eq. 4).

$$i = n \cdot F \cdot A \cdot C_{\text{Red}} \cdot \sqrt{\pi \cdot D_{\text{Red}} \cdot \sigma \cdot \chi^{\sigma t}} \quad (\text{Eq.4})$$

$i$  = courant (Ampères),

$n$  = nombre d'électrons échangés

$A$  = surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )

$C_{\text{Red}}$  = concentration en Red ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

$D_{\text{Red}}$  = coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),

$\sigma = (nF / RT) \cdot v$ ,  $v$  = vitesse de balayage ( $\text{V}/\text{s}$ )

$F / RT = 1/0,0259$  ( $\text{V}^{-1}$ ) à  $25^\circ\text{C}$ .

Au potentiel  $E_{\text{pa}}$ , indépendant de la vitesse de balayage et dans le cas de l'oxydation, le courant de pic anodique  $i_{\text{pa}}$  répond à la relation (Eq. 5).

$$i_{\text{pa}} = 0,4463 \cdot n \cdot A \cdot C_{\text{Red}} \cdot \sqrt{\frac{nF}{RT}} \cdot \sqrt{D_{\text{Red}}} \cdot \sqrt{v} \quad (\text{Eq.5})$$

Il peut aussi s'exprimer selon l'équation de Randles-Sevcik (Eq. 6).

$$i_{\text{pa}} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot \sqrt[3]{n^2} \cdot A \cdot C_{\text{Red}} \cdot \sqrt{D_{\text{Red}}} \cdot \sqrt{v} \quad (\text{Eq.6})$$

Pour  $v$  constant, et en l'absence de phénomène d'adsorption, le courant de pic  $i_{\text{pa}}$  est une fonction linéaire de la concentration et fournit une information analytique quantitative. L'équation 6 souligne la relation linéaire entre le rapport  $i_{\text{pa}} / C_{\text{Red}}$  et la racine carrée de la vitesse de balayage. Dans le cas de systèmes réversibles et contrôlés par la diffusion de l'espèce électro-active.

Durant le balayage retour, et ce à partir d'un potentiel  $E_{\text{max}}$  préalablement choisi, le potentiel revient à  $E_i$ , mu par une vitesse de balayage similaire. Le tracé présentera un second pic issu de la réduction de l'espèce oxydée produite à l'aller et encore présente dans la couche de diffusion. La loi de Nernst préside toujours à l'établissement des valeurs de potentiel (points e, f, g, et h). D'autres paramètres viennent corroborer la réversibilité du système électrochimique.

$$\Delta E_p = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} = \frac{0,059}{n} V \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Le nombre d'électrons échangés est déterminé à l'aide de cette valeur.

$$E'_0 = \frac{E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}}{2}$$

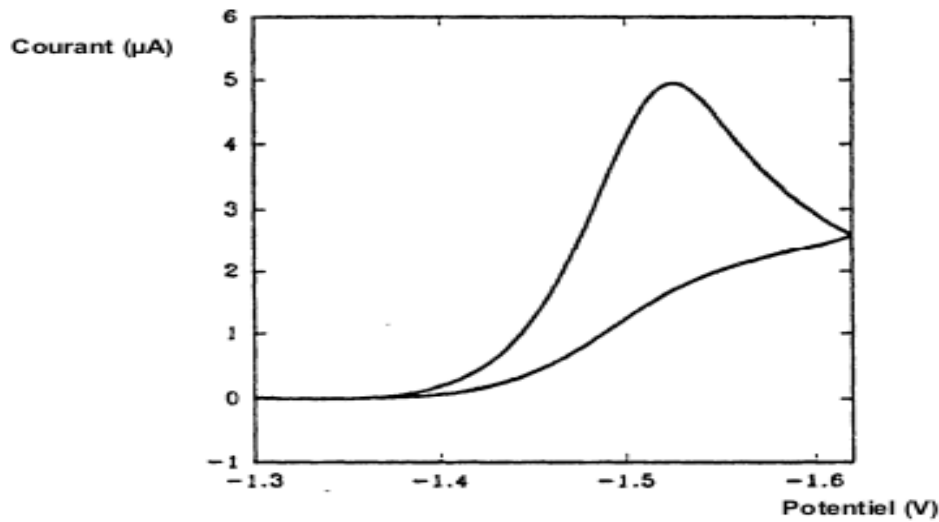
La moyenne des potentiels de pics représente le potentiel redox  $E_0'$  du couple étudié. Information analytique qualitative.

$$\frac{i_{\text{pa}}}{i_{\text{pc}}} = 1$$

Le rapport des courants anodique et cathodique équivaut à un.

Dans le cas d'une réaction  $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n e^-$  à la surface d'une électrode pour un système irréversible (transfert d'électrons lent), l'équation de Nernst n'est plus applicable. Le courant croît de manière exponentielle en fonction du potentiel et du temps (balayage aller). Par l'accroissement des potentiels, le courant augmente et un processus de diffusion se met en place. De manière comparable au premier cas, la

concentration en réducteur s'annule à un moment  $t$ , la diffusion contrôle le courant. La courbe courant-potentiel présente un maximum  $E_{pa}$  situé plus positivement que  $E'_0$ . Le balayage retour, n'enregistre aucune réduction de l'oxydant formé, le voltamogramme ne possède pas de composante dans cette zone (Figure 27). A l'aller comme au retour, pour tout potentiel situé au-delà du pic, le courant est contrôlé par la diffusion. Le courant de pic  $i_{pa}$  pour  $v$  constant est une fonction linéaire de la concentration [70].



**Figure 27:** Voltampérogramme type d'un système irréversible [70].

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées sous la forme intensité en fonction du potentiel. Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour toutes les espèces qui peuvent être oxydées ou réduites dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel d'oxydation de l'espèce électroactive, puis chute lorsque la concentration d'espèce Red ou Ox est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réduira le produit formé lors de la première réaction d'oxydation, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic d'oxydation. Par conséquent, il donnera des informations sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique [71].

Ainsi, par exemple, si le transfert électronique à la surface est rapide et que le courant est limité par la diffusion des espèces vers l'électrode de surface, le pic de courant sera proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.

### **b. Avantages de la voltampérométrie**

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique on peut citer :

- ✦ La rapidité de mesures.
- ✦ La possibilité de stopper une suite de réactions en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- ✦ L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
- ✦ La possibilité d'étudier des réactions inverses.

#### **2.2.2. Voltamétrie linéaire**

Dans la pratique, on peut obtenir beaucoup d'informations sur le système électrochimique étudié à partir d'une seule expérience, en appliquant à l'électrode un balayage de potentiel variant avec le temps et en enregistrant directement la courbe I-E correspondante. Si le mode de balayage correspond à une variation linéaire de potentiel avec le temps et on enregistre le courant en fonction du potentiel alors : c'est la voltamétrie à balayage linéaire [72].

### 2.2.3. Voltamétrie à ondes carrées (SWV : square wave voltammetry)

La voltamétrie à onde carrée est basée sur la combinaison d'une modulation d'onde carrée d'amplitude  $\Delta E = 50\text{mV}$  et de période  $1/f$  (typiquement la fréquence  $f = 50$  à  $200$  Hz) avec une rampe en escalier (fig.28). Le signal mesuré est la différence  $\Delta i$  entre les courants mesurés, à la fin de chaque pulse montant et descendant de l'onde carrée, (fig.29). Le pas de potentiel  $\Delta E_p$ , la durée et l'amplitude sont des paramètres susceptibles d'influencer la largeur et la hauteur de pic, c'est-à-dire, le pouvoir de résolution et la sensibilité de la méthode. Le principal avantage de la SWV, est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées, typiquement  $v = 400$  à  $1600$  mV/s, et ainsi permettent d'augmenter le rapport  $\frac{I(\text{faradique})}{I(\text{capacitif})}$  et par la sensibilité, en prenant avantage des réponses temporelles différentes du  $i_f$  et  $i_c$ . En effet, après un changement instantané de potentiel, la décroissance du courant capacitif a lieu plus rapidement que la décroissance du courant faradique. En voltamétrie à onde carrée, deux courants sont mesurés : celui mesuré à la fin de pulse haut et celui mesuré à la fin du pulse bas. Ces deux courants sont ensuite automatiquement soustraits pour donner le courant (visualisé). Le signal est sous forme de pics et la variation de potentiel peut être rapide. Cette méthode autorise des vitesses de balayage de plus de  $1$  V/s.

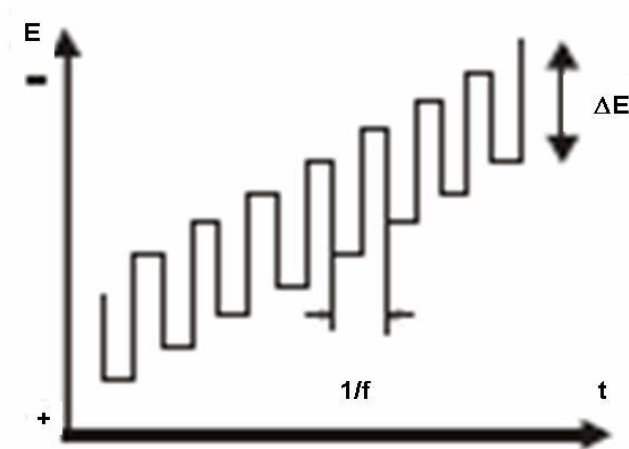


Figure 28: Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps

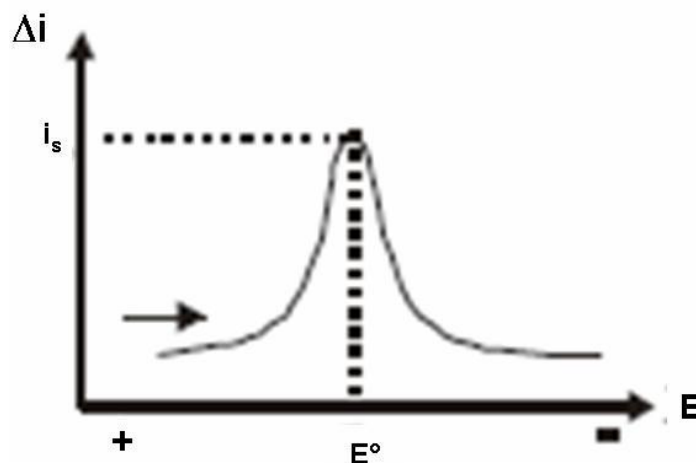


Figure 29: Voltamogramme résultant de la voltamétrie à onde carrée.

La voltamétrie cyclique par son exploration fondamentale du comportement redox d'un système donné, ouvre les portes de nombreux domaines d'investigations :

- développement pharmaceutique ;
- industrie agro-alimentaire ;
- analyse clinique ;
- environnement ;

Le nombre d'applications possibles s'en trouve élargi sans cesse :

✓ Elle peut intervenir à différents stades du développement pharmaceutique : études de stabilité, identification prédictive de métabolites [73,74], formulation galénique [75,76]. Le mimétisme d'un point de vue électrochimique entre métabolisme et VC répond avec opportunisme au concept « ressemblance au médicament » en vogue dans les unités de recherche.

✓ Elle permet l'étude de la capacité anti-oxydante de divers composés naturels ou non. Les antioxydants, nouvelles molécules de grand intérêt tant du point de vue scientifique que commercial de notre mode de vie moderne, suscitent de nombreuses investigations. Évaluer leur capacité anti-oxydante totale, leur mode d'action, leur implication, leur gain en terme de prophylaxie, constitue nombre de sujets de recherche. Dans le cas par exemple des antioxydants de faible poids moléculaire, groupe majeur du système de défense anti-oxydante physiologique, quelques équipes utilisent en routine la VC afin d'établir leur présence et de quantifier leur capacité anti-oxydante. La corrélation établie entre le pouvoir réducteur et l'activité anti-oxydante permet une approche rationnelle de l'évaluation de ce paramètre par la VC. Par l'analyse de la vague voltamétrique, la VC fournit à l'expérimentateur deux types d'informations : le potentiel du pic d'oxydation et la valeur du courant associé à ce pic. Le potentiel de pic d'oxydation permet l'estimation de la propension du composé à se comporter comme un donneur d'électrons c'est-à-dire comme un agent réducteur. L'intensité du courant évalue sa concentration et le nombre d'électrons échangés par molécule électro-active. Remarquons également à ce stade, la possibilité offerte par la VC d'identifier au sein d'un mélange, via la valeur du potentiel de pic d'oxydation, les divers éléments constitutifs. En outre, il est communément admis pour les composés phénoliques (par exemple), que la valeur du potentiel de pic d'oxydation, de par la similitude entre les réactions de formation de radicaux libres,

( $\text{ROH} \rightarrow \text{RO}\cdot + \text{H}\cdot$ ) et d'oxydation  $\text{ROH} \rightarrow \text{RO}\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^-$  elle procure une idée approximative du pouvoir anti-radicalaire du composé considéré. La VC fournit aussi des informations thermodynamiques, cinétiques quant au devenir électrochimique du couple redox étudié [77, 73, 75, 78,79].

✓ Par l'évaluation de la facilité au transfert d'électrons présentée par les molécules, ou la génération et l'identification d'intermédiaires réactionnels, la VC se montre apte à l'élucidation de mécanismes redox et l'établissement de relations structure-activité. Elle permet la mise en évidence des sites responsables de l'activité pharmacologique de l'agent thérapeutique et une meilleure compréhension de son comportement in vivo [80,81].

✓ La VC se montre également d'un apport précieux lors de la détermination de paramètres de cinétique enzymatique de biocapteurs enzymatiques en vue d'apprécier les apports bénéfiques de l'utilisation

de médiateurs, de modifications structurale du site actif de l'enzyme ou d'un procédé d'immobilisation particulier [82,83].

✓ Elle fournit indirectement des informations quant à l'état des défenses anti-oxydantes naturelles ou évalue d'éventuels effets secondaires engendrés par un traitement ou encore estime le niveau de stress cutané causé par l'exposition aux irradiations UV [77, 73, 75,84].

✓ Elle peut participer au contrôle analytique de formes pharmaceutiques.

✓ Enfin elle autorise l'identification et l'élucidation du comportement oxydatif de nombreux composés électro-actifs [85,86].

Bien qu'inexorablement cantonnée au domaine des molécules électro-chimiquement actives, la VC s'applique tant aux molécules endogènes qu'exogènes. D'un apport limité pour la détermination de structures moléculaires mais constamment en évolution [87], elle possède un rôle complémentaire important parmi la batterie de techniques analytiques habituellement présentes [75,88].

D'après Miller et Miller [89], la déviation standard du courant moyen (SD) mesuré au potentiel de la réduction et de l'oxydation pour sept voltammogrammes de la solution vierge dans l'électrolyte pur peut être modélisée par l'équation 8:

$$SD = \frac{1}{(n-2)} \sum_{j=0}^n (i_j - I_j)^2 \quad (\text{Eq.8})$$

Où  $i_j$  est la valeur expérimentale du courant calculé à la manipulation  $j$  et  $I_j$  est la valeur correspondante recalculée à la même concentration en utilisant l'équation de calibration.

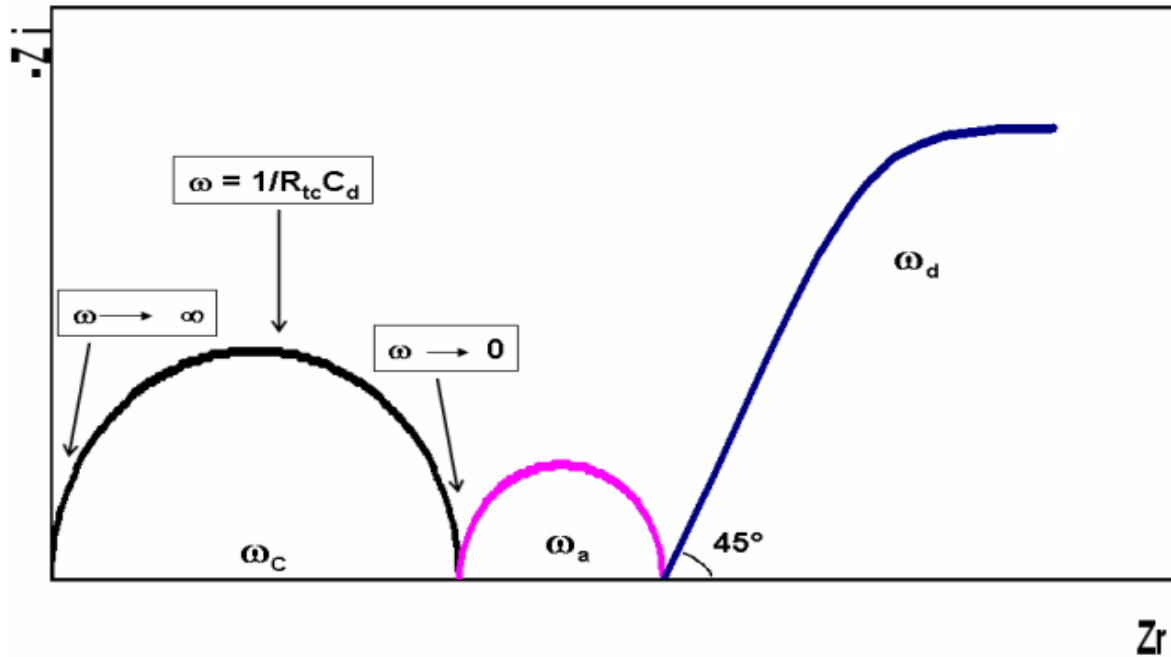
La valeur de S.D. calculée a été utilisée pour la détermination de la détection limite (DL,  $3 \times S.D./\text{pente}$ ) et la quantification limite (QL,  $10 \times S.D./\text{pente}$ ).

### 2.3. Mesure d'impédance électrochimique

L'application des mesures d'impédance électrique aux systèmes électrochimiques a introduit une méthodologie d'analyse différente pour étudier le comportement d'un système électrochimique à une électrode indicatrice donnée, faisant appel à une excitation de type alternatif (sinusoïdale) et de faible amplitude [ $E(t)=E_0+\Delta E(t)= \Delta E_0 \sin(\omega t)$ ], cette différence de potentiel étant imposée entre l'électrode de travail et une électrode de référence (potentiel supposé fixe), la contrainte revient à surimposer une variation sinusoïdale  $\Delta E(t)$  du potentiel de l'électrode de travail à une valeur fixe  $E_0$  (généralement  $E_0$  est choisie de façon à avoir un courant nul dans la cellule électrochimique, (le potentiel d'abandon). L'obtention des caractéristiques des systèmes étant basée sur l'analyse de la réponse (courant alternatif de faible amplitude) [ $I=I^\circ+\Delta I(t)=\Delta I^\circ \sin(\omega t+\phi)$ ], non plus en fonction du potentiel d'électrode, mais en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation ce qui a conduit à désigner la méthode par le terme de spectroscopie d'impédance. La réponse du système est un courant d'intensité  $I(t)$ , composante continue  $I_0$  (le courant correspondant au potentiel  $E_0$ , courant évidemment nul dans le cas où  $E_0$  est le potentiel d'abandon) et une composante alternative  $\Delta I(t)$ . Si  $I_0$  n'est pas nul, on opère dans les conditions où ce courant est stationnaire ( $I_0=\text{constante}$ ).

L'impédance électrochimique autorise souvent l'accès aux mécanismes mis en jeu. En effet, par un balayage en fréquences du signal sinusoïdal perturbateur, les mécanismes sont découplés et apparaissent

séparément en fonction de leur constante de temps. Lors de l'étude des systèmes électrochimiques par impédance, les diagrammes sont souvent plus complexes. Ils font apparaître de la sortie, d'une manière générale, deux types de boucles de variations d'impédance (figure 30) :

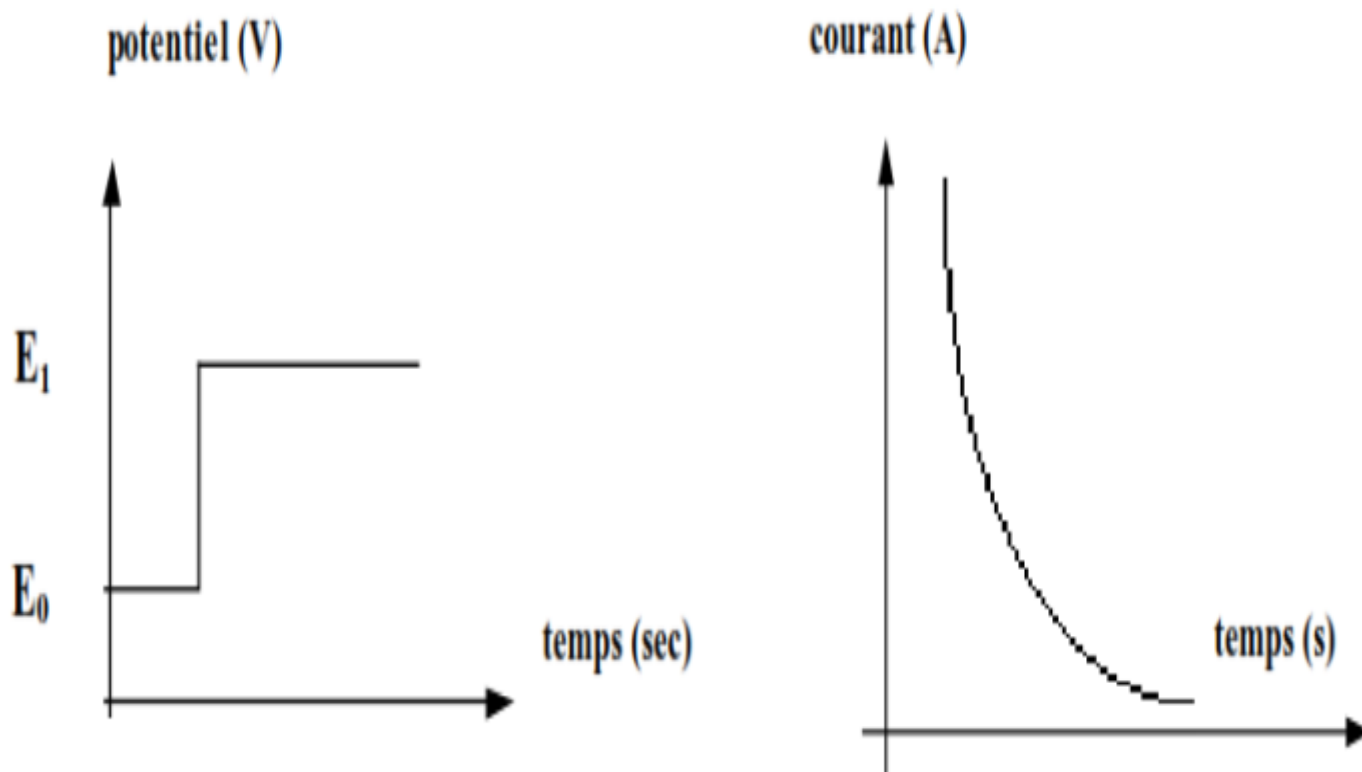


**Figure 30:** Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la pulsation  $\omega$ . Cas idéal où les pulsations  $\omega_c$ ,  $\omega_a$ ,  $\omega_d$  sont suffisamment différentes les unes des autres.

Une boucle (circulaire) à haute fréquence, correspondant au couplage capacité interfaciale-résistance de transfert de charge (au potentiel  $E^\circ$  imposé), caractérisée par la fréquence  $f_c$  (fréquence du sommet de la boucle) : cette boucle est désignée par le terme de « boucle capacitive » ; elle permet (en principe) d'atteindre les valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) (détermination du rayon de l'arc de cercle), de la capacité de la double couche ( $C_d$ ) (à partir des valeurs de  $f_c$  et de  $R_{tc}$ ) et de la résistance de cellule  $R_c$  (par extrapolation de l'arc de cercle jusqu'à l'axe des réels, à fréquence infinie). Des boucles à basse fréquence, attribuées aux phénomènes de surface, adsorption d'intermédiaires réactionnels ou processus de diffusion de surface. Cette dernière correspondant à l'intervention prédominante du processus faradique (transfert de charge à l'interface d'électrode et processus diffusionnel), le passage de courant alternatif par le processus capacitif interfacial se trouvant alors bloqué. Cette boucle que l'on désigne par le terme de « boucle de diffusion », peut être caractérisée par la fréquence de diffusion ( $f_d$ ). Son amplitude mesurée sur l'axe des réels est fonction à la fois de  $R_{tc}$  et des caractéristiques du processus diffusionnel mis en jeu, notamment de l'épaisseur de la couche de diffusion.

## 2.4. Chronoampérométrie

En chronoampérométrie, on impose à une électrode de travail un saut de potentiel pendant une durée donnée. Cette perturbation crée un courant de réduction ou d'oxydation d'un système redox en solution dont on suit l'évolution en fonction du temps pendant la durée de l'application du potentiel (figure 31).



**Figure 31:** Saut de potentiel en fonction du temps appliqué lors d'une chronoampérométrie et aspect de la variation de courant obtenue avec un couple redox ox/red [90].

Les analyses ampérométriques se réfèrent à une droite d'étalonnage, en vérifiant expérimentalement le coefficient de proportionnalité entre le courant limite de diffusion et la concentration de l'analyte électroactive:

$$i = K C (D/t)^{1/2} \quad (Eq. 9)$$

Avec  $K$  : coefficient numérique,

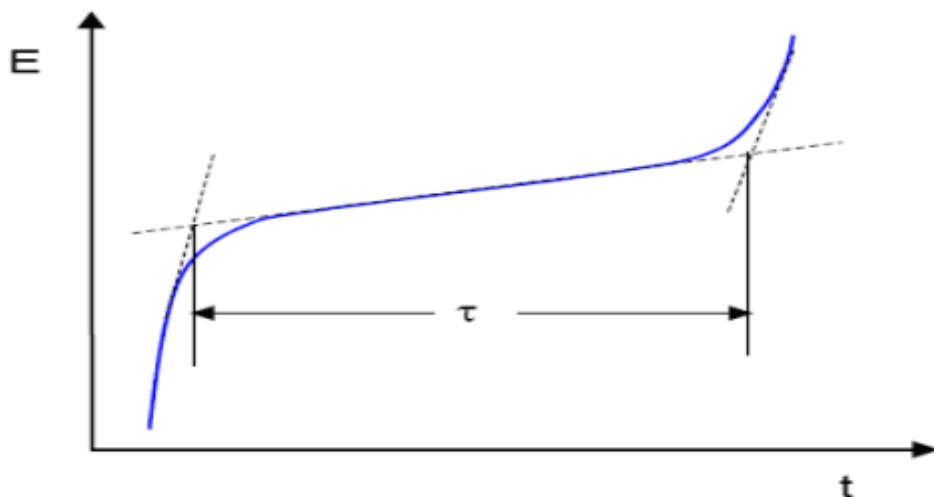
$D$  : coefficient de diffusion de l'espèce étudiée ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),

$C$  : concentration de l'espèce étudiée ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

La sensibilité de l'analyse est influencée par la présence des impuretés électroactives dans l'électrolyte, ceci donne un courant appelé résiduel, ce dernier dépend également de la nature de l'électrode et des traitements chimiques et électrochimiques qui lui ont été imposés [91,92]. La mise sous tension d'électrode de travail crée un courant capacitif qui s'annule rapidement.

## 2.5. Chronopotentiométrie

Les techniques électroanalytiques font intervenir essentiellement trois grandeurs (ou une fonction qui en dérive, par exemple l'impédance électrochimique) qui sont le courant  $i$ , le potentiel  $E$  et le temps  $t$ . Etymologiquement, la chronopotentiométrie est une mesure du potentiel  $E$  en fonction du temps  $t$ . En pratique, on impose à l'aide d'un ampérostatis (générateur à courant contrôlé) l'intensité de courant qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, et on mesure la différence de potentiel existant entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence. L'électrochimie à courant imposé peut revêtir diverses formes selon le signal d'excitation imposé  $i$ , constant ou variable avec le temps. Généralement on se limite au signal non nul (ce qui implique au moins une réaction électrochimique) et constant (figure 32).



**Figure 32:** Chronopotentiogramme typique d'un système électrochimique réversible.

Dans le cas considéré, c'est-à-dire dans celui de l'existence d'une réaction électrochimique en régime de diffusion pure, la modification transitoire des espèces électroactives qui en résultent entraîne une variation temporelle de la réponse à toute excitation électrique appliquée à l'électrode indicatrice. Le potentiel de l'électrode change alors rapidement de telle sorte que la réaction électrochimique d'une seconde espèce électroactive puisse produire. Le temps qui s'écoule entre l'instant où l'on impose le courant  $i$  et celui où le potentiel varie brusquement est noté  $t$ , on l'appelle temps de transition. Le temps  $t$  est relié à la concentration et au coefficient de diffusion de l'espèce électroactive considérée par l'équation de Sand [93] :

$$i\tau^{1/2} = 85500nD^{1/2}AC \quad (\text{Eq 10})$$

Avec  $A$  : surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ),

$D$  : coefficient de diffusion de l'espèce étudiée ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),

$C$  : concentration de l'espèce étudiée ( $\text{mol}.\text{cm}^{-3}$ ).

La forme de la courbe  $E=f(t)$  dépend de la réversibilité de la réaction électrochimique.

## II. Techniques physico-chimiques

### 1. Microscopie

Il y a trois branches connues de la microscopie : la microscopie optique, la microscopie électronique et la microscopie à sonde de balayage [94]. Les microscopies optique et électronique impliquent la diffraction, la réflexion, la réfraction des rayonnements électromagnétiques ou de faisceaux d'électrons en interaction avec l'échantillon, et collectent ces rayonnements afin de créer une image. La microscopie à sonde locale forme des images de surface à l'aide d'une sonde physique qui balaye l'échantillon [95], un type connu est le microscope à force atomique (AFM).

Dans notre travail, nous utiliserons la microscopie optique, MEB pour la caractérisation et l'observation de la surface de nos différentes électrodes de travail.

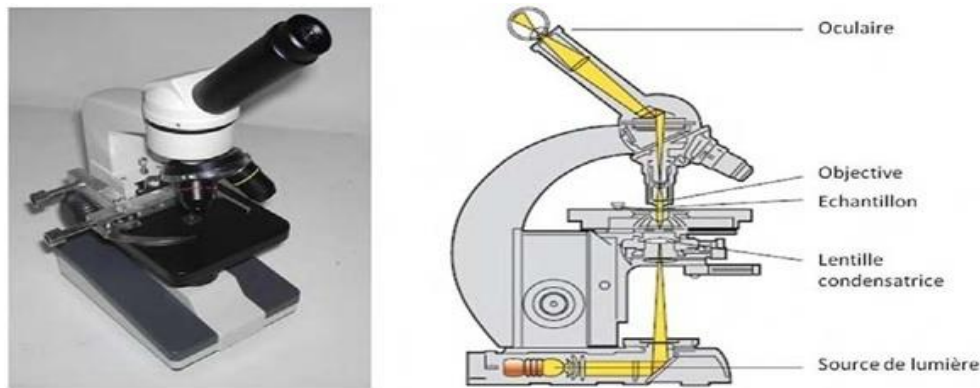
#### 1.1. Microscopie optique

Le microscope optique est muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et de séparer les détails de cette image, et son pouvoir de résolution, afin qu'il soit observable par l'œil humain [96]. Les microscopes optiques peuvent être très simples. La figure 33 montre



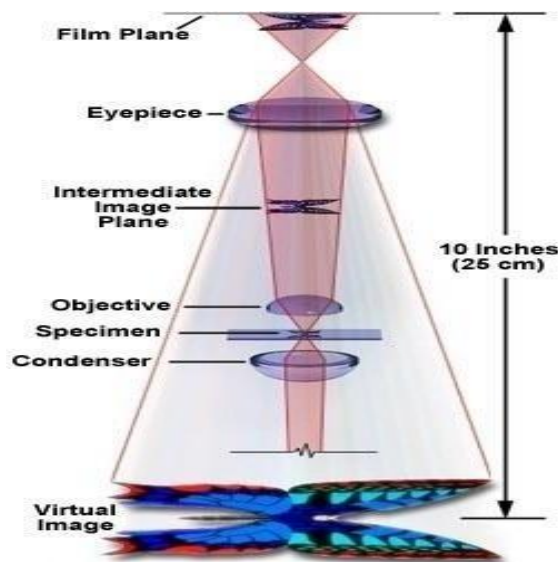
l'image et le schéma constitutif d'un microscope optique simple, mais il existe beaucoup de conceptions complexes qui visent à améliorer la résolution et le contraste de l'échantillon. De plus, l'image d'un microscope optique peut être capturée par des caméras qui sont sensibles à la lumière pour produire une micrographie.

Initialement, les images ont été capturées par un film photographique, mais les développements modernes ont grandement amélioré la qualité des appareils photo numériques permettant la capture d'images numériques avec une résolution suffisante [97]. Des microscopes purement numériques sont maintenant disponibles et utilisent une caméra qui permet d'examiner un échantillon, montrant l'image obtenue directement sur un écran d'ordinateur sans avoir besoin d'oculaires.



**Figure 33:** Le microscope optique et son schéma constitutif

L'objet est transformé en une image réelle à l'aide d'un objectif. L'image se forme au plan focal d'un oculaire qui va pouvoir en donner ensuite une image virtuelle située à l'infini (fig.34). On peut déduire de ce simple schéma que le grossissement de l'appareil dépend non seulement des objectifs et des oculaires mais aussi des distances qui séparent les composants.



**Figure 34:** Formation de l'image (principe optique)

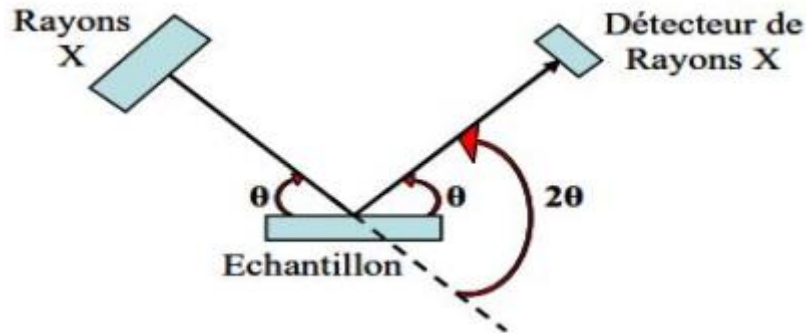
### 1.2. Microscopie électronique à balayage

Les poudres ont été examinées par microscopie électronique à balayage. Les poudres dispersées et collées sur le porte échantillon sont métallisées sous vide afin de les rendre conductrices. L'examen des micrographies renseigne sur la forme des cristallites, la distribution des formes et des tailles, l'état d'agglomération, et sur la porosité.

## 2. Diffraction des rayons X

Les phases que nous avons obtenues sont identifiées par leurs diffractogrammes de poudre de diffraction des rayons X. Les enregistrements sont effectués à température ambiante, sur un diffractomètre Philips PW 1710, utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

Les enregistrements des diffractogrammes de poudre sont effectués de manière systématique, pour chaque produit synthétisé, sur l'intervalle de valeurs d'angle  $2\theta$  variant de 10 à 70 degrés, par pas de 0.02 degré, avec un temps de comptage de 1 seconde par pas. (Fig.35)



**Figure 35:** Illustrations du montage de Bragg de diffraction des rayons X et de la définition des Angles.

L'identification des raies obtenues se fait par comparaison avec celles des fichiers de référence établis par Joint Committee for Powder Diffraction File (J.C.P.D.F).

En diffraction, seule la diffusion cohérente est exploitée. Un échantillon cristallin réfléchit les rayons X, mais seulement pour les angles qui vérifient la relation de Bragg :

$$2d \cdot \sin\theta = k\lambda \text{ (Eq.11)}$$

Connaissant la longueur d'onde du rayonnement X incident, la mesure de l'angle de réflexion permet de déterminer les distances interréticulaires caractéristiques du ou des composés cristallins.

### 3. Spectrométrie infrarouge

La spectroscopie infrarouge constitue une méthode puissante d'étude des apatites. Elle fournit souvent des données structurales qui ne peuvent pas être atteintes par d'autres techniques.

Le rayonnement électromagnétique interagit avec la matière en donnant des effets différents selon l'énergie ou la fréquence qui lui est caractéristique. Les radiations infrarouges ont des nombres d'ondes comprises entre  $15400 \text{ cm}^{-1}$  et  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Les absorptions dans le domaine de l'infrarouge sont utilisées pour l'analyse d'échantillons divers.

Le domaine infrarouge peut être divisé en trois régions :

- l'infrarouge lointain de  $10$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$
- l'infrarouge moyen de  $400$  à  $5000 \text{ cm}^{-1}$
- le proche infrarouge de  $5000$  à  $12500 \text{ cm}^{-1}$

L'infrarouge moyen est le plus utilisé car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. L'énergie de vibration des liaisons interatomiques correspond à l'énergie de rayonnements infrarouge.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un appareil PERKIN-ELMER FTIR à transformée de Fourier (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Des pastilles sont préparées par ajout du bromure de potassium à la poudre du produit (environ 2mg de poudre pour 300mg de KBr) et le mélange est homogénéisé par broyage puis comprimé.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L.R. Bravo-Sanchez, B. San Vicente de la Riva, J.M. Costa-Fernandez, R. Pereiro, A. SanzMedel, *Talanta*, 55 (2001)1071.
- [2] R.J. Waltman, J. Bargon, *Can. J. Chem.*, 64 (1986) 76.
- [3] A. El Mhammedi, A. Chtaini, A. El Bouadili, *Bull. Electrochem.*, 20 (2004) 533-537.
- [4] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 10 (2007) 1-12
- [5] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, *J. Hazard. Mater.*, 145 (2007) 1–7.
- [6] J.L. Anderson, L.A. Coury, Jr. et J. Leddy, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 519-89.
- [7] R.F. Lane, A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1401-10.
- [8] H.O. Finklea, *Electroanal. Chem.*, 19 (1996) 109-335.
- [9] A.J. Downard, *Electroanalysis*, 12 (2000) 1085-96.
- [10] R.W. Murray, *Electroanal. Chem.*, 13 (1984) 191-386.
- [11] M. Kaneko, D. Woehrl, *Adv. Polym. Sci.*, 84 (1998) 141-228.
- [12] J. Schreurs, Thesis, Eindhoven University of Technology (1983).
- [13] R.F. Lane, A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1401.
- [14] J.M. Pinilla, L. Hernandez, A.J. Conesa, *Anal Chim. Acta*, 319 (1996) 25.
- [15] Yull. D'yachenko, V.V. Kondrat'ev, *Z.H. Anal. Khim.*, 53 (1998) 401.
- [16] K.H. Lanouette, Z.I. Bhatti, H. Toda, K. Furukawa *Chem. Eng.* 84 (1977) 99.
- [17] G. Touillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 173.
- [18] A. Desbene-Monvernay, P.C. Lacaze, J.E. Dubois, *J. electroanal. Chem.*, 129 (1981) 229. b- A. Desbene-Monvernay, J.E Dubois, P.C Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, 189 (1985) 51.
- [19] J. Rault-Berthelot, J. Simonet, *N. J. de chimie*, 10 (1986)169. *Soc.*, 103 (1981) 1.
- [20] H.D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T.J. Meyer, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1.
- [21] J.M. Galvert, R.H. Schmehl, B.P. Sullivan, J.S. Facci, T.J. Meyer, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2151.
- [22] G.E. Jeffrey, H.S. Munro, D. Parker, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 644.
- [23] S. Cosnier, A. Deronzier, J.C. Moutet, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2390.
- [24] A. Bettelheim, B.A. White, S.A. Raybuck, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1009.
- [25] R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4481-3.
- [26] D.M.T. O'Riordan, G.G. Wallace, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 131.
- [27] M.A. Rahman, M.-S. Won, Y.-B. Shim, *Anal. Chem*, 75 (2003) 1129.
- [28] M.A. Rahman, D.S. Park, M.-S. Won, S.-M. Park, Y.-B. Shim, *Electroanalysis*, 16 (2004) 1370.
- [29] E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis and D. Jannakoudakis, *Synth. Met.*, 9 (1984) 19
- [30] A. D. Jannakoudakis, E. Thcodoridou, D. Jannakoudakis, *Synth. Met.*, 10 (1985) 131.
- [31] E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis, J. O. Besenhard and R. F. Sauter, *Synth. Met.*, 14 (1986) 125.
- [32] A.M. Vasil'ev, Z.A. Temerdashev, T.G. Tsyupko, *Zh Anal. Khim*, 54 (1999) 728.
- [33] H. Huang, P.K Dasgupta, *Anal. Chim. Acta*, 380 (1999) 27.

- [34] I. Svancara, M. Pravda, M. Hvizdalova, K. Vytras, K. Kalcher and *Electroanalysis*, 6 (1994) 663.
- [35] Ch. Comninellis, G.P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 335.
- [36] R. Kotz, S. Stucki, B.J. Carcer, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 14-99.
- [37] N.J. Bunce, S.G. Merica, J. Lipkowski, *Chemosphere*, 35 (1997) 2719.
- [38] L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 951.
- [39] Ch. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 108.
- [40] A.M. Polcaro, S. Palmas, S. Dernini, *Curr. Top. Electrochem.*, 4 (1997) 137.
- [41] B.B. Brodie, and Axelrod, J., *J. Pharm. Exp. Ther.*, 94 (1948) 29.
- [42] J. Iniesta, J. González-García, E. Expósito, V. Montiel, A. Aldaz, *Water Res*, 35 (2001) 3291.
- [43] K. Ravichandran, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1586-91.
- [44] R.C. Bower, R.W. Murray, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 461.
- [45] G.L. Lundquist, G. Washinger, J.A. Cox, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 319.
- [46] M.A. Ruizbarrio, J.M. Pingarron Carrazon, *J. Anal. Chem.*, 344 (1992) 34.
- [47] A.R. Paniagua, M.D. Vazquez, M.L. Tascon, P.S. Batanero, *Electroanalysis*, 5 (1993) 155.
- [48] T. Kuwana, W.G. French, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 241.
- [49] F.A. Schult, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 10 (1995) 95.
- [50] R.P. Baldwin, L. Kryger, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1790.
- [51] J. Wang, T. Martinez, *Electroanalysis*, 2 (1990) 419.
- [52] J. Linquist, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1006.
- [53] K. Kalcher, *Electroanalysis*, 2 (1990) 419.
- [54] B.F. Walknis, J.R. Sehling, E. Kariv, L.L. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3549.
- [55] T. Yao, S. Musha, *Anal. Chim. Acta*, 110 (1979) 203.
- [56] C. Lamy, J.-M. Léger, *J. Chim. Phys.*, 88 (1991) 1649.
- [57] E. Morallon, F. Cases, J.L. Vasanez, A. Aldaz, ISE 42nd Meeting, Montreux-Switzerland, p. 70-81.
- [58] Z. Liu, L. Hong, M.P. Tham, T.H. Lim, H. Jiang, *J. Power Sources*, 161 (2006) 831-835.
- [59] L. Xuguang, I.-M. Hsing, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3477-3483.
- [60] T. Kuwana, W.G. French, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 241-2.
- [61] M. A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 5925.
- [62] R. R. Adzic, M. L. Avramov-Ivic and A. V. Tripkovic, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1353.1996.
- [63] Association Internationale Pour l'Étude des Argiles, Newsletter n°32, February 1996.
- [64] L. Pauling, *Nature de la liaison chimique*. Paris : Presses Universitaires de France, 1949.
- [65] H.H. Girault, *Electrochimie : physique et analytique*, Presses polytechnique et universitaires romandes, (2001).
- [66] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Voltampérométrie\\_cyclique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Voltampérométrie_cyclique), le 16 mars 2016.
- [67] F. Le Floch, A. Thuair, G. Bidan, J-P. Simonato; 14 (2009) 145705.
- [68] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz *J. Electroanal. Chem*; 1491-2 (1983) 101-113.
- [69] D. Devilliers et E. Mahé, *Cellules électrochimiques: aspects thermodynamiques et Cinétiques*; (2003).
- [70] P. Gamache, D. Meyer, M. Granger and I. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 15 (2004) 1717-1726.

- [71] Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, England; (1985) p.251-283.
- [72] M.C. Wigand et coll., 1992. *Phytochemistry*, 31, 4317-4324
- [73] L. Campanella, A. Bonanni, D. Bellantoni, G. Favero and M. J. Pharm. Biomed. Anal., 36 (2004) 91-99.
- [74] S. Chevion, E. M. Berry, N. Kitrossky and R. Kohen, *Free Radic. Biol. Med.*, 22 (1997) 411-421.
- [75] R. L. Prior and G. Cao, *Free Radic. Biol. Med.*, 27 (1999) 1173-1181.
- [76] S. Martinez, L. Valek, J. Resetic and D. F. Ruzic, *J. Electroanal. Chem.*, 588 (2006) 68-73.
- [77] A. Urios, M. LARGERON, M.-B. Fleury and M. Blanco, *Free Radic. Biol. Med.*, in press (2005)
- [78] S. Chevion, M. A. Roberts and M. Chevion, *Free Radic. Biol. Med.*, 28 (2000) 860-870.
- [79] O. Firuzi, A. Lacanna, R. Petrucci, G. Marrosu and L. Saso, *Biochim. Biophys. Acta*, 1721 (2005) 174-184.
- [80] T. Fryatt, H. I. Petterson, W. T. Gardipee, K. C. Bray, S. J. Green, A. M. Z. Slawin, H. D. Beall and C. J. Moody, *Bioorg. Med. Chem.*, 12 (2004) 1667-1687.
- [81] B. Dakova, J.-M. Kauffmann, M. Evers, L. Lamberts and G. J. Patriarche, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1133-1138.
- [82] S. J. Sadeghi, G. Gilardi and A. E. G. Cass, *Biosens. Bioelectron.*, 12 (1997) 1191-1198.
- [83] E. I. Iwuoha, S. Joseph, Z. Zhang, M. R. Smyth, U. Fuhr and P. R. Ortiz de Montellano, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 17 (1998) 1101-1110.
- [84] N. S. Lawrence, E. L. Beckett, J. Davis and R. G. Compton, *Anal. Biochem.*, 303 (2002) 1-16.
- [85] H. Hotta, H. Sakamoto, S. Nagano, T. Osakai and Y. Tsujino, *Biochim. Biophys. Acta*, 1526 (2001) 159-167.
- [86] B. Blankert, O. Vosters, J.-M. Kauffmann and J. Nève, Evaluation du potentiel rédox de divers composés à groupement THIOL par voltampérométrie cyclique. Journées d'Electrochimie. 2005, St Malo, 152.
- [87] O. Vosters, Contributions à l'étude du pouvoir antioxydant et des propriétés immunomodulatrices d'un composé à groupement thiol, le nacystelyn., Thèse, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, 2003.
- [88] E. I. Korotkova, Y. A. Karbainov and A. V. Shevchuk, *J. Electroanal. Chem.*, 518 (2002) 56-60.
- [89] J.C. Miller, J.N. Miller, *Analyst*, 113 (1988) 1351-1356.
- [90] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Perrot, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 1125-1132.
- [91] B.D. Epstein, E. Dalle-Molle, J.S. Mattson, *Carbon*, 9 (1971) 609.
- [92] V.L. Snoeyink, W.J. Weber, *Progr. Surface Membrane Sci.*, 5 (1972) 63.
- [93] H.J.S. Sand, *Phil. Mag.*, 1 (1901) 45.
- [94] M. Abramowitz, M.W. Davidson, *Introduction to Microscopy. Molecular Expressions.*
- [95] J.W. Cross, *Scanning Probe Microscopy.*
- [96] S. Bradbury and B. Bracegirdle; *Introduction to Light Microscopy*; BIOS Scientific Publishers Ltd., Oxford, UK; p-123; 1998.
- [97] M. Abramowitz; *Photomicrography: A Practical Guide*; OlympusAmerica, Inc.; Melville, New York, p-73; 1998.

## **CHAPITRE III:**

# **Etude d'une électrode à pâte de carbone modifiée par le polycaprolactone**

## Introduction

Les métaux lourds sont connus par leurs effets nocifs pour l'environnement [1]. La contamination de l'environnement par des traces de métaux toxiques, en particulier, le plomb et le cadmium, constitue actuellement un souci majeur dans plusieurs pays. Il en résulte une demande croissante en moyens d'analyse de polluants, en particulier dans les milieux naturels, car il est nécessaire de pouvoir les identifier et de les quantifier sous forme de traces et d'ultra-traces à l'aide de méthodes d'analyses fiables, sensibles, reproductibles et peu coûteuses [2].

Les méthodes électroanalytiques utilisant des électrodes chimiquement modifiées ont connu un développement considérable ces dernières années pour la détection de ces micropolluants organiques et inorganiques. Ces électrodes ont été utilisées pour leur grande sensibilité dans différents solvants et pour leur longue durée de vie [2,3]. Les modificateurs d'électrodes sont spécialement choisis pour capter d'avantage des analytes avant de les caractériser par des méthodes voltamétriques. Plusieurs modificateurs ont été utilisés en engendrant une haute sélectivité et sensibilité comme le dithizone [4], et la poudre de bismuth [5]. Les méthodes voltampérométriques sont particulièrement utilisées pour l'analyse d'une grande variété de composés organiques notamment le p-nitrophénol [6,7].

Le but de ce travail est d'étudier l'efficacité de la voltamétrie à balayage cyclique et à onde carrée, sur une électrode à pâte de carbone revêtue par le polycaprolactone, pour la détection électroanalytique de quelques métaux lourds.

### I. Partie expérimentale

#### I.1. Appareillages

Les vagues de voltammogrammes cycliques et à ondes carrées ont été effectuées avec le VoltaLab potentiostat (modèle PGSTAT 100, Eco Chemie BV, Utrecht, Les Pays-Bas) contrôlé par le logiciel de systèmes de traitement des données (logiciel Volta Lab master 4).

La cellule électrochimique a été configurée pour fonctionner avec trois électrodes, en utilisant CPE-polymère comme l'électrode de travail, l'électrode en plaque de platine comme électrode auxiliaire l'électrode d'argent (Ag/AgCl) comme électrode de référence. Le pH-mètre (Radiometer Copenhagen, PHM 210, Tacussel et en français) a été utilisé pour ajuster des valeurs de pH.

#### I.2. Réactifs et Produits chimiques :

- Solution électrolytique est NaCl 0,1 M.
- Monomère Caprolactame
- Eau ultra pure (Bidistillée)
- Les produits chimiques étaient de qualité analytique et utilisé sans autre purification.

#### I.3. Préparation de l'électrode à pâte de carbone revêtue par un polymère

L'électrode de travail a été préparée en mélangeant la poudre de carbone graphite à l'huile de paraffine (est un liant non conducteur) et à un solvant organique (l'éthanol), dans un petit mortier jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Par la suite, la pâte est insérée manuellement dans la cavité cylindrique du corps de



l'électrode (surface géométrique d'environ 0.1256 cm<sup>2</sup>). Le contact électrique est établi avec une barre de carbone [8].

#### I.4. Procédure

La surface de l'électrode préparée a été séchée à la température du laboratoire pendant 24 heures. Un polissage rigoureux de la surface à l'aide d'un papier lisse permet d'éliminer toutes les irrégularités et obtenir une surface régulière, ensuite la surface de l'électrode est lavée avec de l'eau bidistillée. En fin l'électrode est transférée dans une cellule électrochimique, de 100 ml de capacité, contenant la solution électrolytique, NaCl 0,1M et le monomère de  $\epsilon$ -caprolactame. Un film de polymère évolue à la surface de l'électrode à pâte du carbone lors du balayage, répété à 100 mV/s, de potentiel, en mode voltamétrie cyclique.

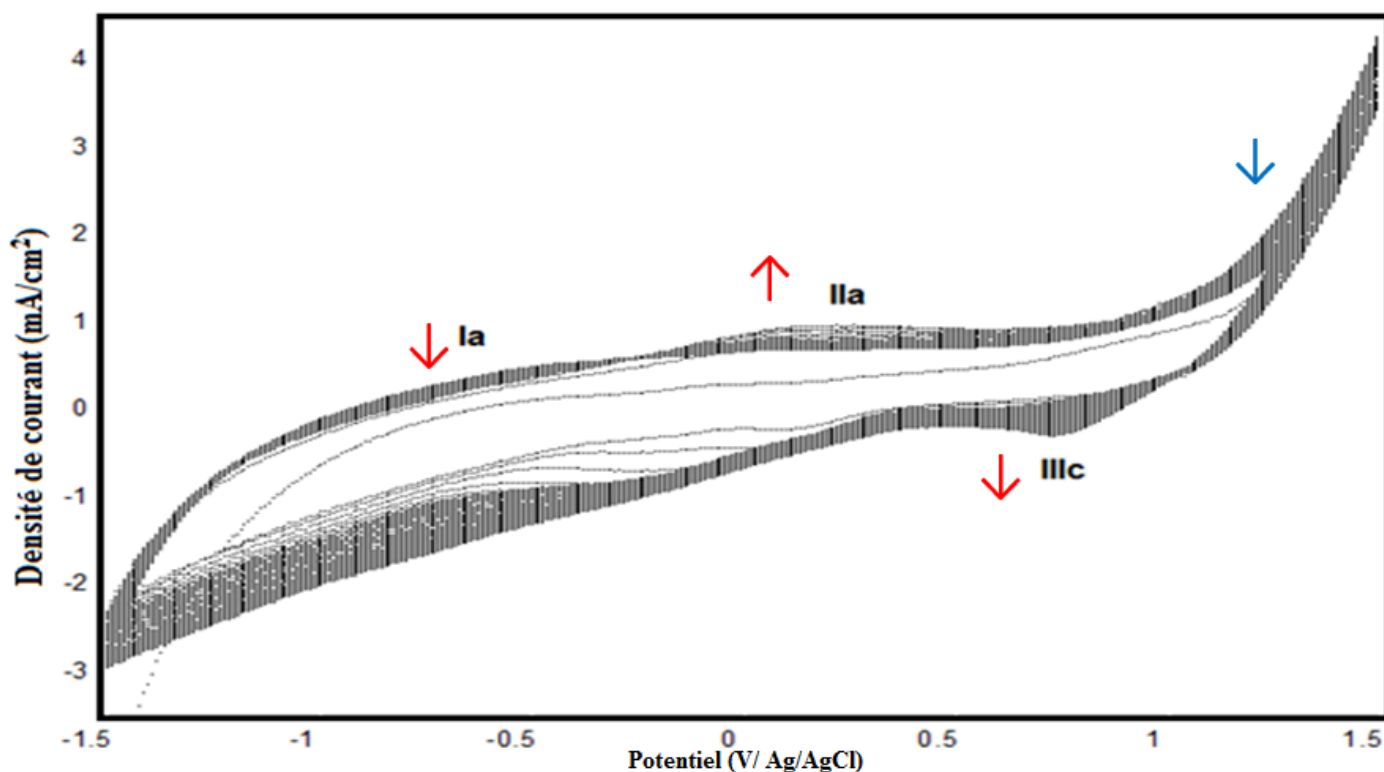
## II. Résultats et discussion

### II.1. Caractérisation de l'électrode modifiée revêtue par un polymère

#### II.1.1. Electro polymérisation de monomère de $\epsilon$ -caprolactone

La polymérisation de  $\epsilon$ -caprolactone a été déclenchée par voie électrochimique, dans un milieu électrolytique neutre (NaCl 0,1 M). La voltamétrie cyclique permet d'obtenir un polymère stable, en plus le dépôt peut être contrôlé en suivant l'augmentation des pics d'oxydation.

La figure 36 représente une série de voltampérogrammes obtenus lors de l'électropolymérisation de  $\epsilon$ -caprolactone sur une électrode de carbone graphite (CPE), enregistrés avec une vitesse de balayage égale à 100 mV/s, dans la solution de NaCl (0,1 mol/l) contenant 2 ml de  $\epsilon$ -caprolactone, dans un intervalle de potentiel comprise entre -1,5 V et 1,5 V.

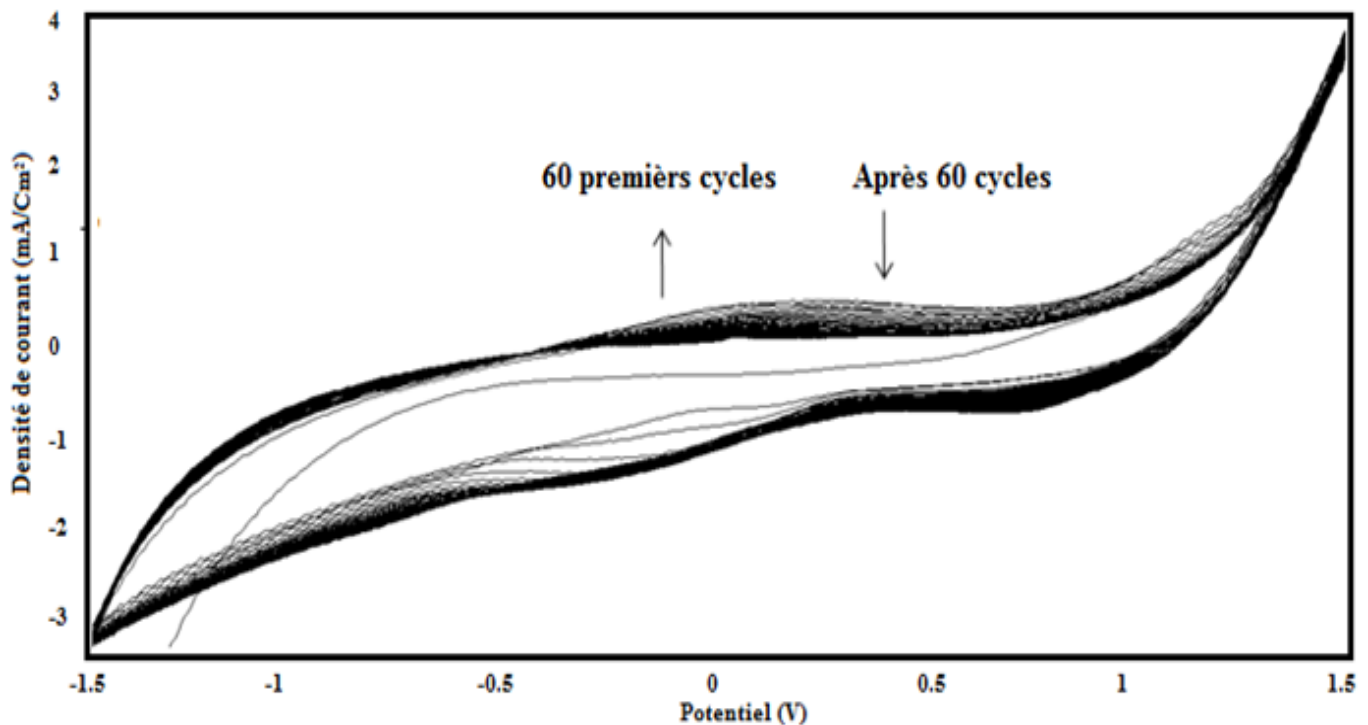


**Figure 36:** Voltamogrammes cycliques obtenus sur CPE en présence du  $\epsilon$ -caprolactone dans 0,1M de NaCl (pH=7) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s et 100 cycles.

On peut constater la présence de trois pics le première située à environ -0,5633 V, qui pourra être attribué à l'oxydation du monomère ( $\epsilon$ -caprolactone), le second à environ 0,23V attribuée à la croissance et le développement du polymère et le dernier a été observée lors du balayage cathodique à environ 0,733V correspond à la réduction du polycaprolactone. Malgré que densité de courants diminuent en fonction de nombre de cycle le polymère formée est reste suffisamment conducteur pour les utilités électrochimique

### II.1.2. Optimisation du nombre de cycles d'électropolymérisation

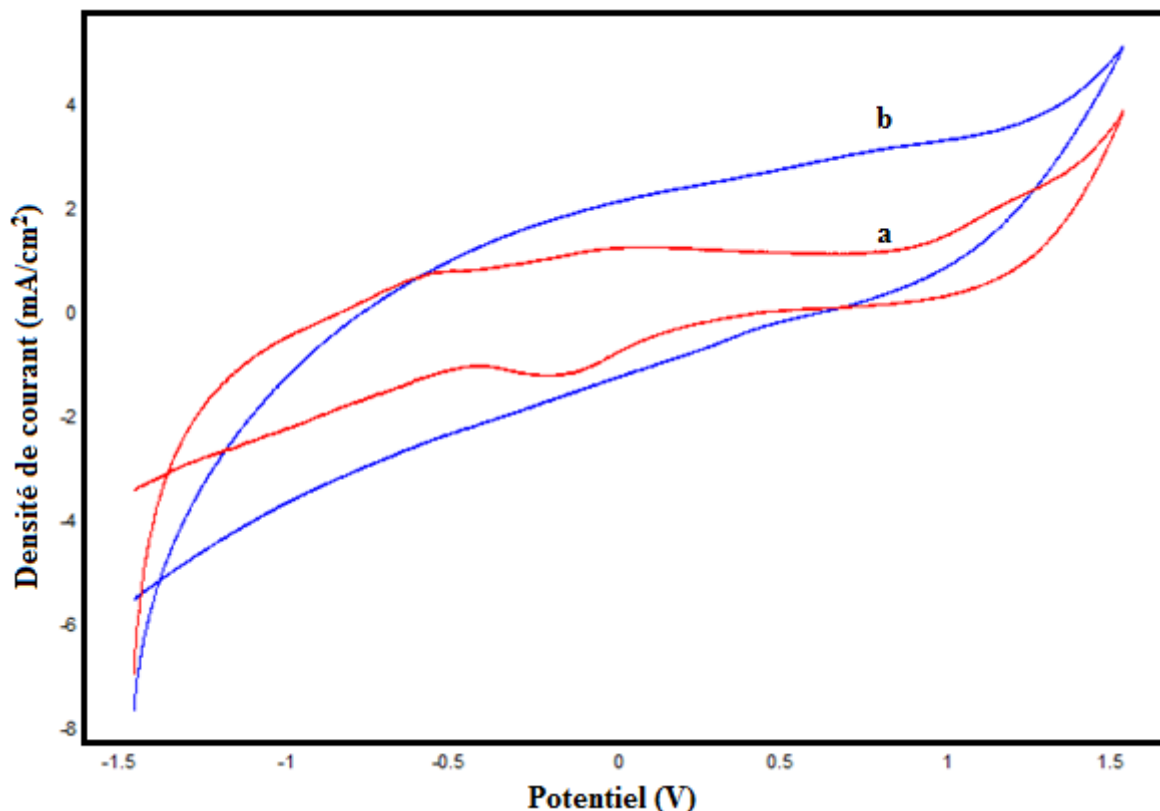
L'évaluation de la réponse de l'électrode au cours de la polymérisation a été étudiée en fonction du nombre de cycles de balayage. La réduction du polycaprolactone augmente avec le nombre de cycles pour un nombre de balayage compris entre 1 et 60. Cependant pour un nombre de cycles supérieur à 60. On note une diminution de l'amplitude du pic du courant d'oxydation du polycaprolactone [9].



**Figure 37:** Voltampérogrammes d'électropolymérisation du  $\epsilon$ -caprolactone dans électrolyte NaCl à 0,1 M à pH=7, sur CPE avec une vitesse de balayage 100 mV/s.

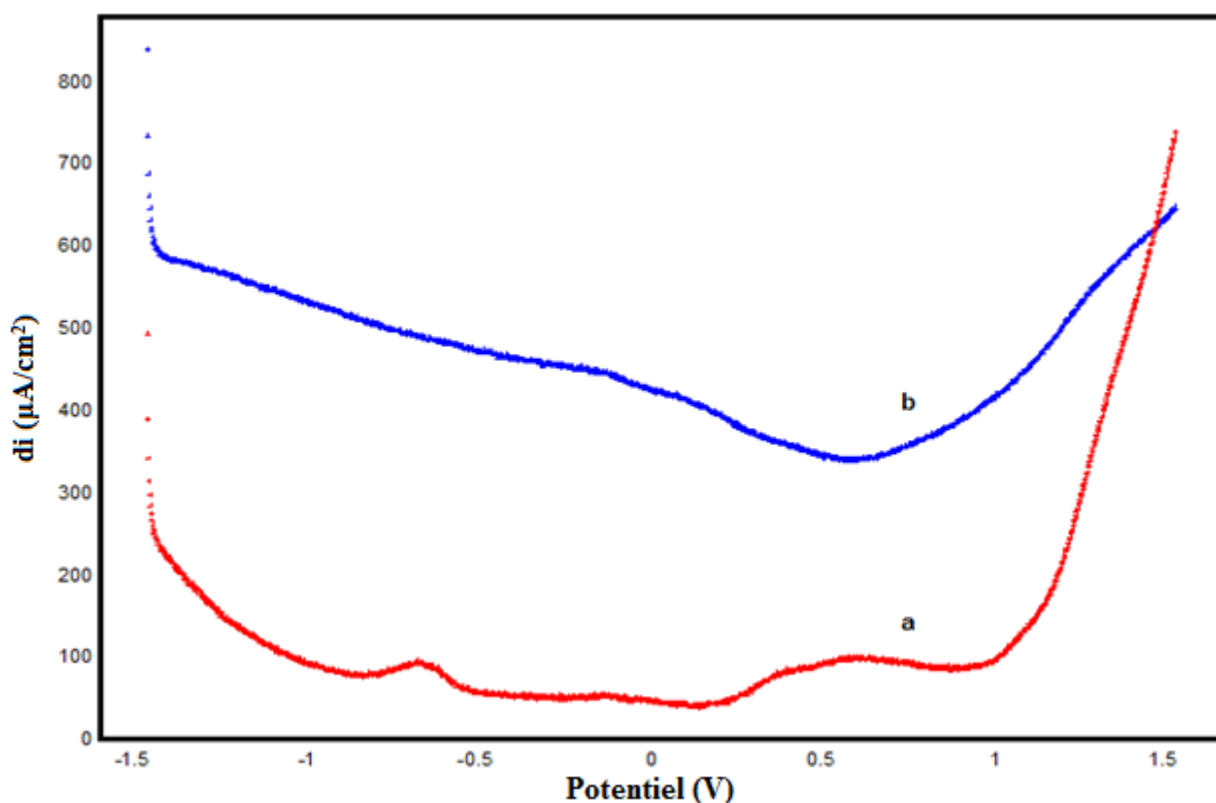
Un nombre important de cycles de polymérisation entraîne une diminution de la surface électrochimiquement active de l'électrode. Cet effet aura pour conséquence la diminution du rendement de la polymérisation, et par la suite le ralentissement de la croissance du film [10,11].

Les figures 38 et 39 représentent respectivement, les voltammogrammes cycliques et à ondes carrée enregistrés, en milieu électrolytique NaCl à 0,1 M dans une gamme de potentiels compris entre -1,5V et 1,5V, respectivement sur l'électrode CPE et CPE-polymère, à 100 mV.s<sup>-1</sup>.

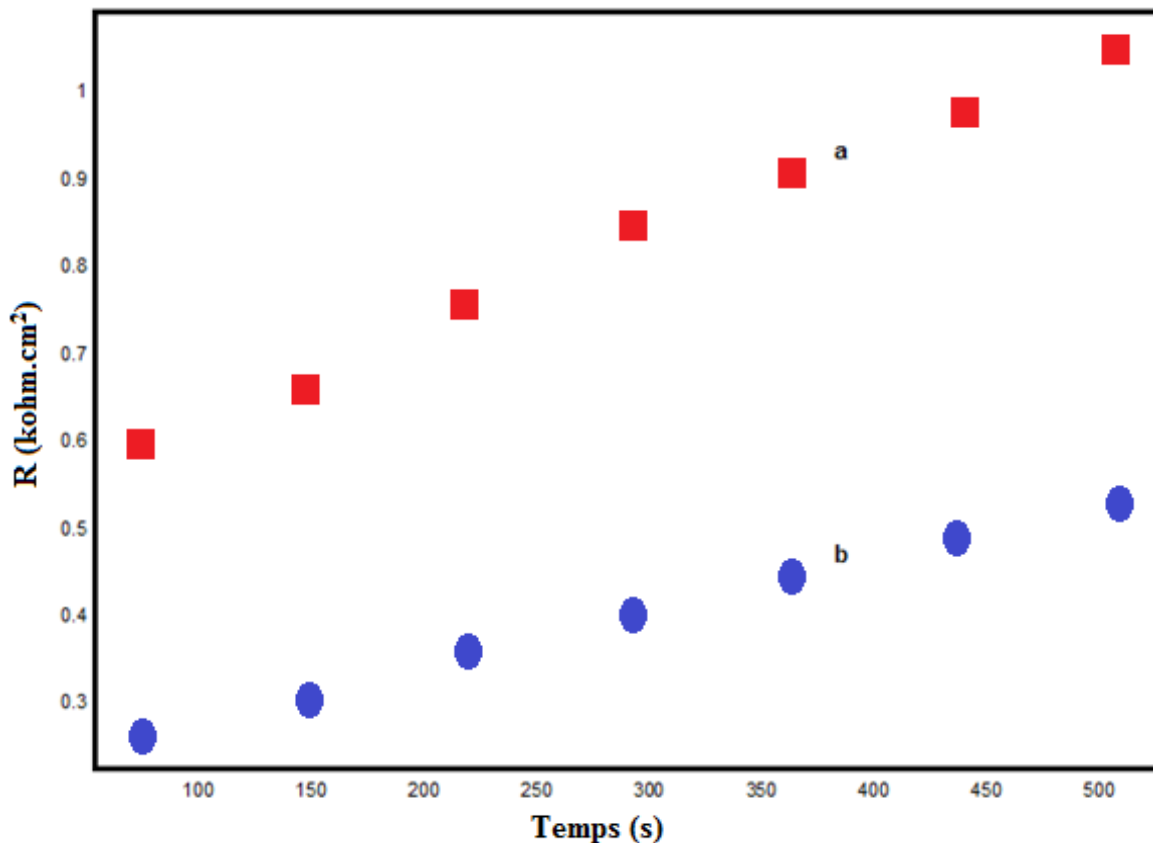


**Figure 38:** Voltamogrammes cycliques obtenus sur CPE en absence (a) et en présence (b) du polycaprolactone dans 0,1M a NaCl (pH=7) à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

En comparant les deux voltamogrammes, nous constatons que l'allure a changé ce qui suggère que l'électrode CPE est bien modifiée par le film de polycaprolactone le même résultat a été confirmé par voltamétrie linéaire (Figs. 38 et 39).



**Figure 39:** Voltamogrammes à ondes carrées obtenus sur CPE en absence (a) et en présence (b) du polycaprolactone dans NaCl à 1M (pH=7) à une vitesse de balayage de 100 mV/s.



**Figure 40:** Courbes de résistances de polarisation enregistrées sur CPE en absence (a) et en présence (b) de du polycaprolactone dans NaCl à 1M (pH=7) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

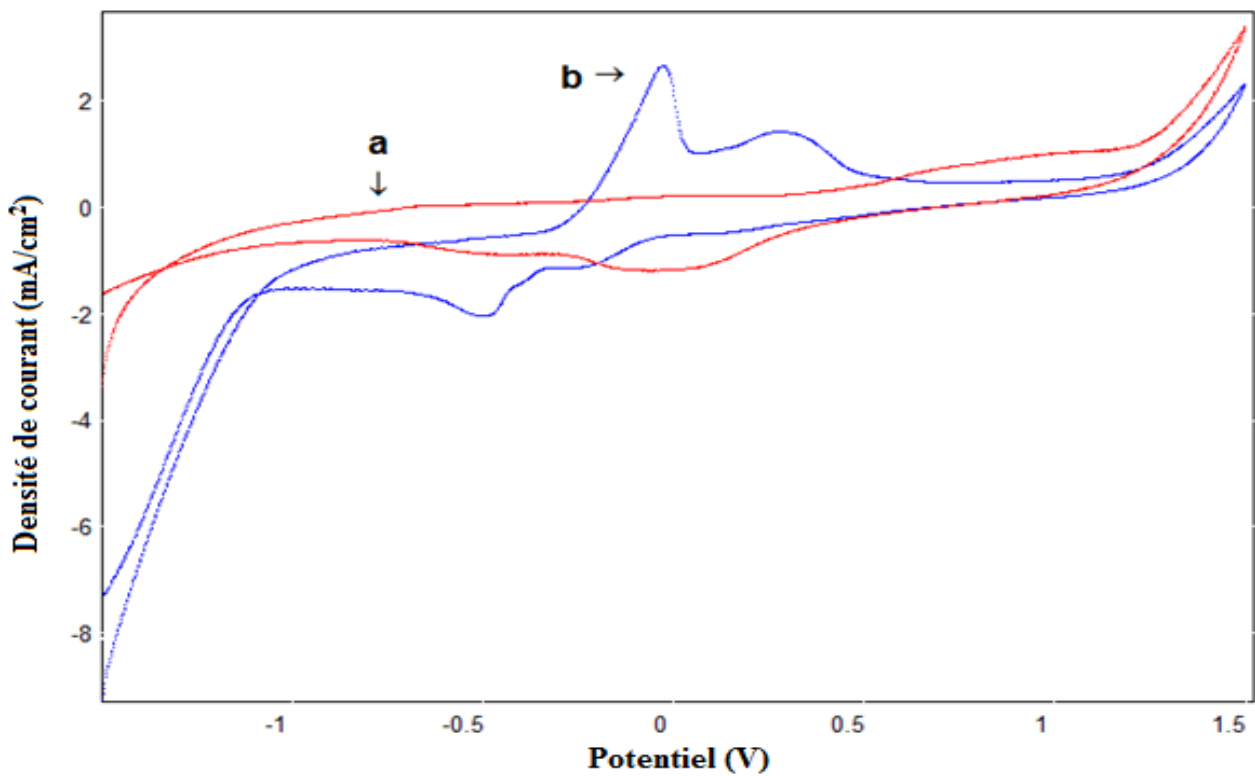
## II.2. Analyse électrochimique des métaux lourds

### II.2.1. Détection du cuivre

#### II.2.1.1. Optimisation des conditions expérimentales

Les conditions optimales, ont été établies au préalable, en mesurant l'intensité du pic en fonction des paramètres étudiés, en l'occurrence le temps de pré concentration, le pH et l'effet de la vitesse de balayage.

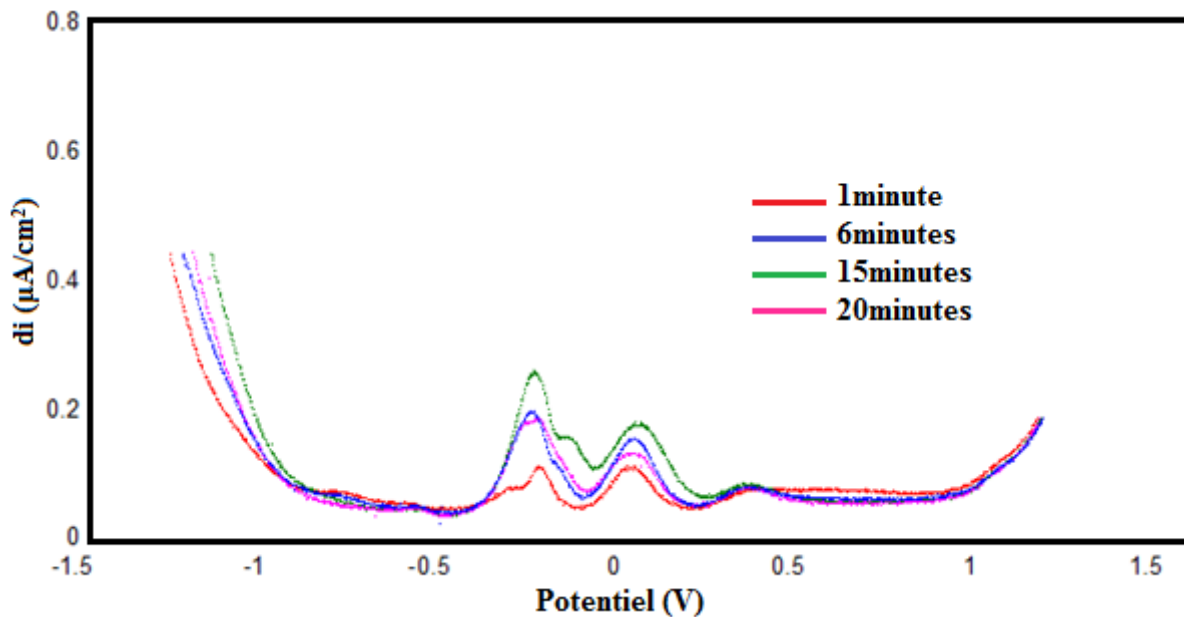
Des expériences préliminaires ont été menées pour étudier le comportement des voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode en pâte de carbone (CPE), dans une solution électrolytique NaCl à 0,1 M, en l'absence (courbe a) et présence (courbe b) des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Comme le montre la figure 43, la présence des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution se manifeste par l'apparition d'un pic dans le sens de balayage cathodique à environ -0,5 V, attribuée à la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , et deux pics anodiques à 0 V et 0,5 V qui pourraient être attribués à l'oxydation des ions de cuivre.



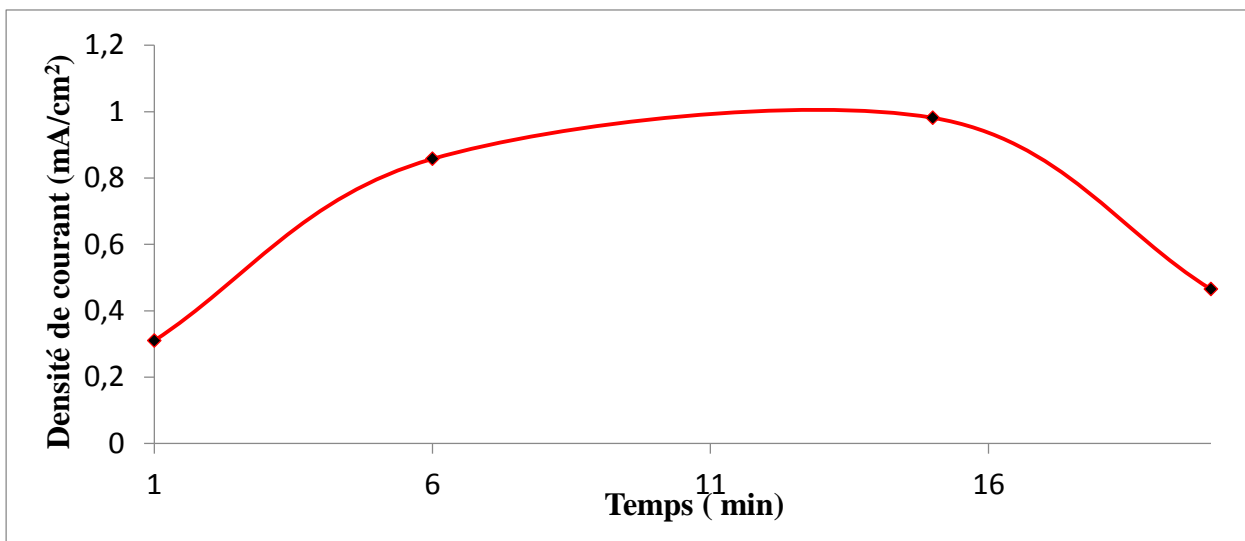
**Figure 41:** Voltamogrammes cycliques enregistrées sur CPE, dans une solution dans NaCl à 1M, (a) en absence de  $\text{Cu}^{2+}$ , (b) après l'accumulation dans une solution chargée d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### II.2.1.1.1. Influence du temps d'accumulation

La figure 42 montre les voltamogrammes à ondes carrée (SQW) enregistrés en présence de la CPE, en milieu 0,1 M NaCl après accumulation de l'électrode dans  $2,5 \text{ mmol.l}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  (pH= 2), pour différents temps de préconcentration. L'intensité de courant augmente avec l'augmentation du temps de préconcentration entre 0 et 11 minutes, puis elle se stabilise, en raison de la saturation de la surface (Fig. 43). Par conséquent, un temps de préconcentration de 15 minutes a été utilisé dans toutes les expériences ultérieures [12].



**Figure 42:** Voltamogrammes à ondes carrées enregistrées sur CPE, dans une solution de dans NaCl à 0,1M, après l'accumulation dans une solution chargée d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ , à différents temps de préconcentration.

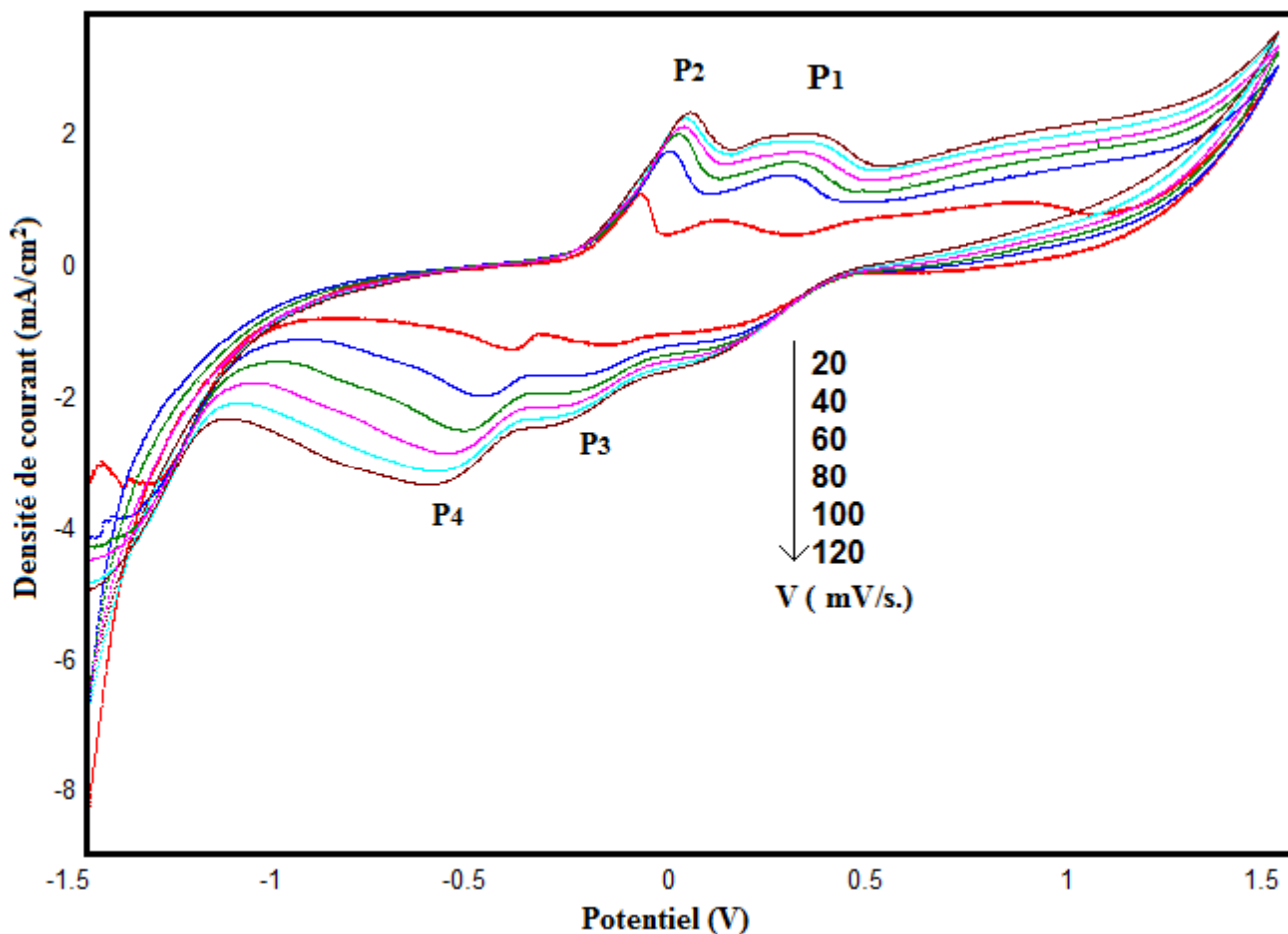


**Figure 43:** Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du cuivre (2,51 mmol.l<sup>-1</sup>) sur CPE dans NaCl (0,1M), pH=2,0.

#### II.2.1.1.2. Effet de la vitesse de balayage

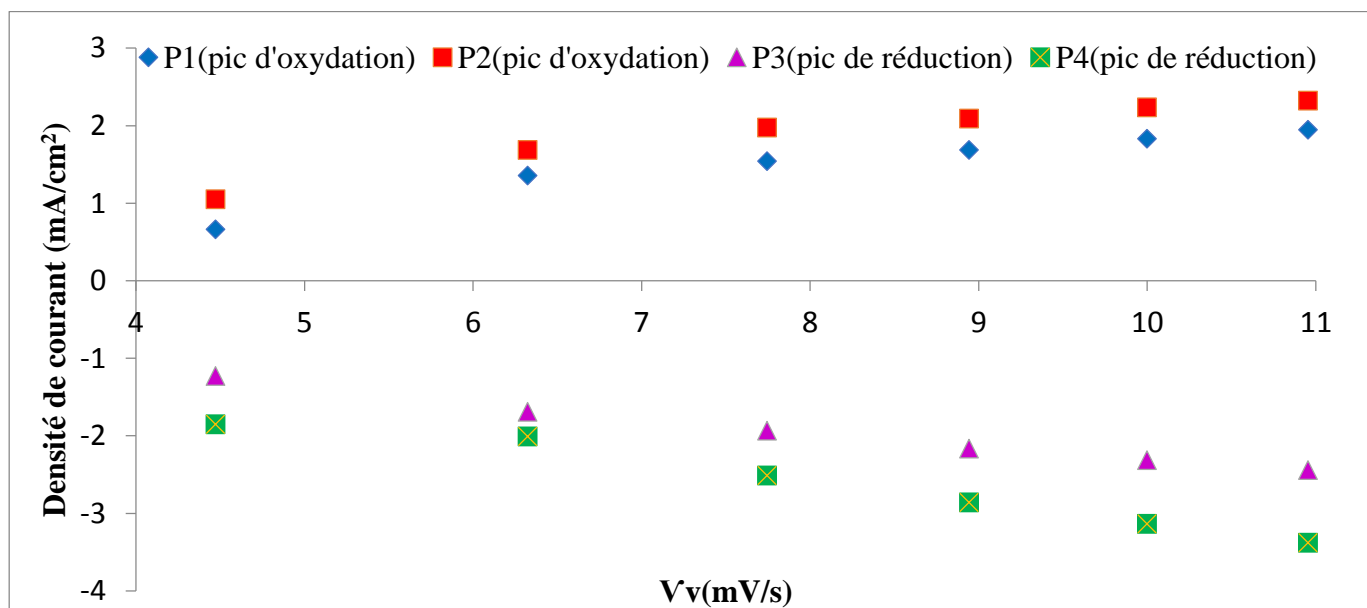
La figure 44 illustre des voltamogrammes cycliques enregistrés sur une électrode CPE, à différentes vitesses de balayages de potentiel. L'allure générale des voltamogrammes n'est pas atteinte. Par contre l'effet de la vitesse de balayage sur ces courbes est remarquable sur les densités des courants de pic et leurs potentiels correspondants.

En effet, lorsque la vitesse de balayage augmente la densité de courant de pic augmente et le potentiel se déplace vers les valeurs anodiques. Plus la vitesse de balayage devient importante, plus la surface de l'électrode libère des sites actifs.



**Figure 44:** Voltamogrammes cycliques enregistrés sur CPE avec 2,51mmol/l de cuivre dans 0,1M de NaCl (pH=2) à différentes vitesses de balayage de 20 à 120 mV.s<sup>-1</sup>.

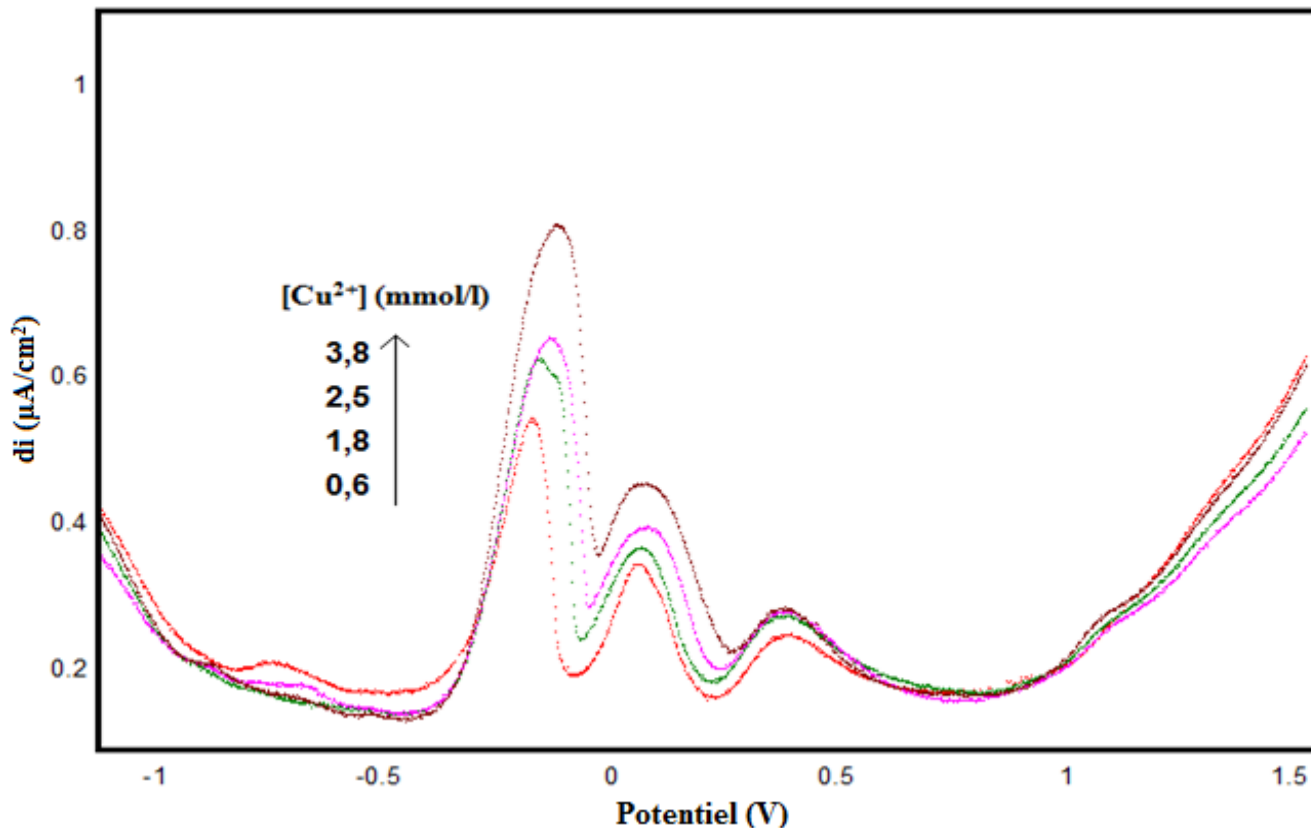
La figure 45, représente l'évolution de la densité de courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel. En effet l'allure est linéaire ce qui suggère que le système est régi par le transfert des électrons.



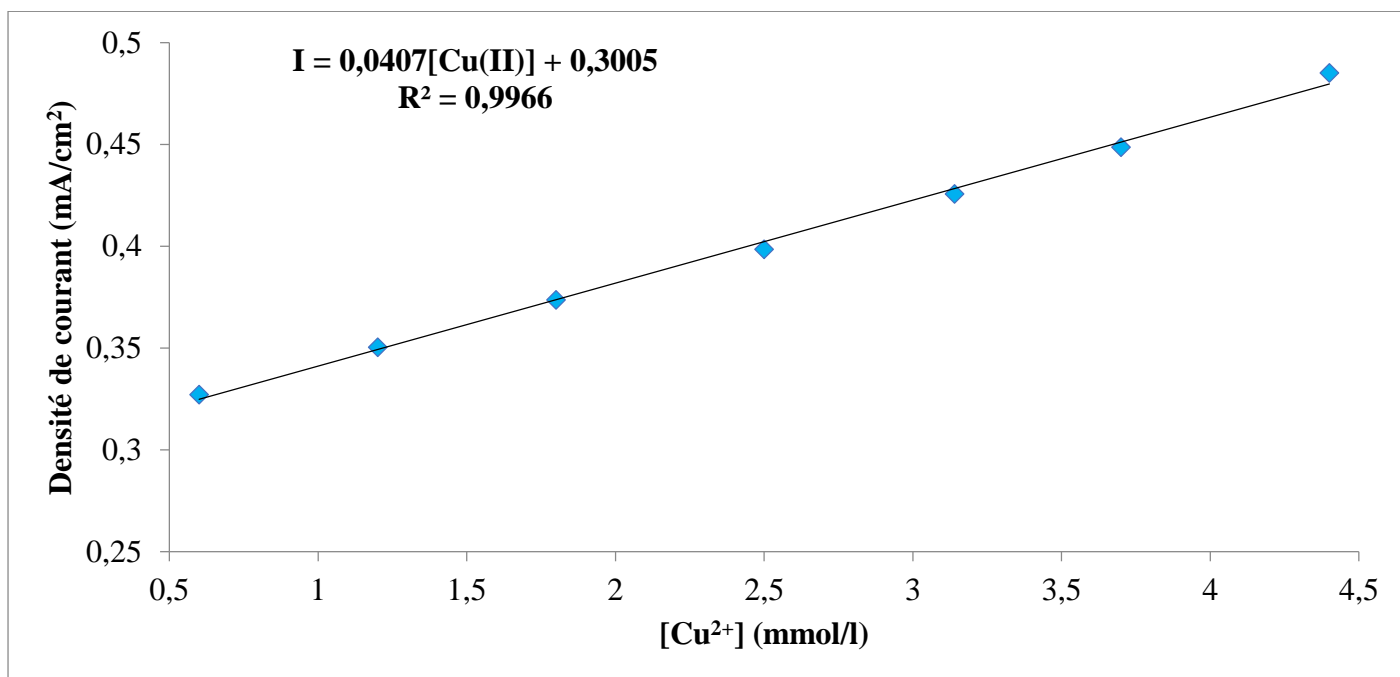
**Figure 45:** Influence de la racine de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydations et de réductions du cuivre obtenus par VC à la surface de CPE.

### II.2.1.1.3. Courbe de calibration

La variation des densités de courant, des pics anodique et cathodique, en fonction de la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  est représentée sur la figure 46. Une droite d'étalonnage a été tracée pour des concentrations comprises entre 0,6 et 3,1 mmol.l<sup>-1</sup> (fig.47).



**Figure 46:** Voltammogrammes à onde carrées de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de NaCl sur CPE,  $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .



**Figure 47:** Courbe de calibration

A partir de la courbe de calibration, nous avons déduit les différents paramètres analytiques, en particulier la limite de détection, la déviation standard et la limite de quantification (Tableau 3). Ces grandeurs



ont été déterminées en se basant sur la méthode Miller-Miller adoptée par notre laboratoire. La limite de détection atteinte est  $10^{-5}M$ .

Tableau 3: Paramètres de l'analyse

SD(mmol/l)	$1,66.10^{-4}$
LD(mmol/l)	$1,22.10^{-5}$
QD(mmol/l)	$4,06.10^{-5}$

#### II.2.1.1.4. Effet du pH

L'influence du pH sur les courants de pointe de  $Cu^{2+}$  du SQW a été étudiée dans l'intervalle de pH de 1,0 à 13 (Fig. 48). La densité de courant maximale correspond à un pic maximal à pH = 2. Une diminution de la densité de courant est observée lorsque le pH de la solution est supérieur à 2. Ainsi, le pH optimal pour la suite des manipulations a été fixé à 2 (Fig. 49). La diminution des densités du courants à des valeurs de pH plus élevées peut être expliquée par le fait que l'accumulation d'ions  $Cu^{2+}$  à la surface de l'électrode est conditionnée par la présence d'un excès de protons, tandis qu'à pH basique la présence de ions hydroxyde conduit à la formation d'espèces de  $Cu(OH)_2$  qui limitent l'accumulation de ions  $Cu^{2+}$ .

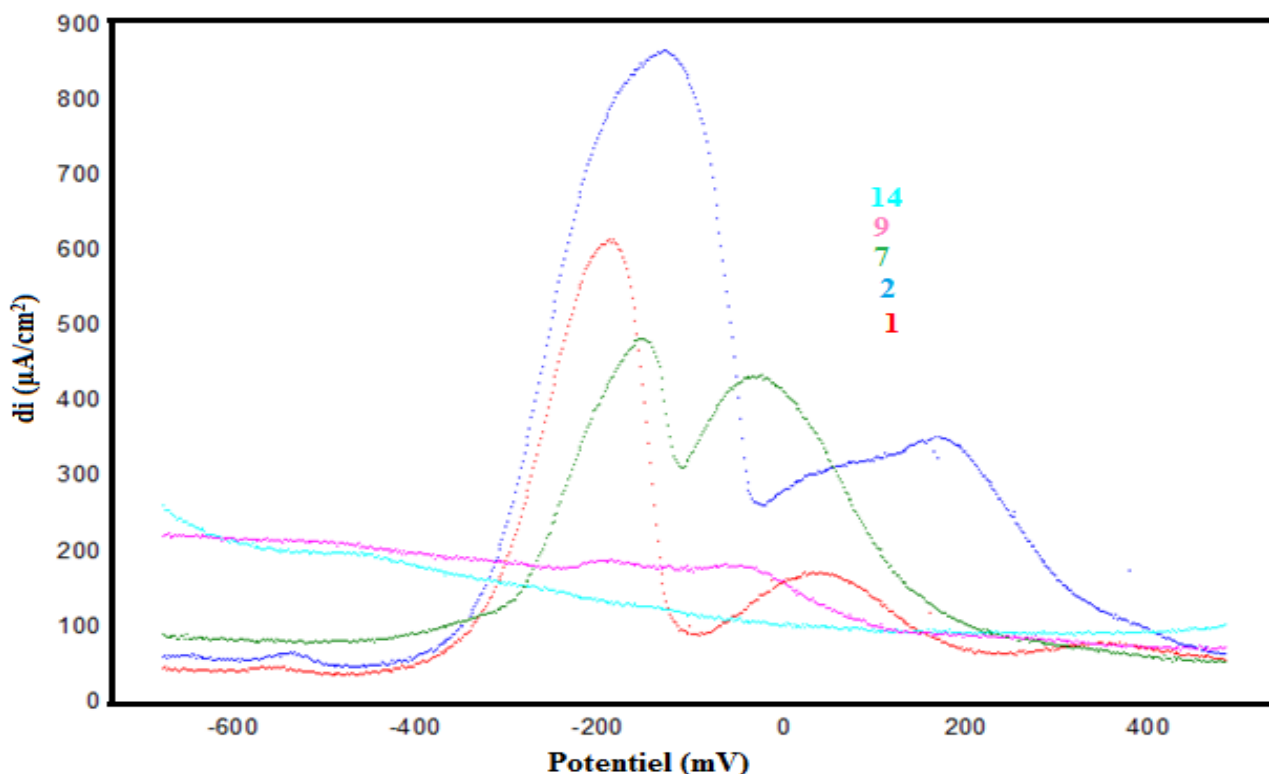
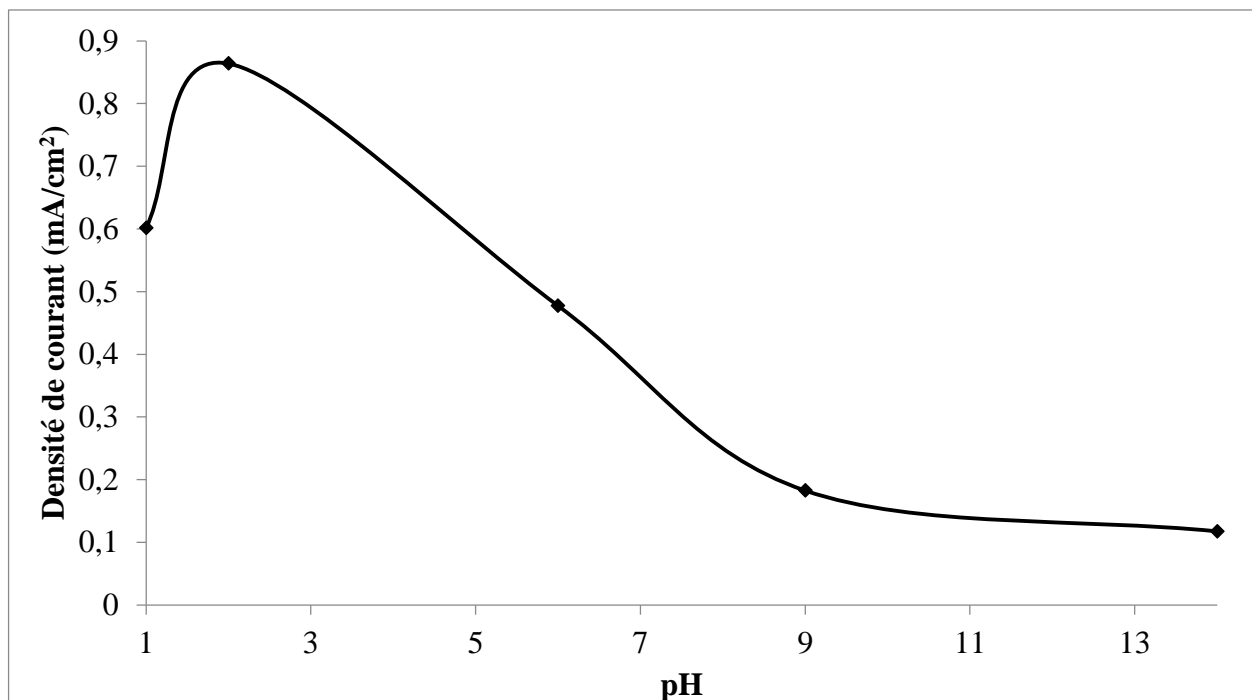


Figure 48: SQW enregistrées pour CPE dans une solution de 0.1 M NaCl après préconcentration dans une solution chargée d'ions  $Cu^{2+}$  ( $2,51 \text{ mmol. l}^{-1}$ ), à différentes valeurs de pH.



**Figure 49:** Influence du pH sur la réponse électrochimique du cuivre sur CPE en présence de  $2,51 \text{ mmol l}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### II.2.1.2. Electrode de CPE recouverte par le polycaprolactone

Les voltammogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode CPE-polymère, après accumulation dans des solutions chargées par des solutions à différentes concentrations en ions  $\text{Cu}^{2+}$ , sont illustrés par la figure 50. Chaque voltammogramme cyclique montre quatre pics chacun, deux dans la direction de balayage anodique à environ 0,1 V et 0,5 V, correspondant respectivement à l'oxydation du cuivre métal accompagnée de la libération de  $\text{Cu}^{2+}$  ions dans la solution et oxydation du cuivre qui reste adsorbé dans la matrice de la surface. Dans la direction cathodique, deux pics de réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , le premier à -0,1 V et la seconde vers -0,5 V. Les pics sont symétriques, ce qui suggère que les réactions sont réversibles.

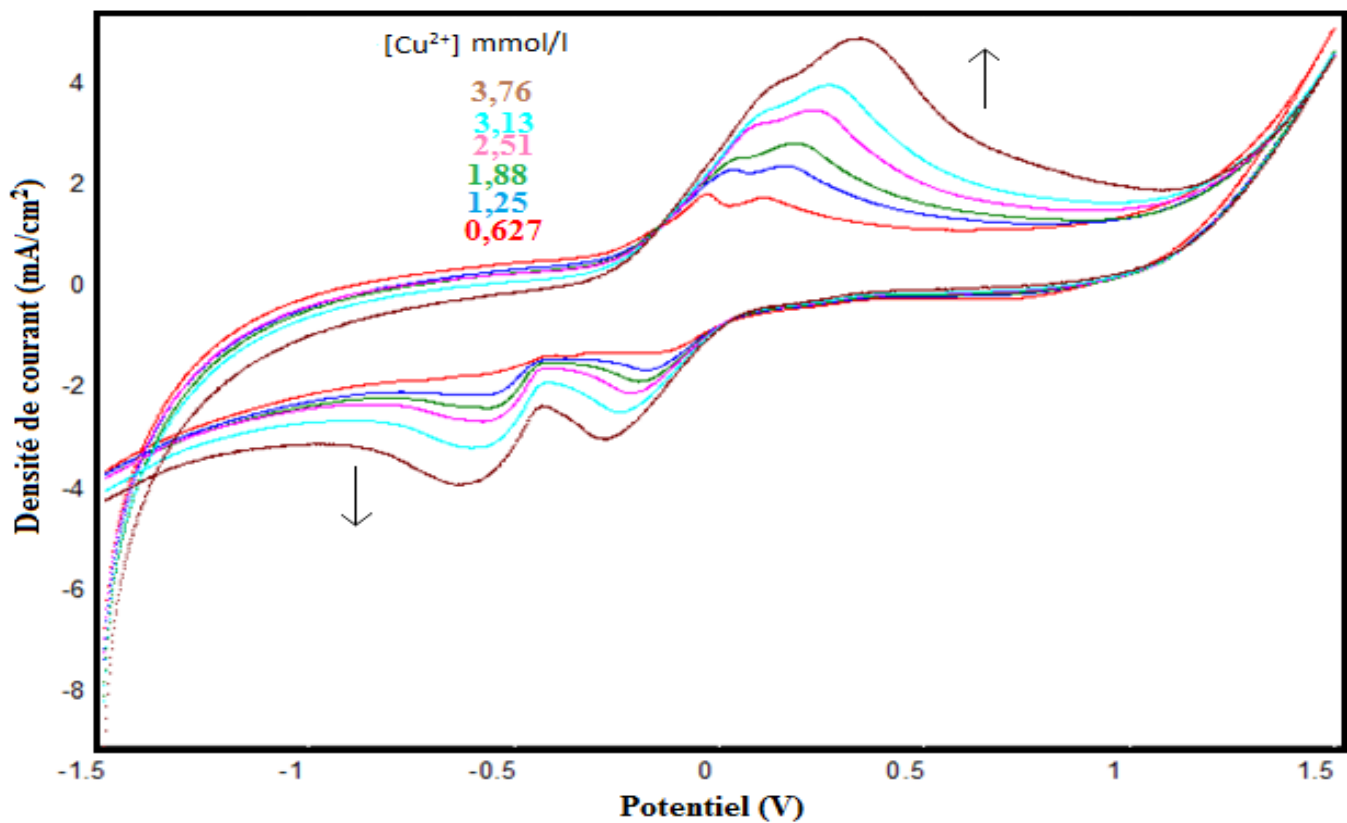


Figure 50: VC's de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de NaCl sur CPE-polymère,  $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

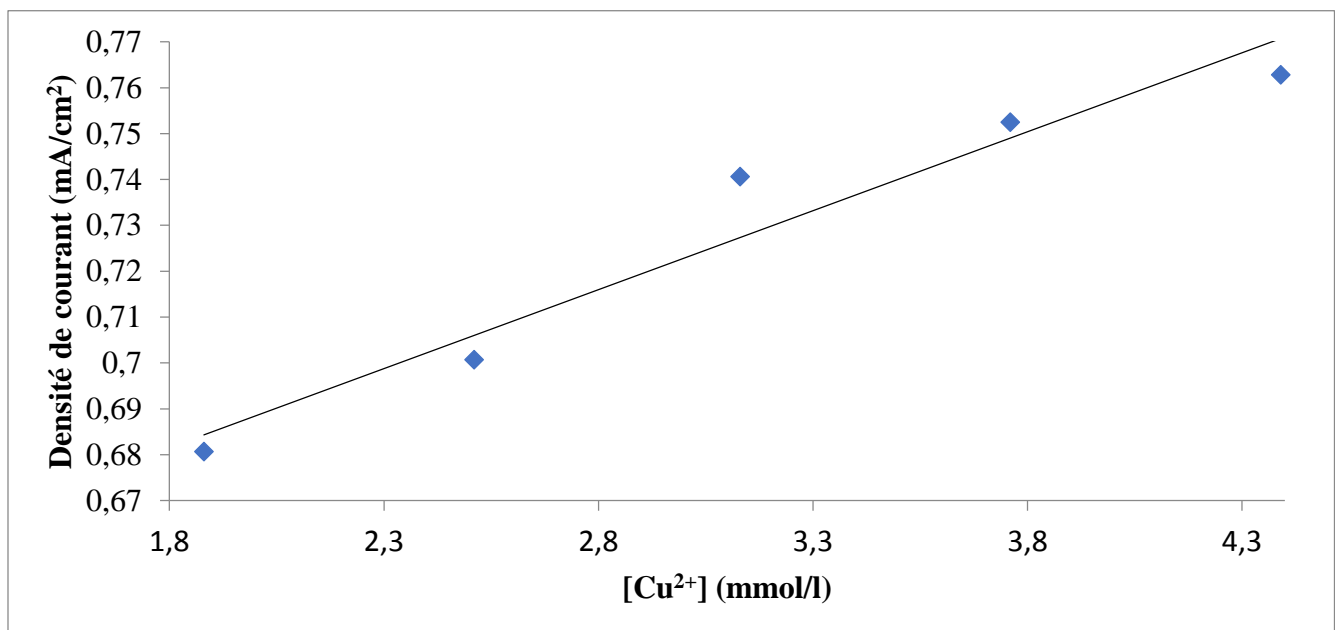


Figure 51: Courbe de calibration

La figure 51 montre que l'intensité de courant de pic de réduction est liée linéairement avec la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  dans la gamme de 0,627 mM à 3,76 mM (figures 50 et 51). Le coefficient de corrélation linéaire obtenu est égal à 0,941.

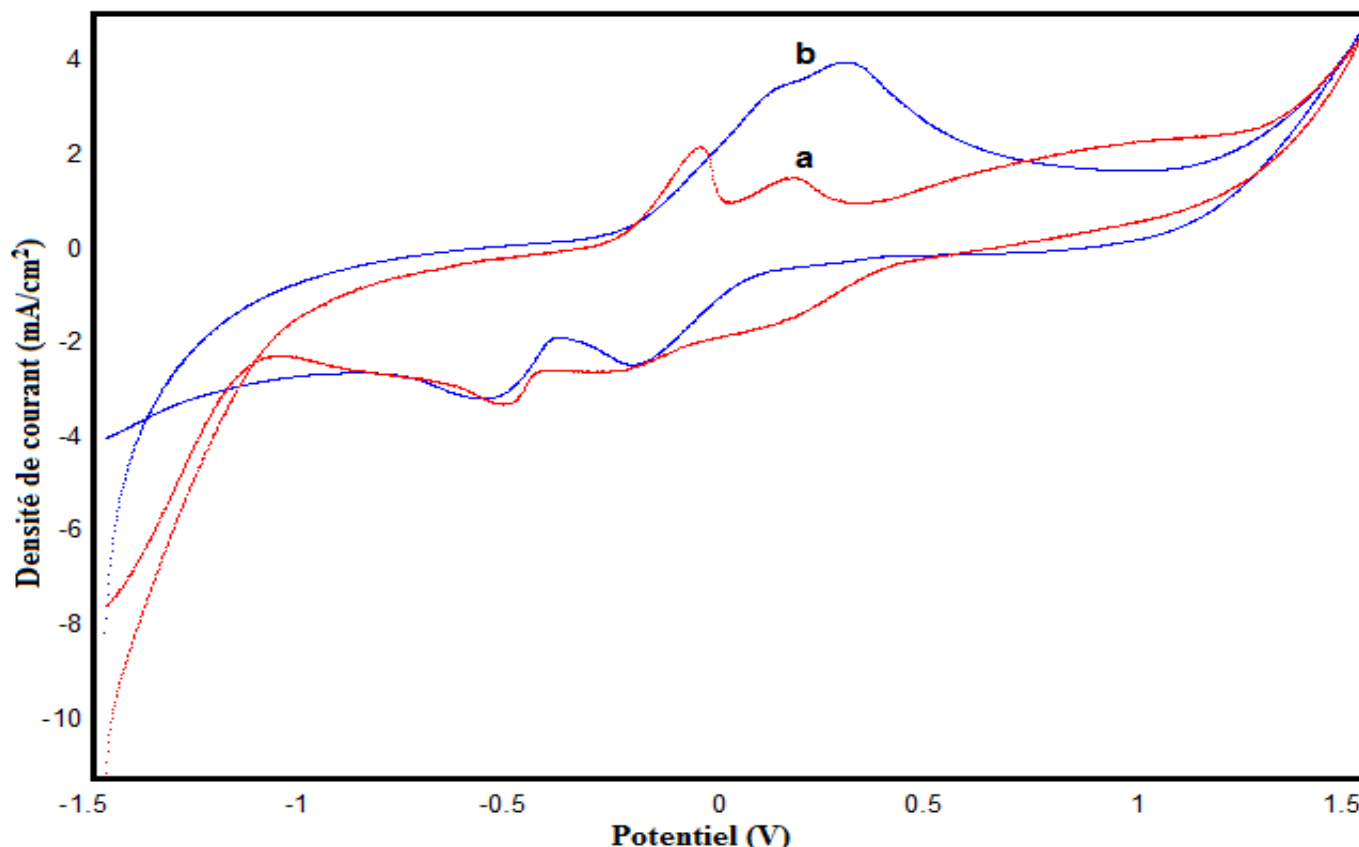
La courbe linéaire donne l'équation suivante :  $I_p = 0.034 [\text{Cu}^{2+}] + 0.619$

Tableau 4: Paramètres de l'analyse

SD(mmol/l)	$9,55.10^{-5}$
LD(mmol/l)	$8,31.10^{-6}$
QD(mmol/l)	$2,77.10^{-5}$

### II.2.1.3. Comparaison des performances de l'électrode modifiée avec l'électrode mère

Pour étudier la valeur ajoutée par le modificateur, film organique, nous présentons dans la figure 52 les voltamogrammes enregistrés pour les électrodes, CPE (courbe a) et CPE-polymère (courbe b), après accumulation dans des solutions contenant la même concentration en ion cuivre (II). Nous constatons que les deux électrodes présentent quatre pics d'oxydoréduction, mais l'électrode modifiée affiche une électro-activité plus intense.



**Figure 52:** Voltamogrammes cycliques enregistrés sur électrodes, CPE (a), CPE-polymère (b), après accumulation dans la solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  à 2,5178 mmol/l dans 0,1M NaCl à 100mV/s et pH= 2.

### II.2.1.4. Caractéristiques de la surface

#### II.2.1.4.1. Surface de l'électrode vue au microscope optique

Les surfaces des électrodes préparées ont été observées au microscope optique et rassemblées dans la figure 53. L'analyse des images obtenues nous permet de constater qu'en présence de polymère la surface de l'électrode est plus uniforme et favorise une meilleure adhésion du cuivre.

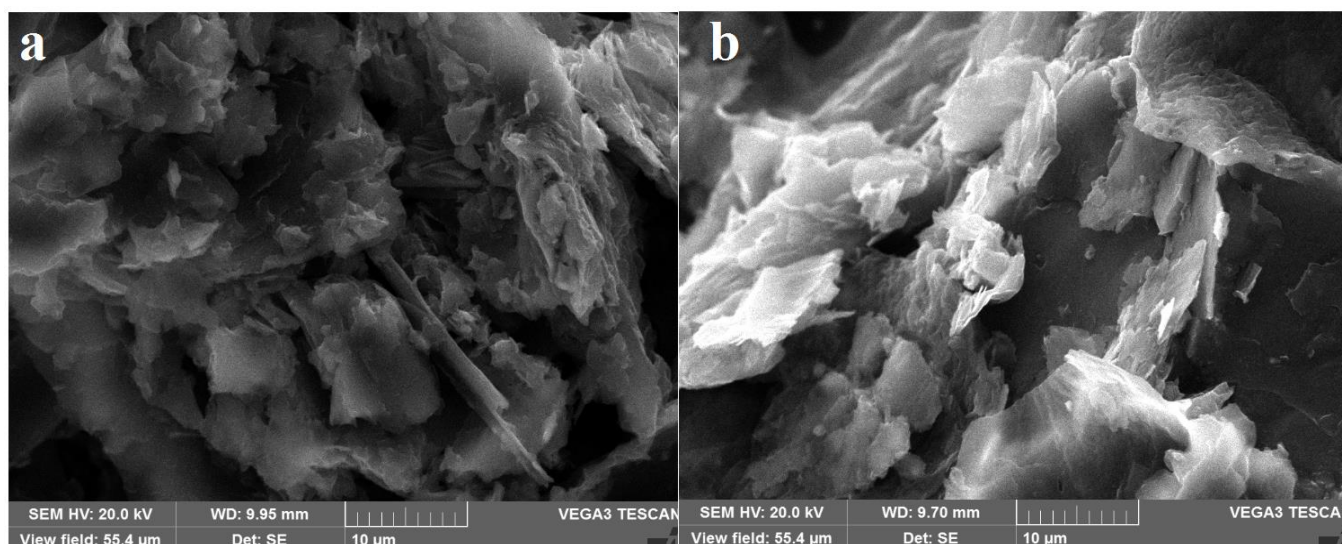


**Figure 53:** Images obtenues par microscopie optique avec un grossissement de 4/0,10.

L'étude de la morphologie des différentes électrodes élaborées a été investie par la microscopie optique. Comme le montre la figure 55, le polymère développé sur la surface du CPE forme un film continu sur toute la surface et présente un aspect plus ou moins transparent. Après analyse des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , la morphologie de la surface change en raison des ions  $\text{Cu}^{2+}$  qui restent accrochés à la surface de l'électrode.

#### II.2.1.4.2. Etude morphologique de la surface de l'électrode

La morphologie des électrodes étudiées (CPE et CPE-polymère) en présence du cuivre ont été examinée en utilisant le Microscope Electronique à Balayage (MEB). La figure 56-a montre le cliché obtenu pour l'électrode à pâte de carbone après l'analyse du cuivre (CPE- $\text{Cu}^{2+}$ ). La surface semble former par une matière dense, des particules compactes sous forme de cristaux de forme amorphe, par contre la figure 56-b montre le cliché obtenu pour l'électrode modifiée (CPE-Polymère- $\text{Cu}^{2+}$ ), dans lequel, nous pouvons observer des particules compactes sous forme de cristaux de forme amorphe recouvertes d'une matière dense sous forme de feuillets. La présence du  $\epsilon$ -caprolactone à la surface de CPE n'est pas affecter les reliefs de l'électrode.



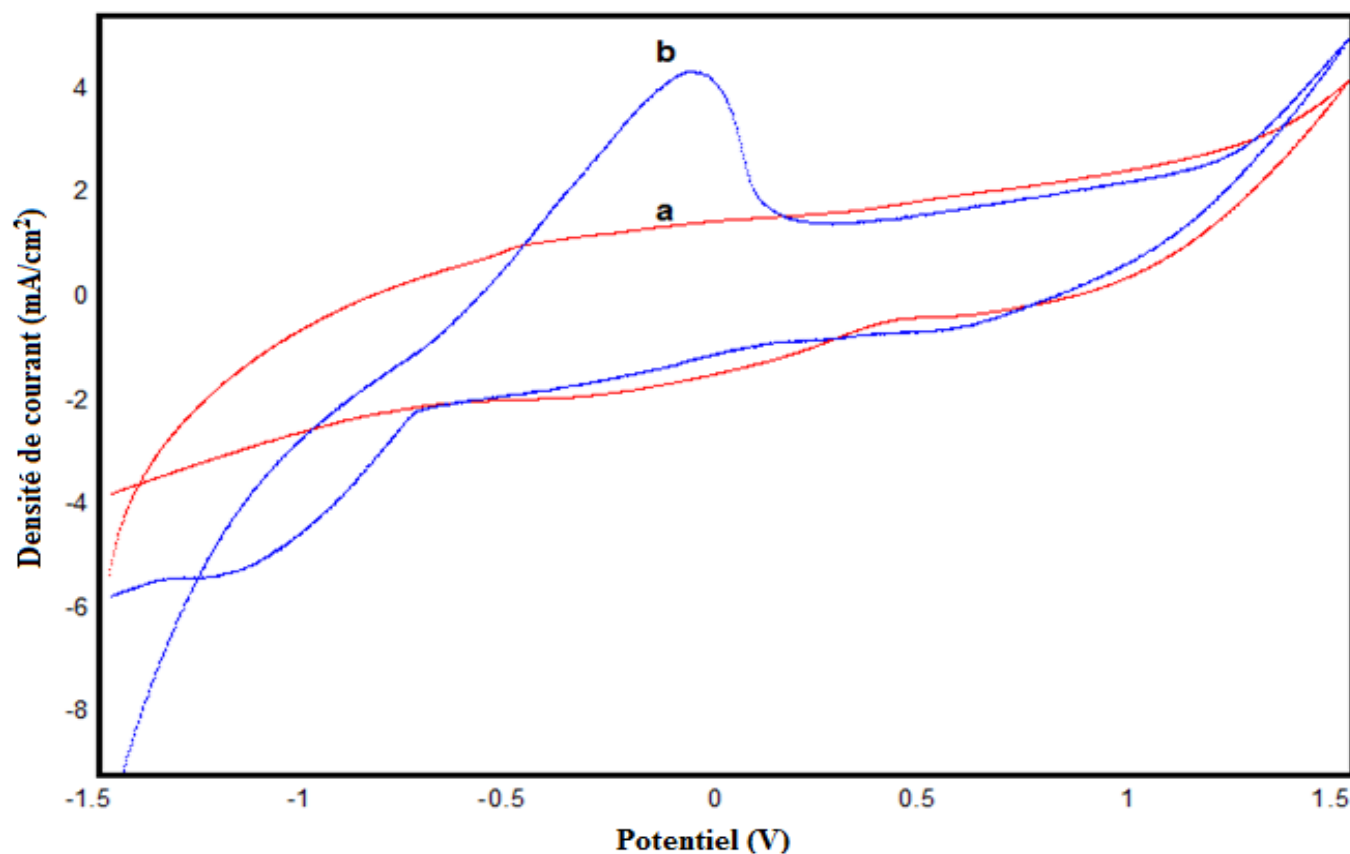
**Figure 54:** Micrographie électronique des électrodes, a) CPE-Cu et b) CPE-polymère-Cu.

### II.2.2. Détection du plomb

#### II.2.2.1. Optimisation des conditions expérimentales

La caractérisation du plomb à la surface de l'électrode à pâte de carbone revêtue par le polymère, a été effectuée à l'aide de la voltamétrie cyclique. La figure 55 montre les voltammogrammes obtenus, en présence et en absence de 0,18mM du plomb, dans un intervalle de potentiel compris entre -1,5 et 1,5 V. On constate

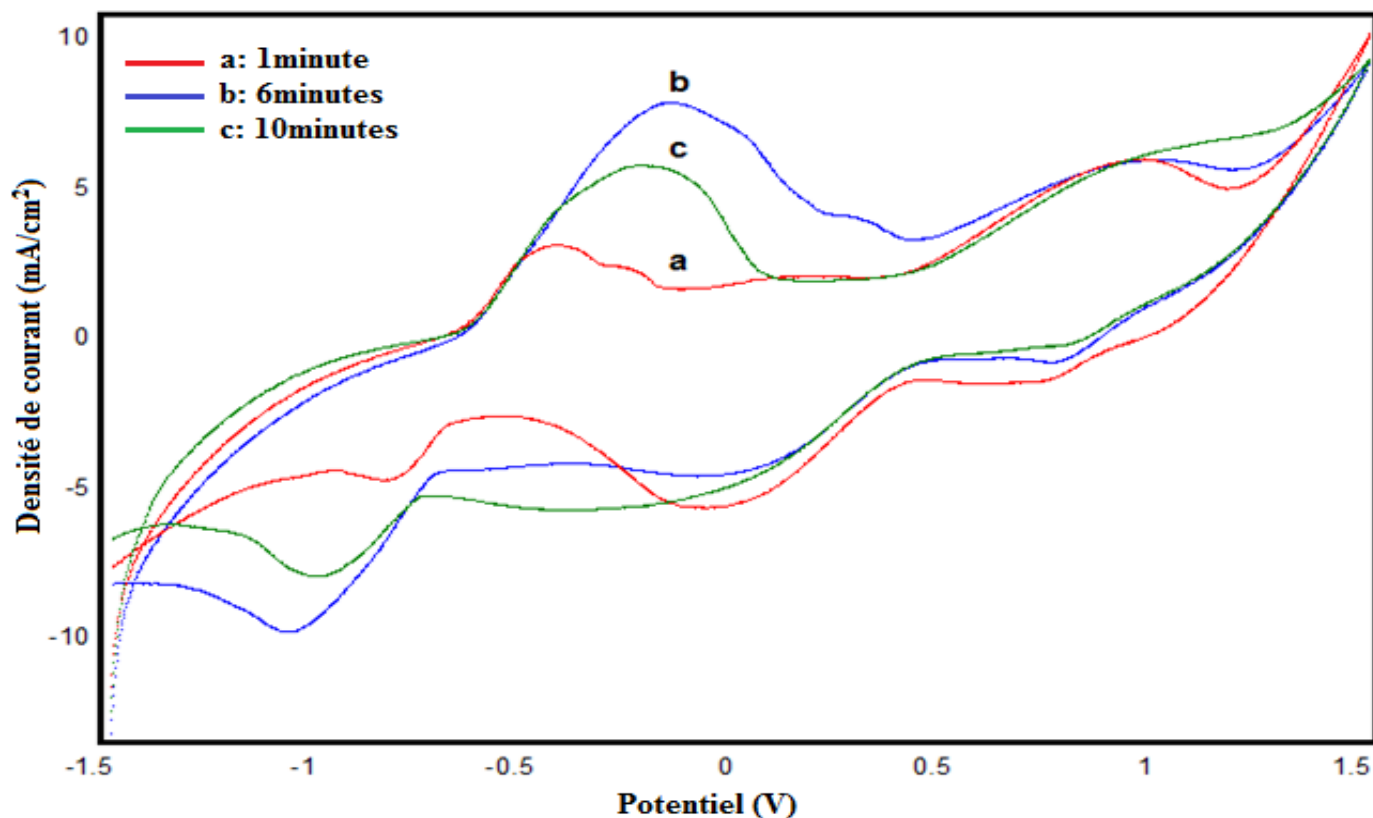
la présence de deux pics, le premier dans le sens de balayage anodique à 0,1V, et le second dans le sens cathodique a -1V.



**Figure 55:** Voltammogrammes cycliques obtenus par CPE-polymère en absence (a) et en présence (b) de 2,15 mmol/l du plomb dans 0,1M de NaCl avec une vitesse de balayage de 100 mV/s,  $t_p=6$ min et (pH=7)

#### **II.2.2.1.1. Influence du temps d'accumulation**

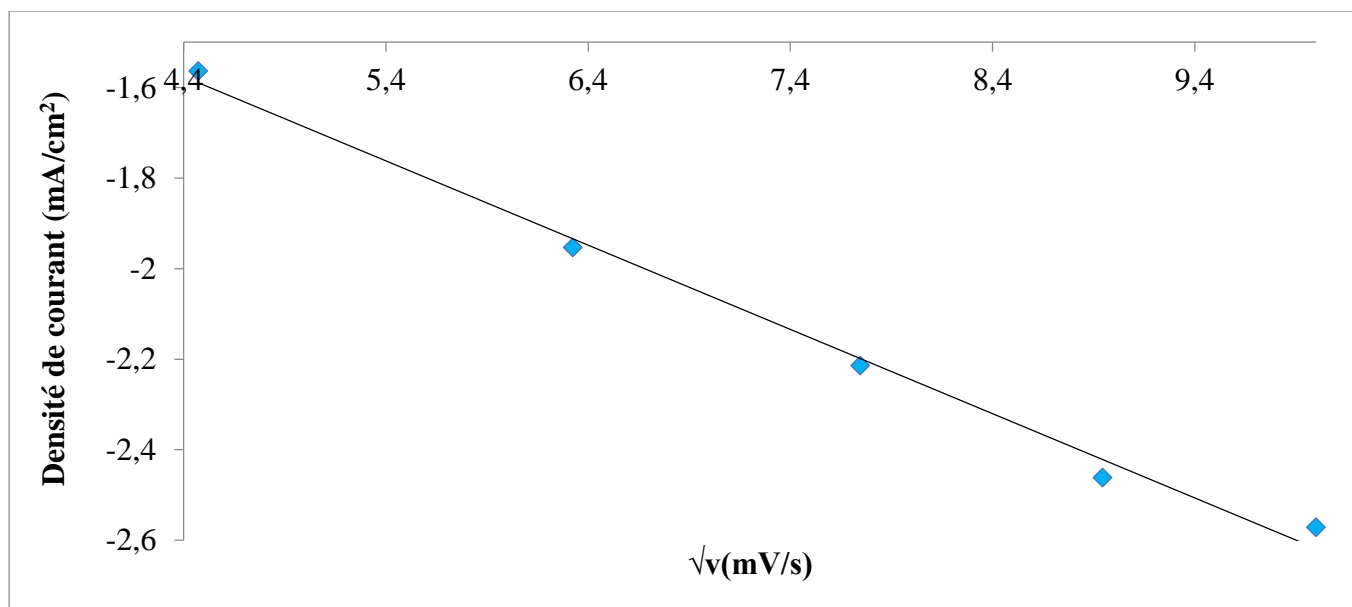
L'influence du temps de préconcentration sur l'intensité de courant, de pic anodique du plomb a été étudiée (figure 56). Cette intensité augmente avec le temps de préconcentration en particulier, entre 0 et 40 min. Au-delà de 6 min, elle devient presque constante en raison de la saturation probable de la surface de l'électrode. Donc une durée de 6 minutes a été employée dans ce travail comme durée de préconcentration.



**Figure 56:** Voltammogrammes cycliques enregistrés pour CPE après l'accumulation dans une solution chargée d'ions  $Pb^{2+}$ , à différents temps de préconcentration.

### II.2.2.1.2. Effet de la vitesse de balayage

La figure 57 montre la relation linéaire entre la densité du courant des pics d'oxydoréduction du plomb et la vitesse de balayage dans la plage de 40 à 120 mV.

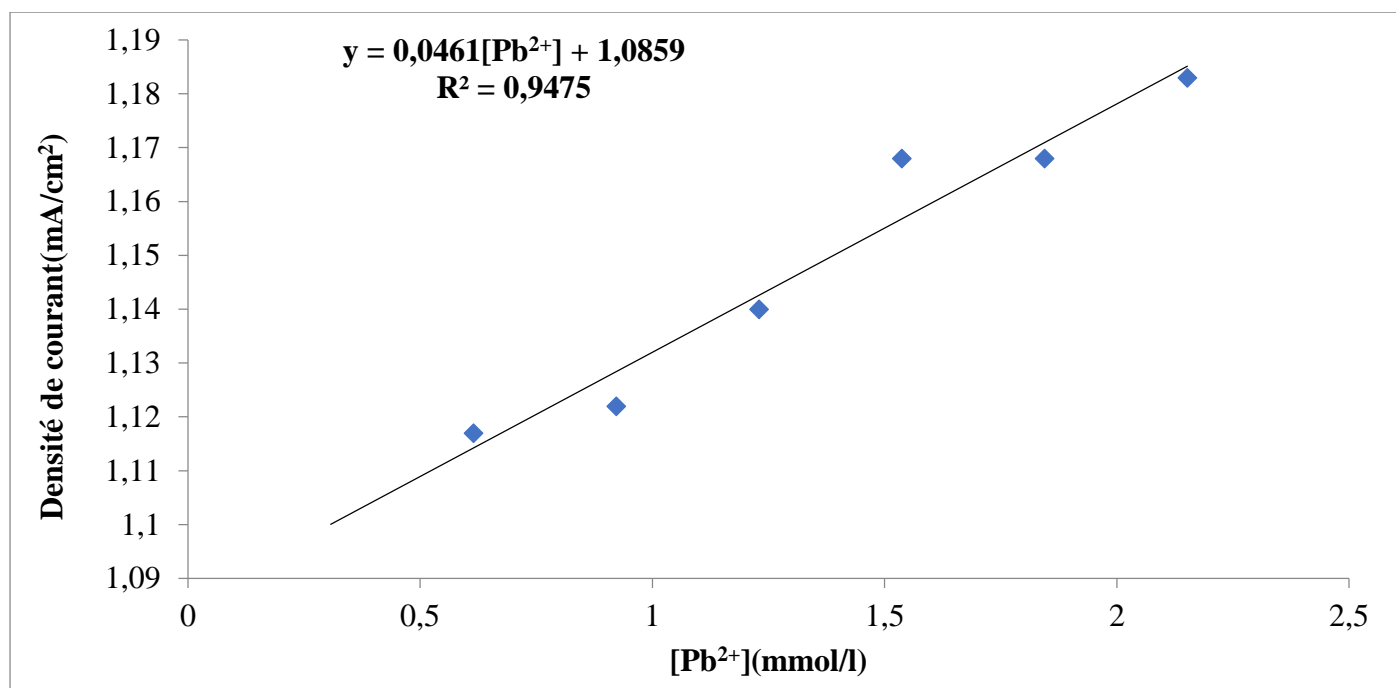


**Figure 57:** Influence de la racine de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics de réductions du plomb obtenus par VC à la surface de CPE.

### II.2.2.1.3. Courbe d'étalonnage

La courbe de calibration (Tableau 5) a été tracée à partir des voltammogrammes à ondes carrées obtenus (fig.58). L'intensité de courant de pic cathodique sur CPE est proportionnelle à la concentration de  $Pb^{2+}$  dans

la gamme de  $0,307 \text{ mmol.l}^{-1}$  à  $1,84 \text{ mmol.l}^{-1}$ . A partir de cette courbe, nous avons déduit les différents paramètres analytiques, en particulier la limite de détection qui atteint  $10^{-5} \text{ M}$ .



**Figure 58:** Courbe de calibration

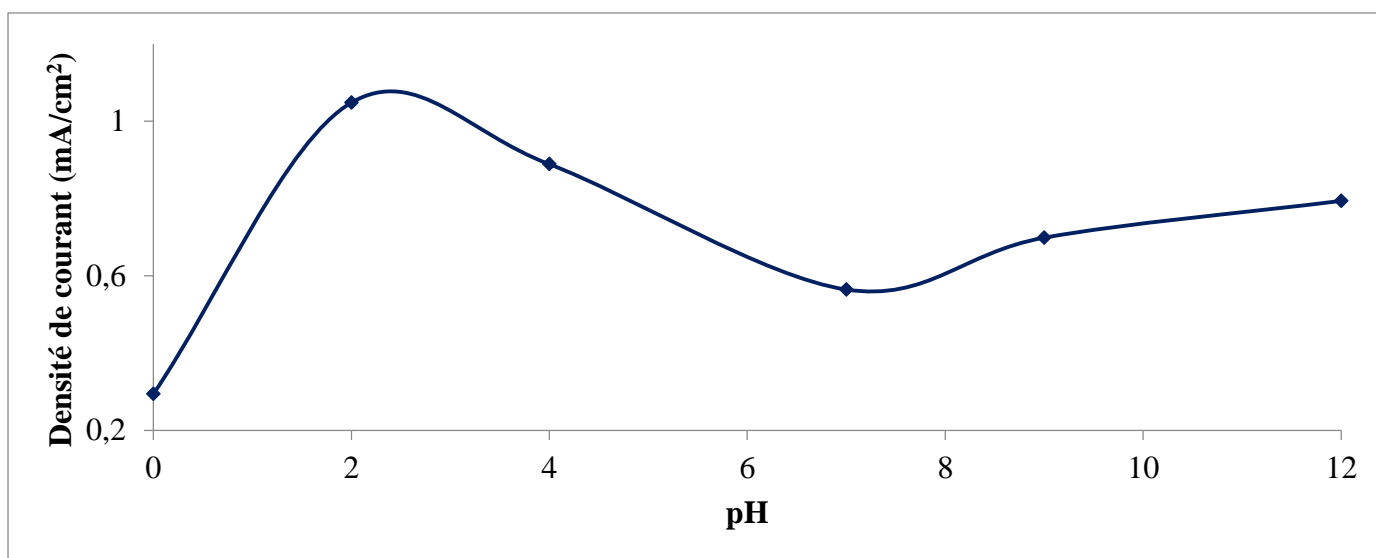
Tableau 5: Paramètres de l'analyse

<b>SD(mmol/l)</b>	$5,03.10^{-5}$
<b>LD(mmol/l)</b>	0,0032
<b>QD(mmol/l)</b>	0,012

#### II.2.2.1.4. Influence du pH

L'effet du pH sur la réponse voltamétrique de l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile a été étudié dans l'intervalle situé entre  $\text{pH} = 1$  et  $\text{pH} = 14$ , dans une solution contenant  $0,307 \text{ mmol.l}^{-1}$  de plomb. Le maximum d'intensité de courant cathodique a été observé à  $\text{pH}=2$  (fig.59). On note aussi la diminution de la sensibilité de CPE avec l'augmentation du pH.

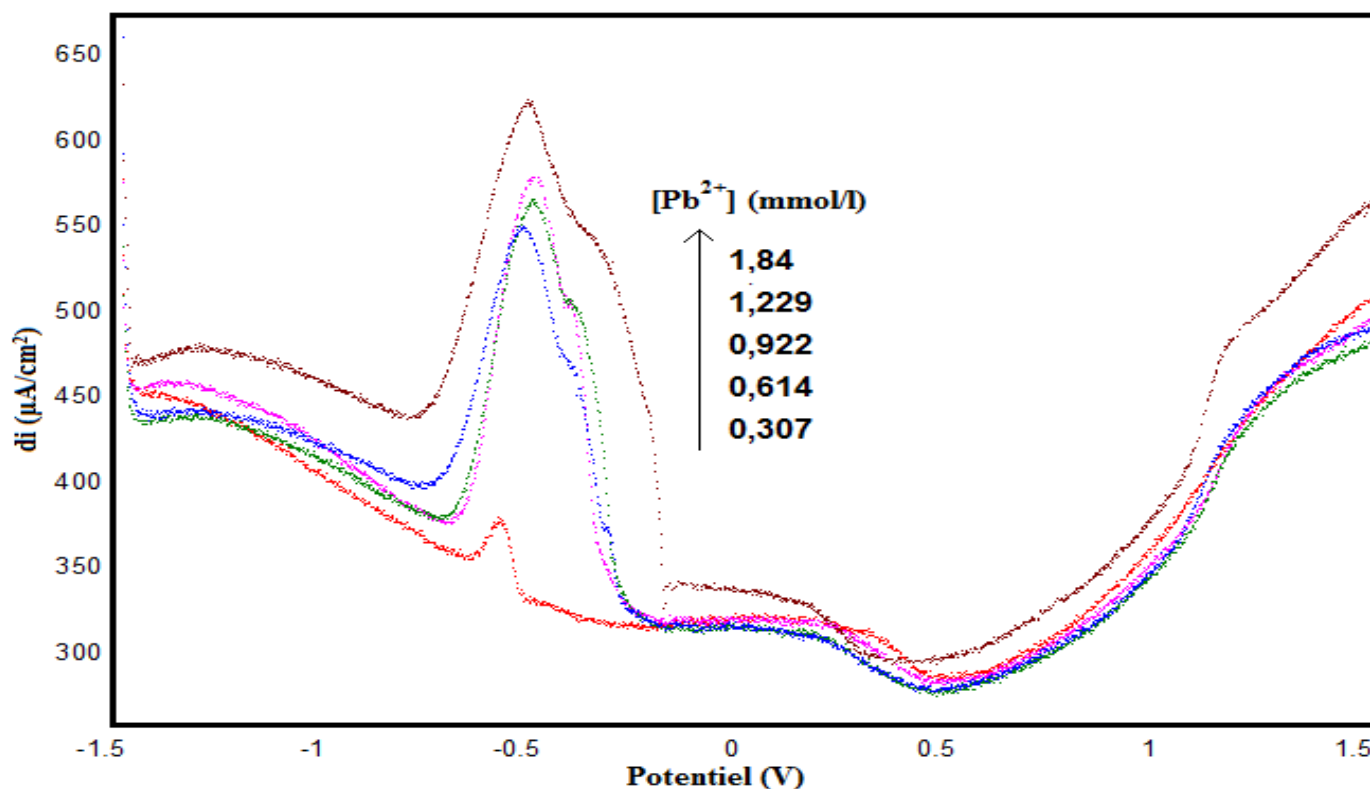




**Figure 59:** Influence du pH sur la réponse électrochimique du plomb sur CPE dans  $0,307 \text{ mmol.l}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  pendant 6 min de préconcentration.

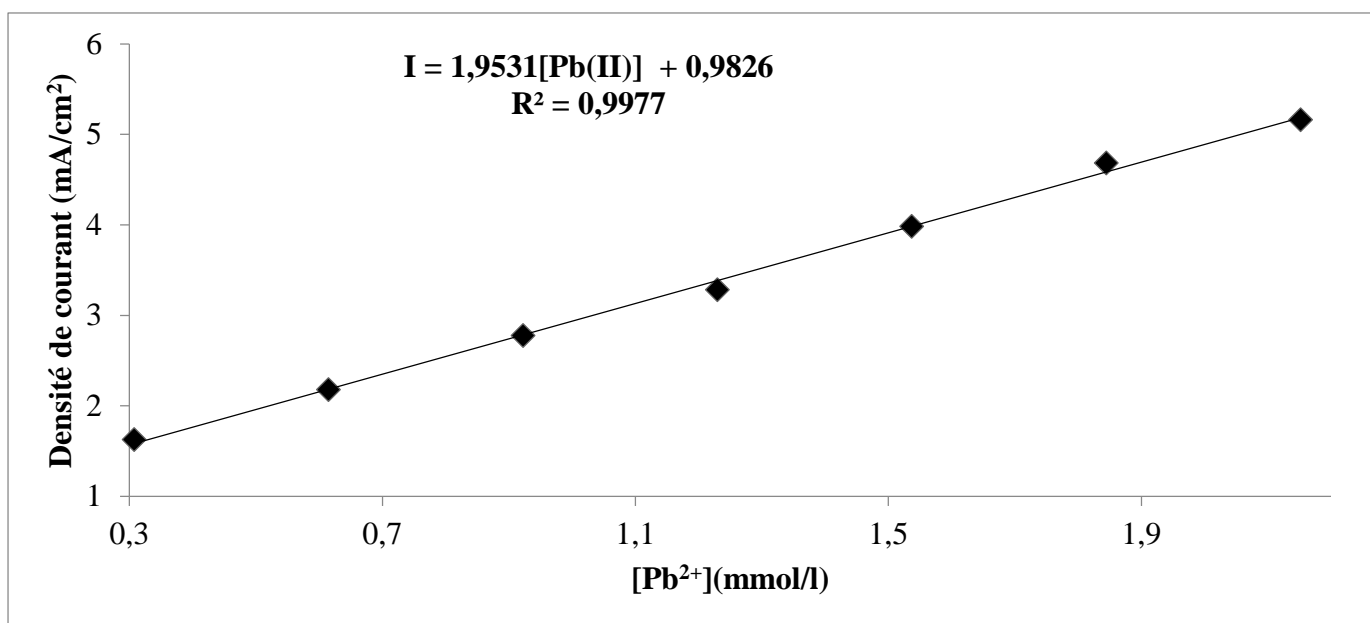
### II.2.2.2. Electrode de CPE recouverte par le polycaprolactone

Les SQW's enregistrés sur l'électrode CPE-polymère, après accumulation dans des solutions chargées par différentes concentrations d'ions  $\text{Pb}^{2+}$ , sont illustrés à la figure 60. Tous les SQW's montrent deux pics, le premier pic à environ  $-0,5 \text{ V}$  et le second à  $0,1 \text{ V}$ , correspondant respectivement à l'oxydation du plomb métal suivie de la réduction des ions  $\text{Pb}^{2+}$ , adsorbés à la surface de l'électrode.



**Figure 60:** Voltamogrammes à onde carrées de différentes concentrations de plomb dans  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{NaCl}$  sur une électrode CPE-polymère,  $V= 100 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $\text{pH}= 2$ .

Les SQW's montrent que l'intensité de courant du pic de réduction du  $\text{Pb}^{2+}$  a une relation linéaire avec une concentration de  $\text{Pb}^{2+}$  dans la gamme de  $0,307 \text{ mM}$  à  $1,84 \text{ mM}$  (fig.61). Le coefficient de corrélation linéaire est  $0,9977$ .



**Figure 61:** Courbe de calibration

L'équation de la courbe de calibration

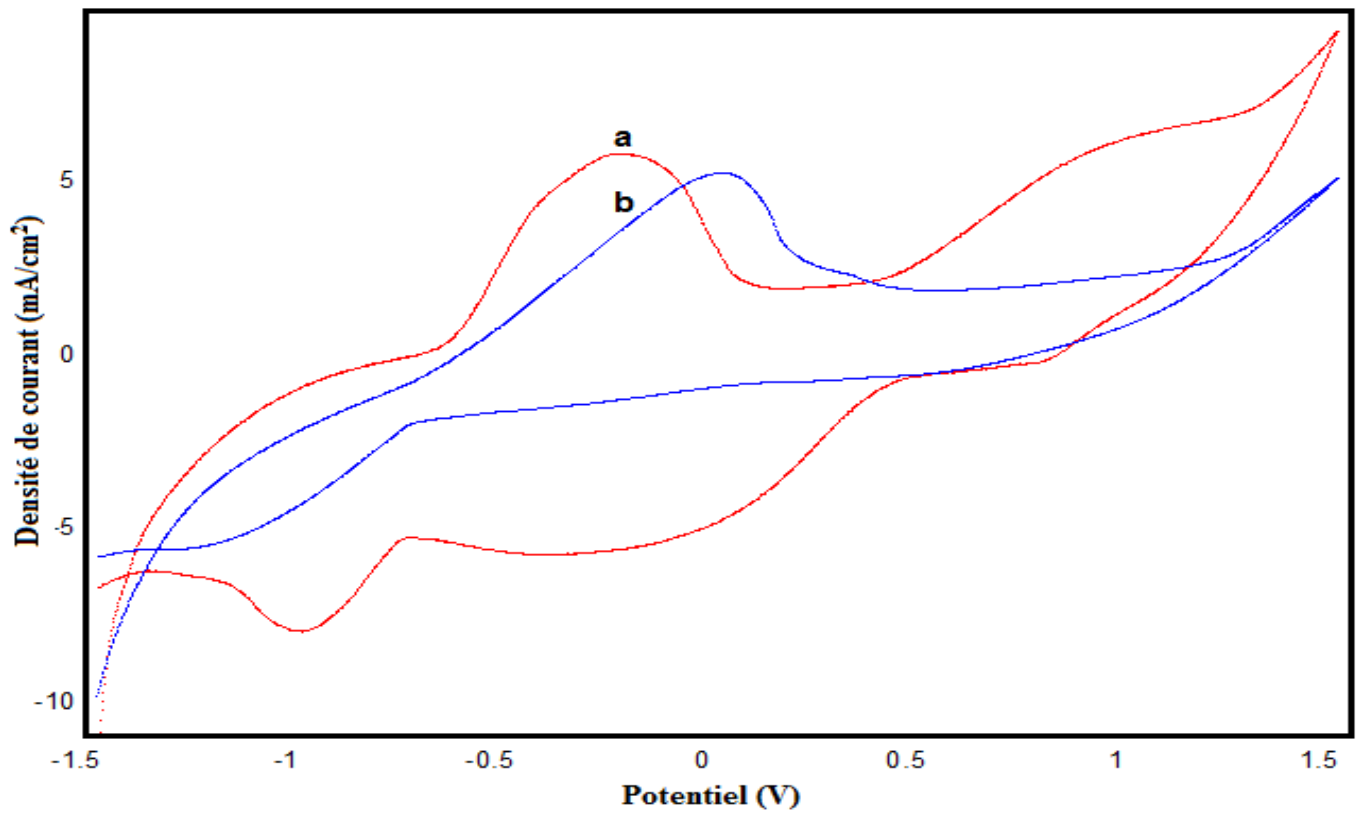
$$I_p = 1,9531 [Pb^{2+}] + 0,9826$$

Tableau 6 : Paramètres de l'analyse

<b>SD (mmol/l)</b>	$4,59 \cdot 10^{-3}$
<b>LD (mmol/l)</b>	$7,04 \cdot 10^{-6}$
<b>QD (mmol/l)</b>	$2,35 \cdot 10^{-5}$

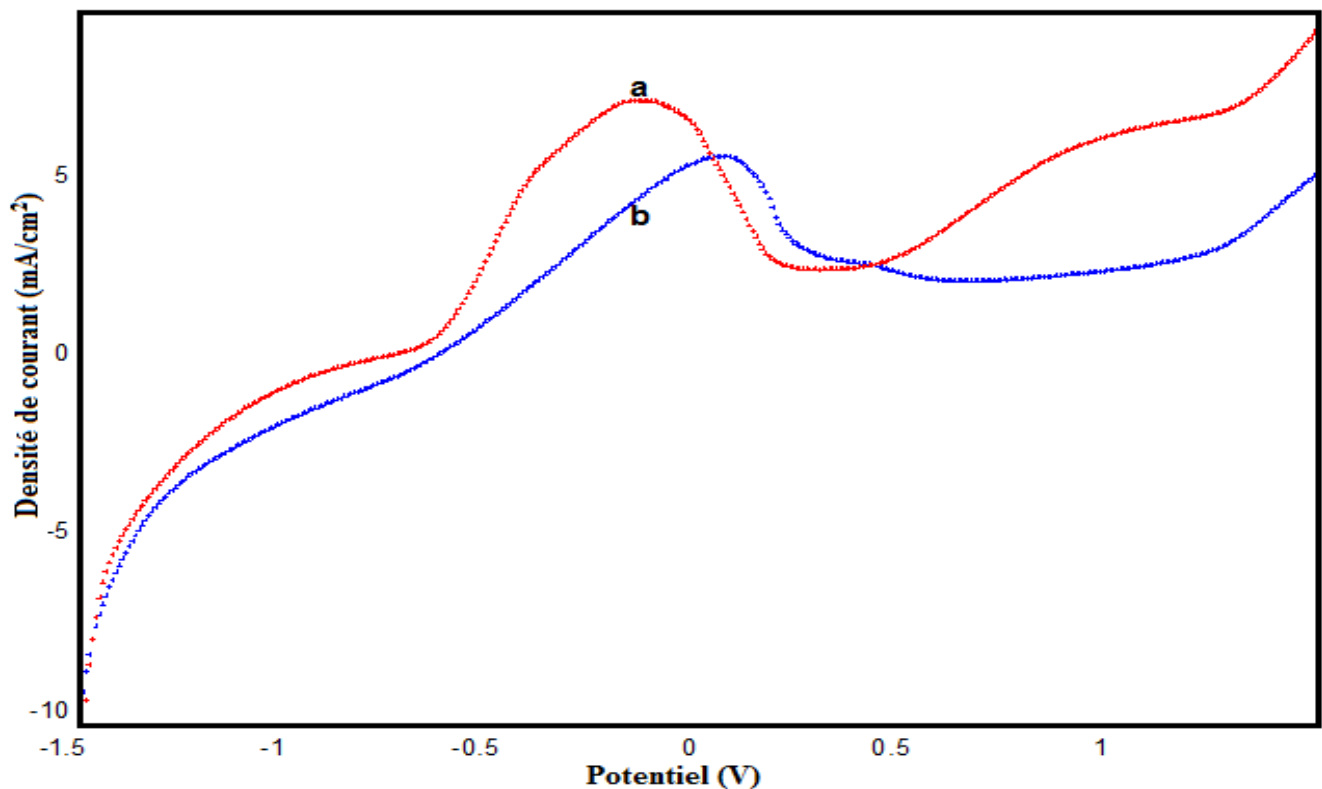
### II.2.2.3. Comparaison des performances de l'électrode modifiée avec l'électrode mère

Pour étudier la valeur ajoutée par le modificateur, film organique, nous présentons dans la figure 62 les voltamogrammes enregistrés pour les électrodes, CPE (courbe a) et CPE-polymère (courbe b), après accumulation dans des solutions contenant la même concentration en ion plomb (II). Nous constatons que dans les électrodes présentent deux pics d'oxydoréduction, mais l'électrode modifiée affiche une électro-activité plus intense.



**Figure 62:** Voltamogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes, b- CPE, a- CPE-polymère, après accumulation dans la solution contenant  $[Pb^{2+}] = 0,307 \text{ mmol/l}$  dans  $0,1 \text{ M NaCl}$  à  $100 \text{ mV/s}$  et  $\text{pH} = 2$

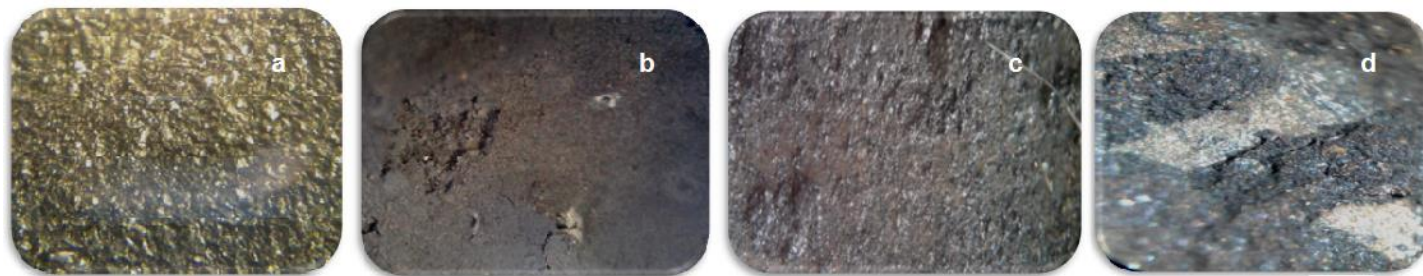
Le même comportement a été observé avec les voltamogrammes linéaires, nous constatons clairement que l'électrode modifiée est largement plus active (Fig. 63), le pic représentatif du relargage des ions  $Pb^{2+}$ , est très bien défini et les densités de courant sont plus élevées.



**Figure 63:** Voltamogrammes linéaires enregistrés pour les électrodes, b- CPE, a- CPE-polymère, après accumulation dans la solution contenant  $[Pb^{2+}] = 0,307 \text{ mmol/l}$  dans  $0,1 \text{ M NaCl}$  à  $100 \text{ mV/s}$  et  $\text{pH} = 2$

#### II.2.2.4. Surface de l'électrode vue au Microscope optique

Les surfaces électrodes préparées ont été observées au microscope optique, nous constatons qu'en présence de polymère la surface de l'électrode (Fig.64.d) est plus uniforme et contient plus des sites actifs ce qui favorise une meilleure adhésion du plomb.



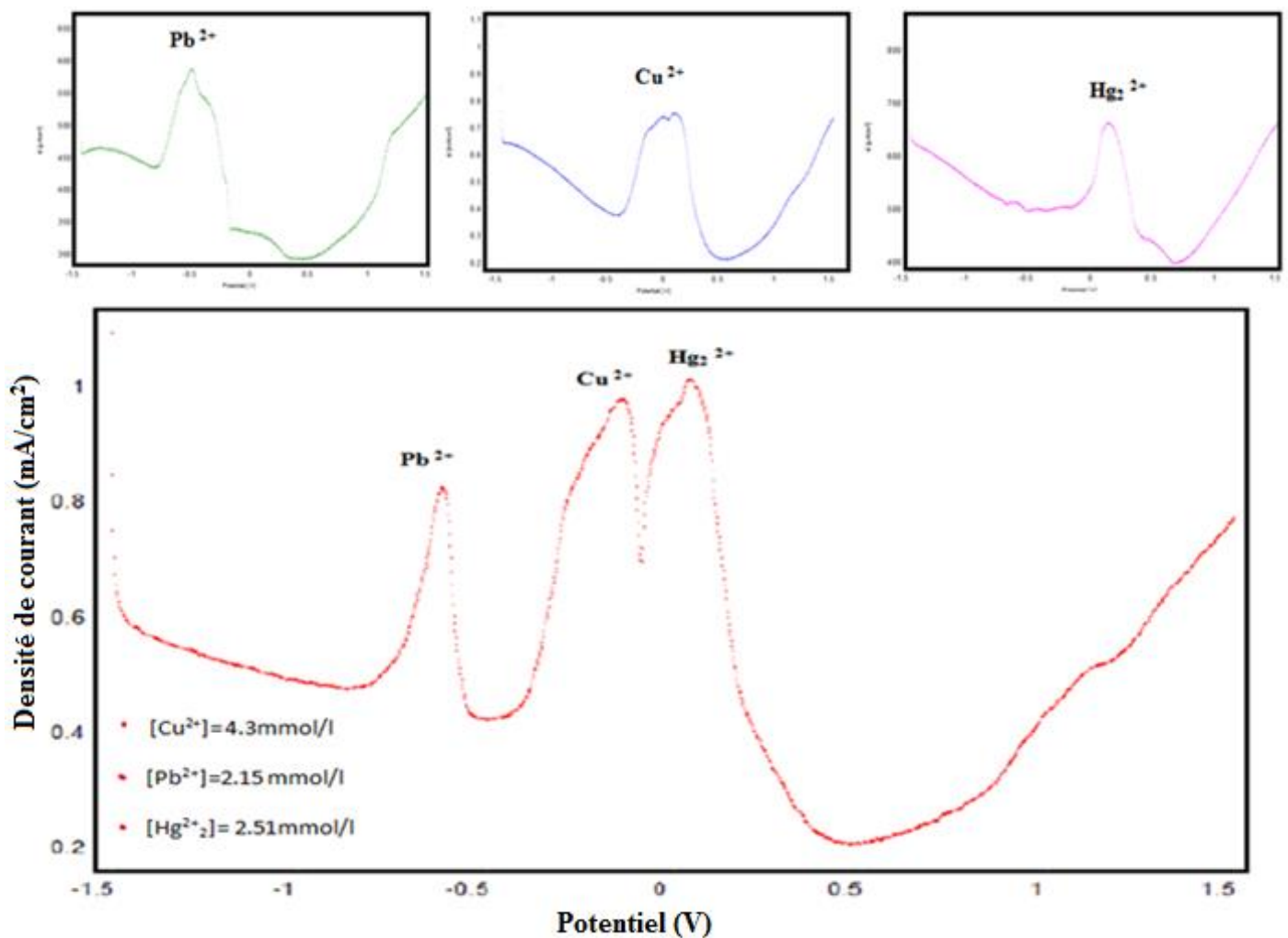
**Figure 64:** Image obtenue par microscopie optique avec un grossissement de 4/0,10 (a) CPE, (c) CPE-polymère, (b) CPE-Pb<sup>2+</sup> et,(d) CPE-polymère après accumulation dans la solution contenant [Pb<sup>2+</sup>]=0,3mmol/l.

La comparaison de ces quatre images nous amène à conclure que la présence du polymère à la surface de l'électrode uniformise celle-ci, ce qui laisse penser que le plomb est déposé à la surface de ces électrodes de façons différentes. En présence du film organique la surface est plus rugueuse et présente des reliefs, alors que le dépôt du plomb à la surface de l'électrode mère présente un aspect différent.

#### II.2.3. Interférence des ions Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup>

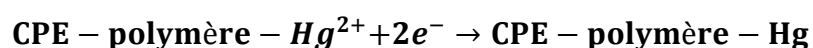
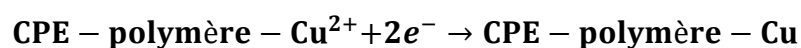
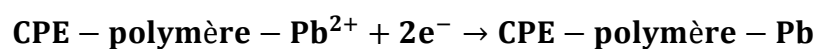
Nous avons testé des éléments qui peuvent présenter une certaine compétition au niveau des sites actifs de la matrice organique de l'électrode élaborée. Ces tests ont été utilisés dans les conditions ultérieurement optimisées.

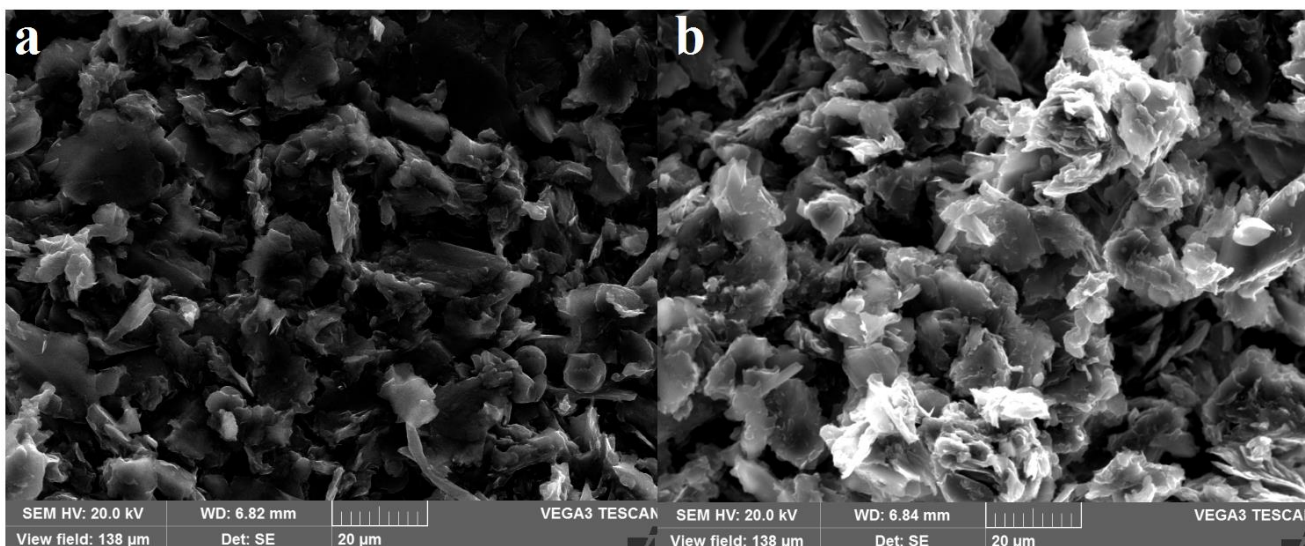
Des voltammogrammes à ondes carrées ont été tracé après la déposition du polymère à la surface de CPE. Cette électrode a été caractérisée dans une solution contenant de l'acétate de plomb (2,15.mmol/l), du l'acétate de mercure (2,51 mmol/l) et du sulfate de cuivre (4,3 mmol/l). L'oxydation anodique du Plomb se produit vers -0,6 V/Ag/AgCl, inférieur à ceux des ions Hg<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup>. Nous constatons l'apparition de deux pics que nous pouvons attribuer à l'oxydation du cuivre (-0,1 V/Ag/AgCl) et du mercure métalliques (0,2 V/Ag/AgCl). Les potentiels d'apparition des différents pics ont été déplacés vers des valeurs inférieures. La séparation nette des trois pics nous offre la possibilité de doser les trois métaux simultanément (Fig. 65). Les pics sont très bien définis.



**Figure 65:** Effet des interférences des trois cations étudiés en milieu 0,1M de NaCl à 100mV/s.

La figure 66 représente la morphologie des deux électrodes a) CPE et b) CPE-polymère, après la détection des métaux lourds ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ ) en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB). Nous constatons qu'en présence du polymère (Courbe b) nombreux agrégats de microparticules ayant des tailles plus grandes qu'en absence du polymère (Courbe a). Ce qui laisse penser que ces métaux ont été adsorbés à la surface du CPE-polymère. Ce qui montre que la majorité des métaux traités dans cette étude reste accroché à la surface de la pâte de carbone couvert par le polycaprolactone, après la réduction électrochimique selon les réactions suivantes :





**Figure 66:** Images obtenus par microscopie électronique à balayage de CPE (a) et CPE-polymère (b) après accumulation dans une solution chargées par les métaux lourds ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}_2^{2+}$ ).

## Conclusion

Dans cette étude, nous avons proposé des capteurs électrochimiques pour la détermination des métaux lourds tels que le  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  basé sur une électrode à pâte de carbone couverte par le polycaprolactone. L'électrode modifiée CPE-polymère a montré une grande affinité, vis-à-vis, du  $\text{Cu}(\text{II})$  que le  $\text{Pb}(\text{II})$  et  $\text{Hg}(\text{II})$ . La présence du polycaprolactone à la surface de l'électrode en pâte de carbone permet de faciliter l'adsorption des ions métalliques, ce qui a conduit à une amélioration de la sensibilité de l'électrode. Le but principal du revêtement de l'électrode par le polycaprolactone était de protéger sa surface contre la dissolution.

Les méthodes électrochimiques utilisées, en l'occurrence les voltammétries cyclique, et à ondes carrée, la microscopie optique et MEB, ont permis une caractérisation globale et efficace des électrodes élaborées.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I.Adraoui, E.R.Mama,M.M.Amine, M.Coulibaly, *Afrique Science* 02(3)(2006) 263-284.
- [2] K. Kalcher, J.M. Kauffmann, J. Wang, I. Svacara, K. Vytras, C. Neuhold, Z. Yang, *Electroanalysis*, 7 (1995) 5.
- [3] I. Svanera, K. Vytras, J. Zima, J. Barek, *Crit. Rew. Anal. Chem.*, 31 (2001) 311.
- [4] T. Molina-Holgado, J.M. Pinilla-Macias, L. Hernbdez-Hernbdez, *Anal. Chim. Acta*, 309 (1995) 117-122.
- [5] S. B. Hocevar, I. Svanera, K. Vytras, B. Ogorevc, *Electochim. Acta*, 51 (2005) 706-710.
- [6] S. Hu, C. Xu, G. Wang, D. Cui, *Talanta*, 54 (2001) 115–123.
- [7] R.C.S. Luza, F.S. Damosa, A. B. Oliveira, J. Beckb, L.T. Kubota, *Talanta*, 64 (2004) 935–942.
- [8] I. Christe, S. Leeds, M. Baker, F. Keedy, P. Vadgama (1993). *Anal ChimActa* 272: 145-150.
- [9] R. Pauliukaite, & C. Brett, (2008). Poly (neutral red): Electrosynthesis, characterization, and application as a redox mediator. *Electroanalysis*, 20(12), 1275-1285.
- [10] J. F. Liang, Y. T.Li, & V. C. Yang, (2000). Biomedical application of immobilized enzymes. *Journal of pharmaceutical sciences*, 89(8), 979-990
- [11] H. Jarrar, (2011). Bioelectrodes enzymatiques pour des applications en biocapteurs et en biopiles” (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat–école Supérieure de chimie de Montpellier)
- [12] M. Ennachte, H. Saâdane, J. El Mastour, S. El Qouatli, H.G. Valery and A. Chtaini «Electrochemical sensor based on the Carbon paste electrode modified with polymer for determination of copper ions»*World Journal Of Pharmacy And Pharmaceutical Sciences* 2019.

**CHAPITRE IV:**  
**Électrode à pâte de carbone**  
**modifiée**  
**par le phosphate et/**  
**naturel l'argile**  
**ou revêtue**  
**par le polycaprolactone**



## Introduction

La modification de surfaces conductrices ou isolantes constitue un domaine de recherche qui suscite un intérêt grandissant depuis plusieurs décennies. Elle permet la fonctionnalisation des surfaces et ouvre des perspectives intéressantes. Les surfaces modifiées trouvent de nombreuses applications dans le domaine des sciences de la vie, et dans le développement de nouveaux matériaux composites [1]. Le contrôle de la fonctionnalisation d'un substrat permet ainsi d'ajuster les propriétés de l'interface solide/liquide pour induire une réactivité spécifique selon les applications (stockage de l'énergie [2], anti-corrosion [3], adhérence [4], capteur [5], biomédical [6] ou catalyse [7]). Plusieurs méthodes de modification de surface ont été rapportées. Elles peuvent être classées selon la nature de l'interaction entre l'espèce réactive et la surface. Les méthodes de modification de surface par revêtement [2,8] ou par adsorption [9] ne forment que de faibles liaisons. Or, une liaison forte est souvent indispensable pour certaines applications spécifiques qui requièrent une fonctionnalisation permanente, comme la préparation de surfaces biosensibles ou pour améliorer les propriétés anticorrosives d'un matériau. Par voie électrochimique, la modification covalente de substrats est le plus souvent obtenue par attaque d'un radical électrogénère [10].

Le but de ce chapitre est d'étudier l'applicabilité de la voltamétrie à balayage cyclique et à onde carrée sur une électrode à pâte de carbone modifiée par le phosphate naturel et/ ou l'argile revêtue par le polycaprolactone, pour l'analyse électrochimique de quelques métaux lourds.

## A. ETUDES ET CARACTÉRISATION DE L'ÉLECTRODE À PÂTE DU CARBONE MODIFIÉE PAR LE PHOSPHATE NATUREL REVÊTUE PAR LE POLYCAPROLACTONE

### I. Partie expérimentale

#### I.1. Appareillages

L'étude du comportement électrochimique de ces capteurs, a été réalisée en utilisant un montage constitué par un potentiostat de type Voltalab 10, piloté par le logiciel Master 4. La cellule électrochimique est une cuvette thermostatée, de capacité d'environ 100 ml, munie de trois électrodes :

- Une électrode auxiliaire, il s'agit d'une plaque en platine (1 cm x 1 cm),
- Une électrode de référence, c'est l'électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl),
- Une électrode de travail, c'est l'électrode à pâte du carbone modifiée par le phosphate naturel revêtue par un polymère (0, 1256 cm<sup>2</sup>)

Le milieu électrolytique est constitué par une solution de chlorure de sodium à 0,1M. Les méthodes électrochimiques utilisées sont choisies judicieusement, pour réaliser une étude électrochimique complète et rigoureuse. Le pH mètre (Copenhagen, PHM210, Tacussel, French) a été utilisé pour ajuster les valeurs du pH.

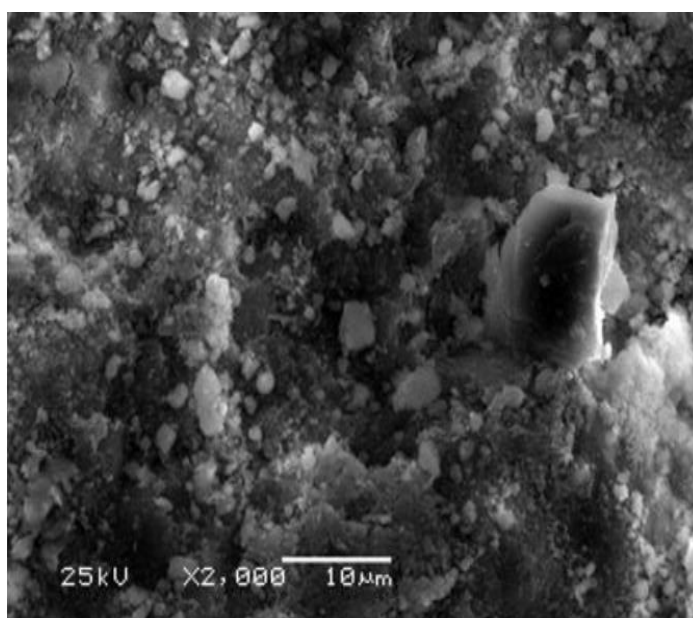
#### I.2. Réactifs et Produits chimiques

- Poudre du carbone graphite

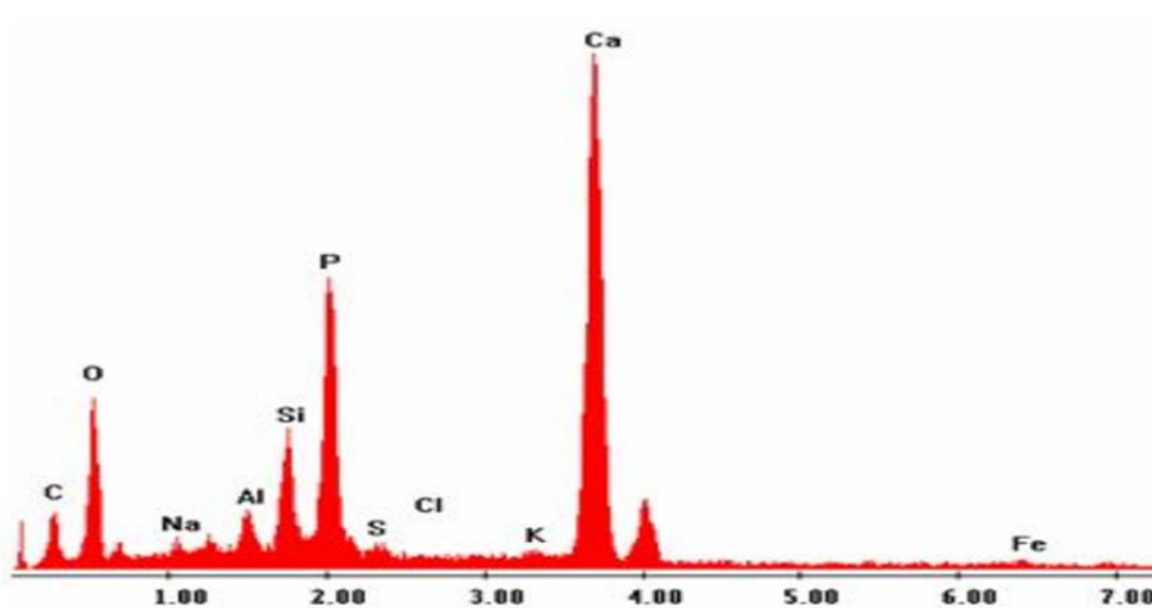
- Phosphate naturel
- Solution électrolytique est NaCl 0,1 M.
- Monomère  $\epsilon$ - caprolactone
- Eau ultra pure (Bidistillée)
- Acétate de plomb
- Sulfate de cuivre
- Chlorure de mercure
- Les produits chimiques étaient de qualité analytique et utilisé sans autre purification.

### I.3. Caractérisation du phosphate naturel

Comme le montre la figure 67, la morphologie de la surface de phosphate naturel a été observée par microscopie électronique à balayage après calcination à 900 °C pendant une heure et lavage à l'eau distillée. Cette opération a pour but l'élimination des impuretés organiques. Nous obtenons des particules compactes de fractions comprises entre 100 et 400  $\mu\text{m}$  riches en phosphate.



**Figure 67:** Morphologie de la surface de phosphate naturel après calcination à 900°C pendant 1 heure.



**Figure 68:** Analyse EDX de phosphate naturel.

La structure cristallochimique de la matière est semblable à celle de la fluoroapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ), comme il est montré par le diffractogramme des rayons X (figure 69) et le spectre d'absorption infrarouge (figure 70). Le réseau de la fluoroapatite est très tolérant de substitutions est des sites vacants ; par exemple le Ca peut être remplacé par Sr, Pb, Co et Na,  $\text{PO}_4$  par  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{VO}_4$  et  $\text{SO}_4$  et  $\text{F}^-$  peut être remplacé par  $\text{OH}^-$  et  $\text{Cl}^-$ . Le phosphate naturel présente une faible surface spécifique de l'ordre de  $0,012\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

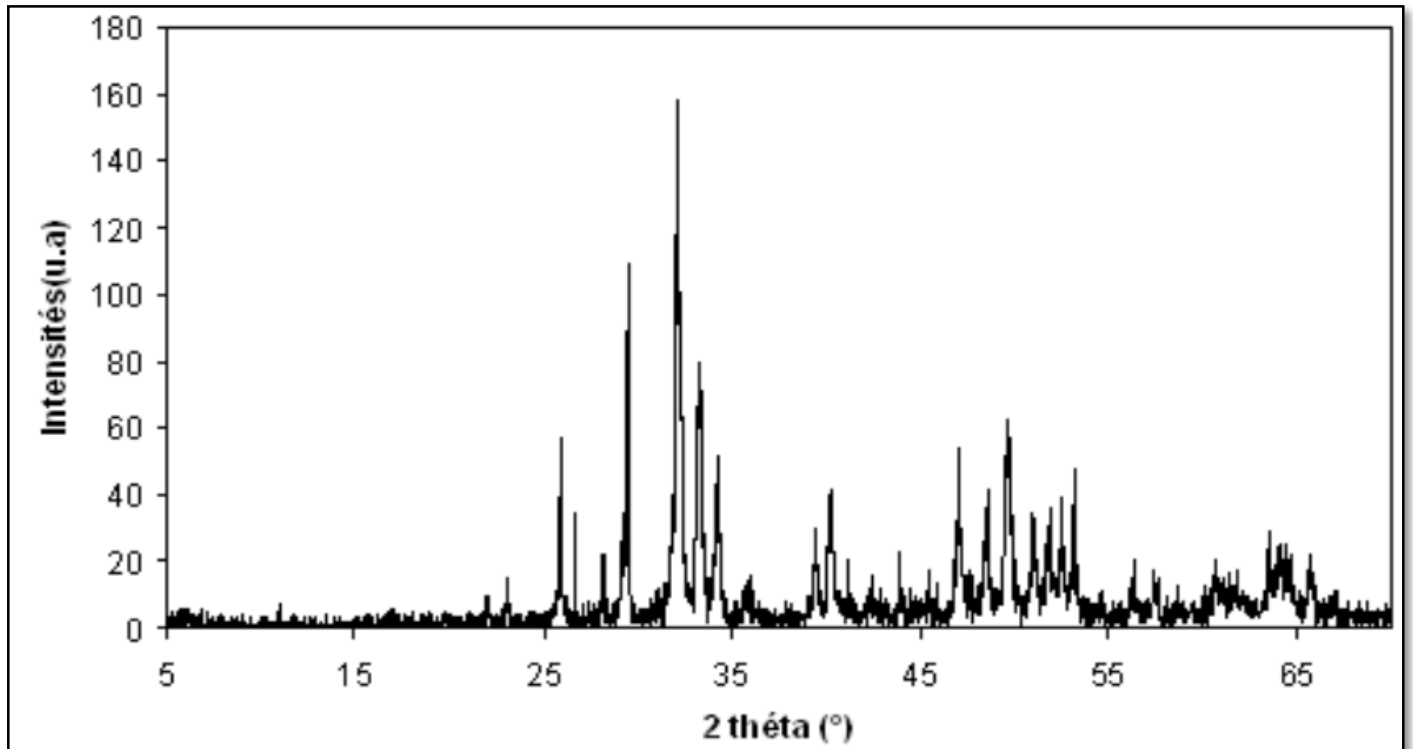


Figure 69: Spectre de diffraction X de phosphate naturel après traitement

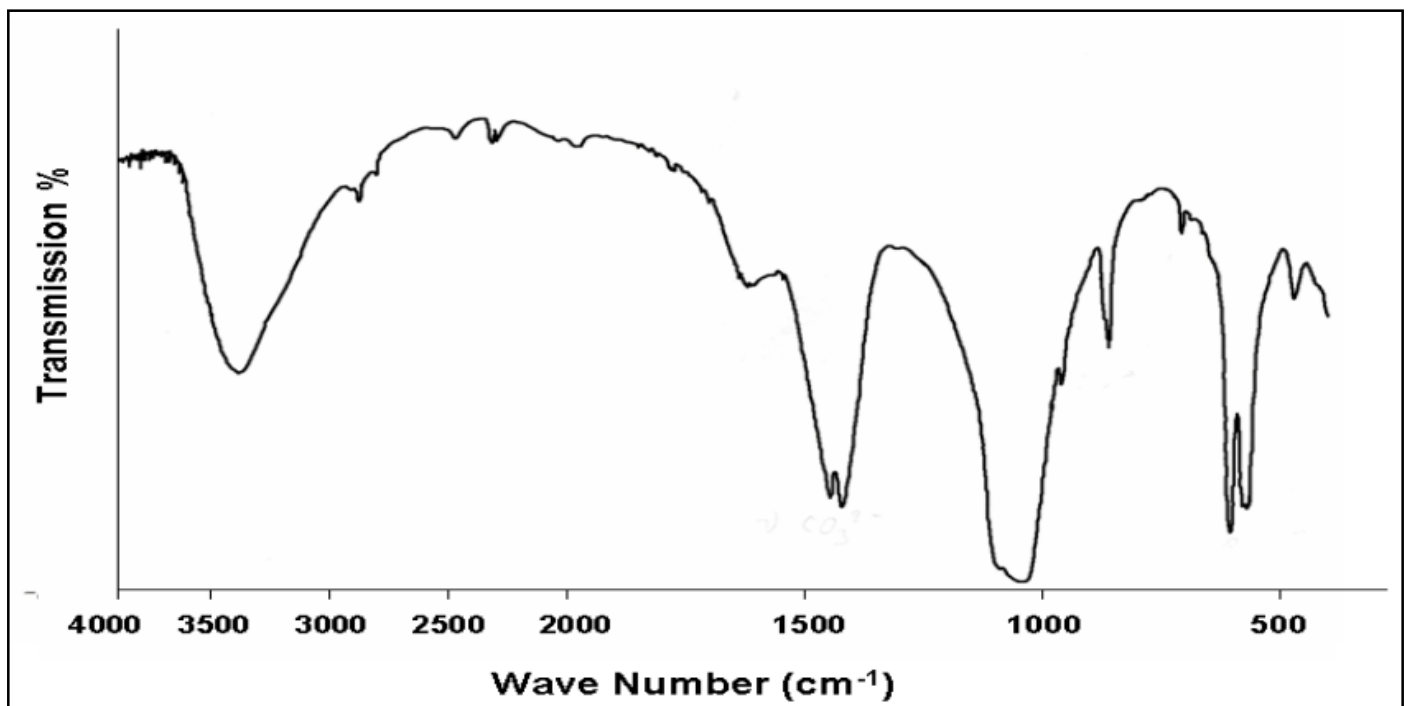


Figure 70: Spectre d'infrarouge de phosphate naturel traité à 900°C

I.4. Préparation de l'électrode à pâte de carbone modifiée le phosphate naturel revêtu par le polycaprolactone

L'électrode à pâte du carbone modifiée a été préparée en mélangeant entièrement le phosphate naturel avec la poudre de graphite (50% CPE et 50% NP) à quelques gouttes de l'huile de paraffine et à l'éthanol, dans un petit mortier, jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Par la suite, la pâte est insérée manuellement dans la cavité cylindrique du corps de l'électrode (surface géométrique d'environ  $0,1256 \text{ cm}^2$ ). Le contact électrique est établi avec une barre de carbone.

Le phosphate naturel utilisé dans ce travail provient de la région de Khouribga (Maroc) [11].

La surface d'électrode modifiée (CPE-NP) obtenue a été séchée à la température du laboratoire, lavée avec l'eau bidistillée. En fin l'électrode est transférée dans une cellule électrochimique, de 100 ml de capacité, contenant la solution électrolytique de NaCl à 0.1 M. L'électrode auxiliaire est une plaque de platine de  $1 \text{ cm}^2$  de surface. Les trois électrodes ont été immergées dans une cellule contenant l'électrolyte et 2 ml du monomère  $\epsilon$ -caprolactone. Lors du balayage de potentiel, un film de polycaprolactone évolue à la surface de l'électrode à pâte du carbone modifiée par le phosphate (CPE-NP).

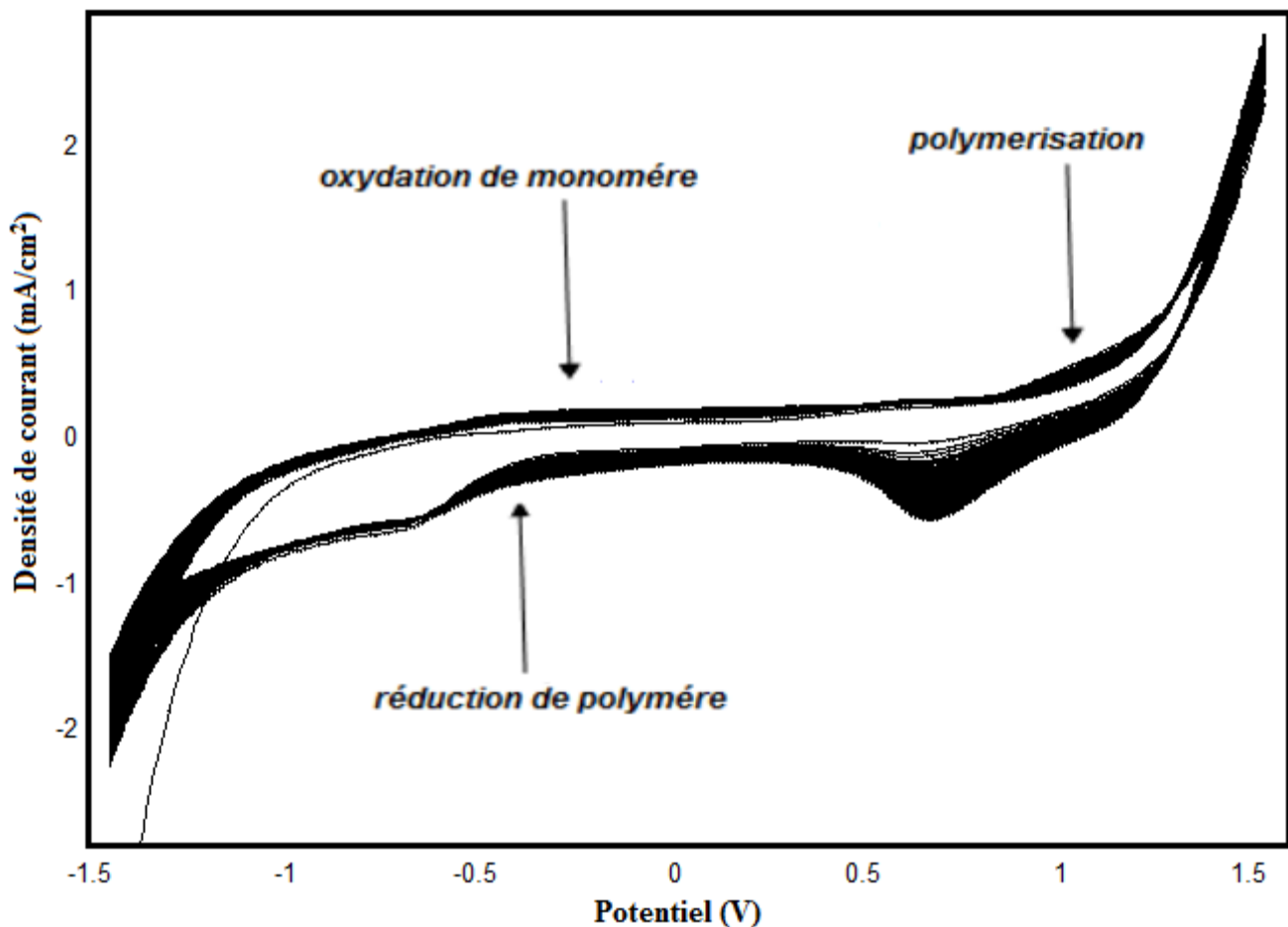
## II. Résultats et discussion

Le comportement électrochimique du polymère adsorbé a été étudié par voltamétrie cyclique et résistance de polarisation et voltamétrie à onde carrée à la surface d'électrode à pâte du carbone et de phosphate revêtue par le polymère du  $\epsilon$ -caprolactone.

### II.1. Caractérisation de l'électrode CPE-NP revêtue par le polycaprolactone

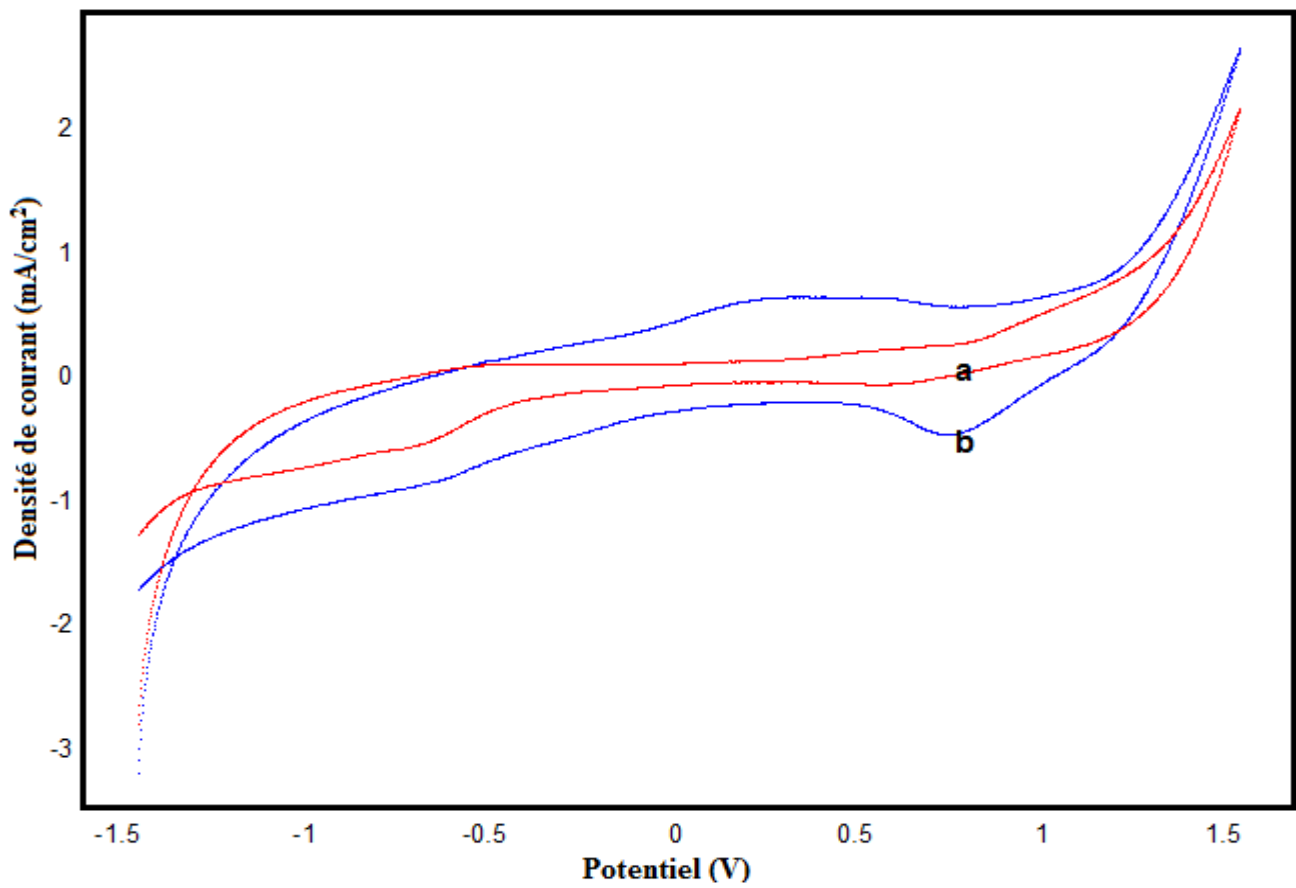
La polymérisation du  $\epsilon$ -caprolactone a été effectuée par voie électrochimique, dans un milieu électrolytique neutre (NaCl à 0,1 M). Cette technique de polymérisation par balayages successifs permet d'obtenir des films stables et en plus le dépôt peut être contrôlé en suivant l'augmentation des pics d'oxydation.

La figure 71 représente une série de voltampérogrammes obtenus lors de l'électropolymérisation du  $\epsilon$ -caprolactone sur une électrode de carbone graphite modifiée par le phosphate naturel (CPE-NP), enregistrés à une vitesse de balayage égale à 100 mV/s, dans la solution de NaCl à 0,1 mol/l contenant 2 ml de  $\epsilon$ -caprolactame, dans un intervalle de potentiel compris entre -1,5 V et 1,5 V.

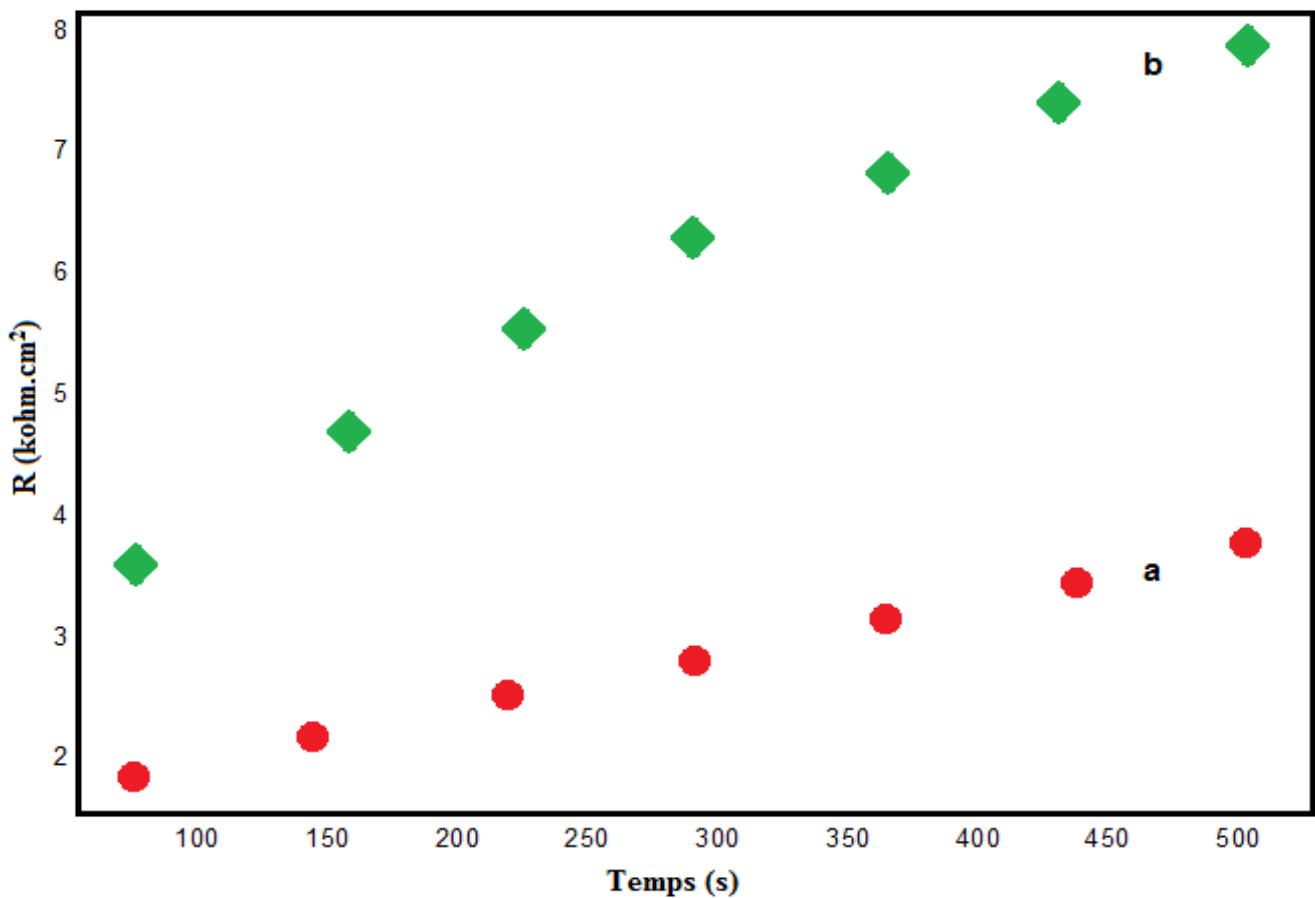


**Figure 71:** Voltamogrammes cycliques de l'électropolymérisation de monomère et la formation d'un film à la surface de CPE-NP dans NaCl à 0,1M à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Il est très important de rappeler que polymérisation électrochimique (électropolymérisation) conduisant au dépôt d'un film mince à la surface de l'électrode modifiée est un moyen simple et rapide pour améliorer la surface de cette électrode. Le voltamogramme cyclique de la figure 72 réalisé en présence du  $\epsilon$ -caprolactone fait apparaître des pics d'oxydation de monomère et un pic de polymérisation ce qui confirme la modification de la surface de l'électrode. Le même phénomène a été confirmé par les courbes de résistance de polarisation donné dans la figure 73 qui montrent l'augmentation de la résistance en fonction du temps par formation d'un film isolant.



**Figure 72:** Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-NP en absence (a) et en présence (b) de polymère dans 0,1M de NaCl (pH=2) à une vitesse de balayage de 100 mV/s.



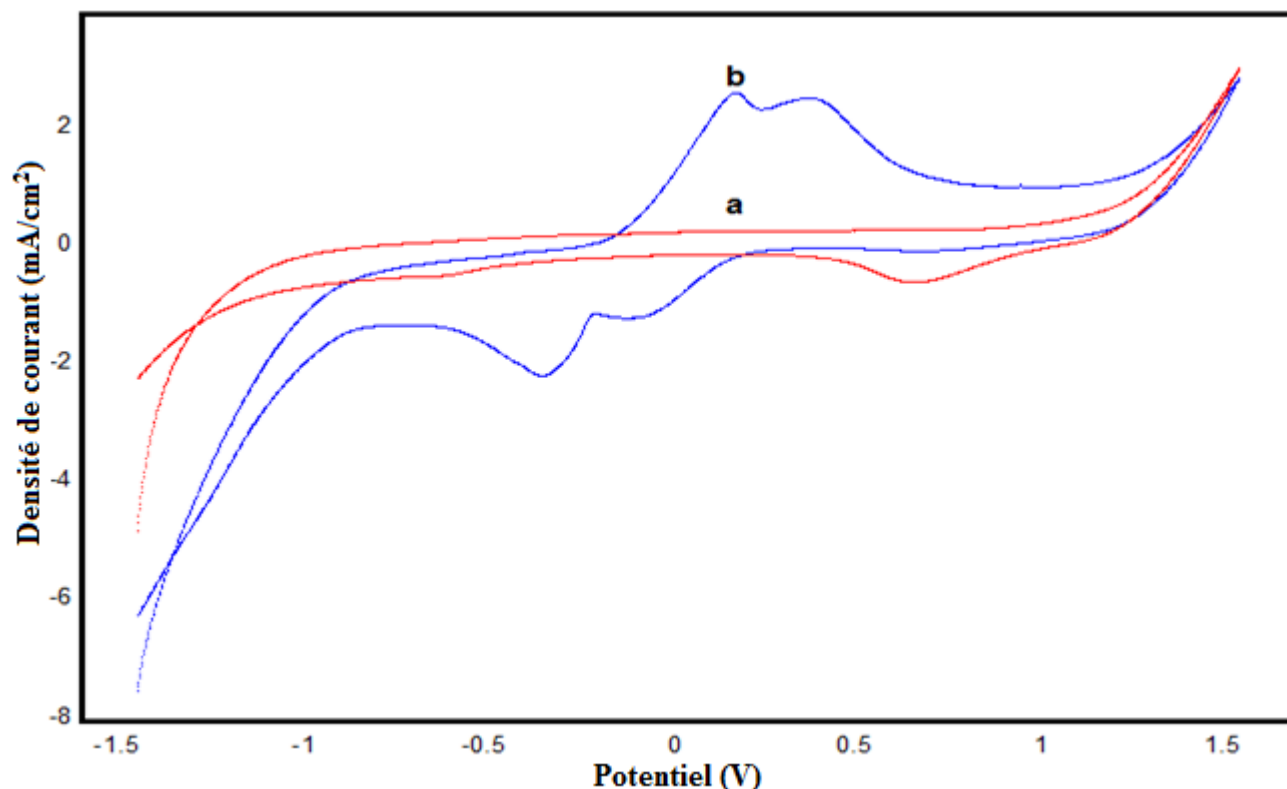
**Figure 73:** Résistance de polarisation obtenus par CPE-NP en absence (a) et en présence (b) de polymère dans 0,1M de NaCl à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

## II.2. Analyse électrochimique des métaux lourds

### II.2.1. Détection du cuivre

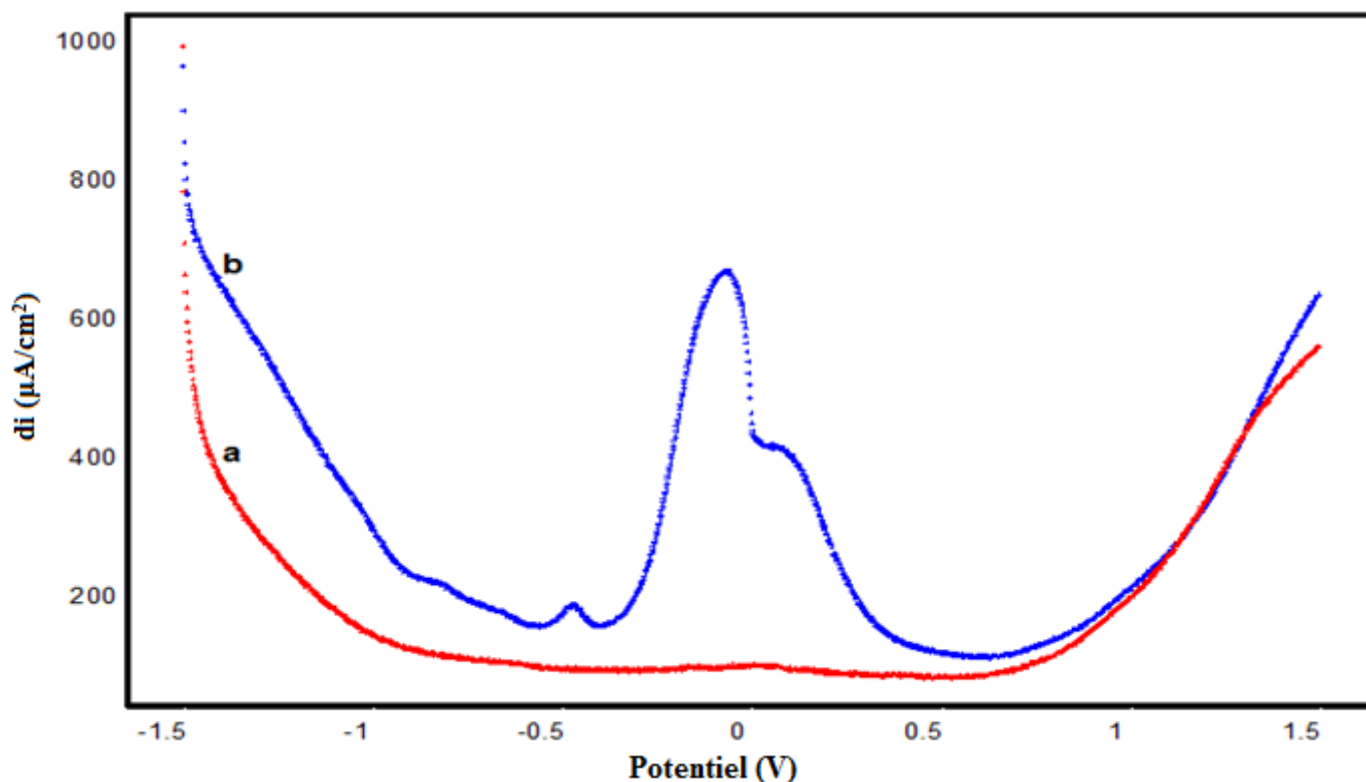
#### II.2.1.1. Optimisation des conditions expérimentales

L'oxydation du cuivre sur l'électrode CPE-NP a été étudiée par la voltamétrie cyclique (figure 74) et par la voltamétrie à ondes carrée (Figure 75) et par spectroscopie d'impédance.



**Figure 74:** Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-NP en absence (a) et en présence (b) de 2,51 mmol/l d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans NaCl à 0,1M à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Les figures 74 et 75 représentent respectivement, les VC's et SQW's enregistrées pour l'électrode CPE-NP en absence et en présence du cuivre, nous pouvons constater la présence de quatre pics redox du cuivre bien définis.

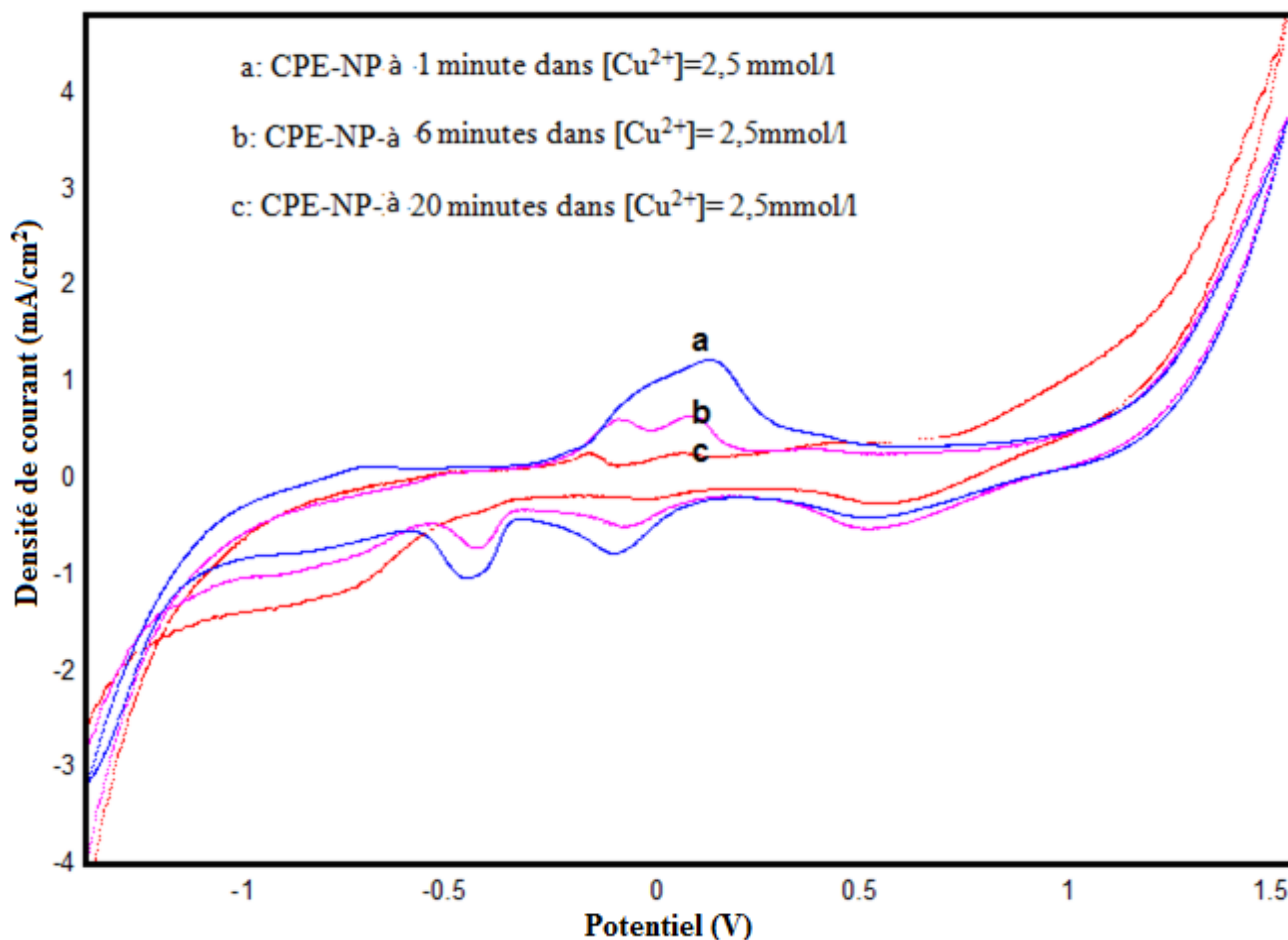


**Figure 75:** Voltamogrammes à ondes carrées enregistrées pour CPE-NP en absence (a) et en présence (b) de 2,51 mmol/l d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans NaCl à 0,1M à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

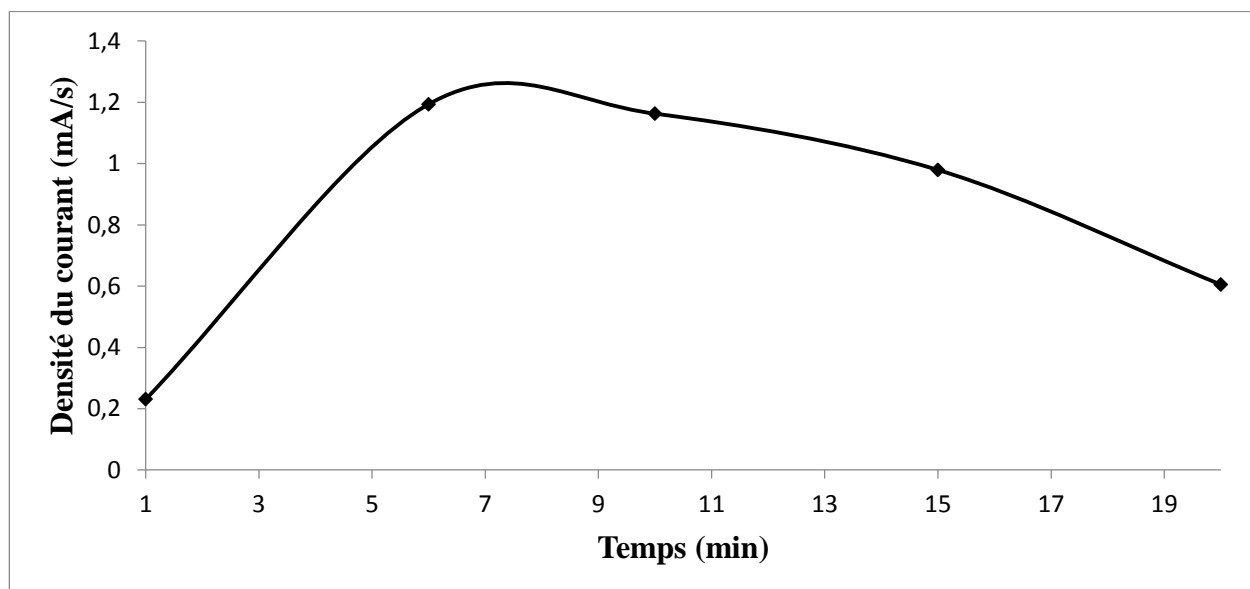
#### II.2.1.1.1. Influence du temps d'accumulation

La figure 76, illustre l'effet du temps de préconcentration de l'électrode élaborée dans la solution de cuivre, sur la densité de courant des pics d'oxydation et de réduction. Nous constatons que les densités de courant d'oxydation augmentent pendant les six premières minutes pour se stabiliser par la suite, ce phénomène peut être expliqué par la saturation de la surface de l'électrode par cuivre sous forme métallique. Le temps de pré-concentration qui sera retenu pour la suite de ces manipulations est donc égal à 6 minutes.





**Figure 76:** Voltammogrammes cycliques enregistrées pour CPE-NP immergée dans la solution d'ions  $Cu^{2+}$  ( $2,51 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) à différents temps de préconcentration.

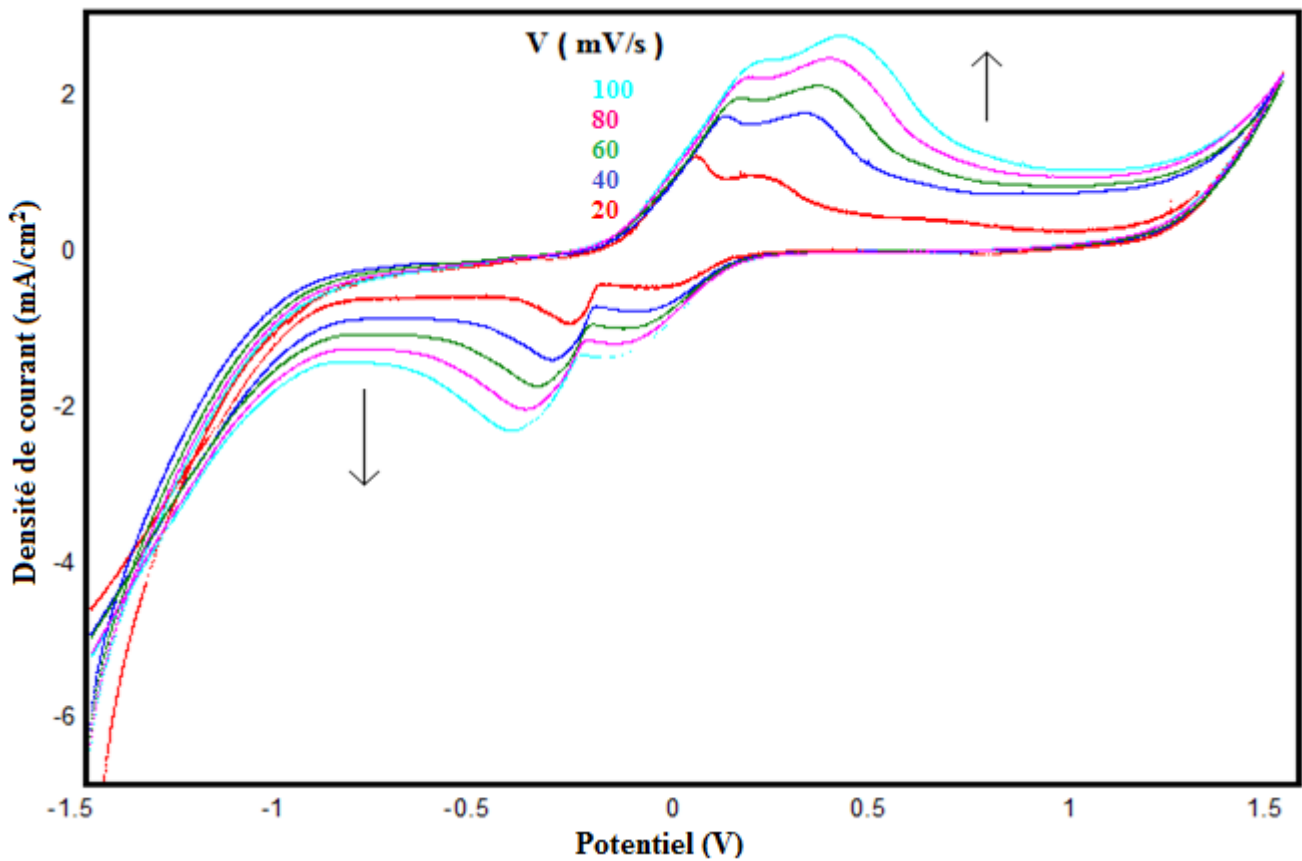


**Figure 77:** Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du cuivre ( $2,51 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) dans NaCl ( $0,1M$ ), pour CPE-NP.

### II.2.1.1.2. Effet de la vitesse de balayage

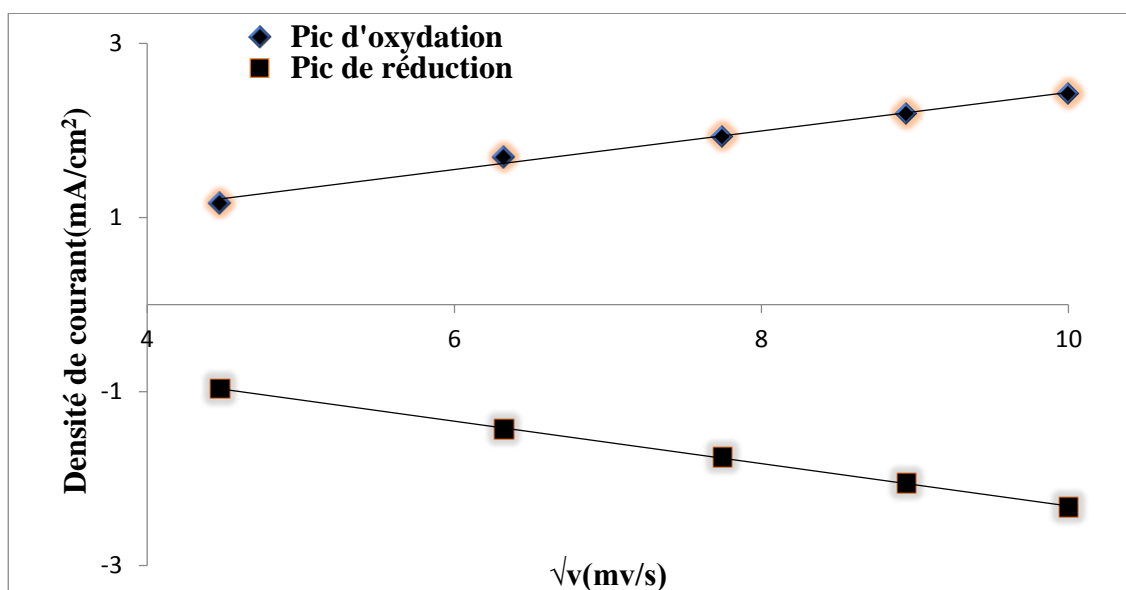
Sur la figure 78, nous présentons les voltammogrammes cycliques, enregistrés sur l'électrode de carbone graphite modifiée par le phosphate naturel (CPE-NP) à différentes vitesses de balayage (de 40 à 140 mV/s), en milieu électrolytique contenant les ions cuivreux.

D'après les voltammogrammes cycliques, nous constatons que les pics anodiques se déplacent vers les potentiels positifs, au fur et à mesure, que la vitesse de balayage augmente. On note également que les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels négatifs.



**Figure 78:** Voltammogrammes enregistrés sur CPE-NP en présence de 4,3 mmol/l de  $\text{Cu}^{2+}$  dans NaCl à 0,1M à différentes vitesses de balayage de 20 à 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

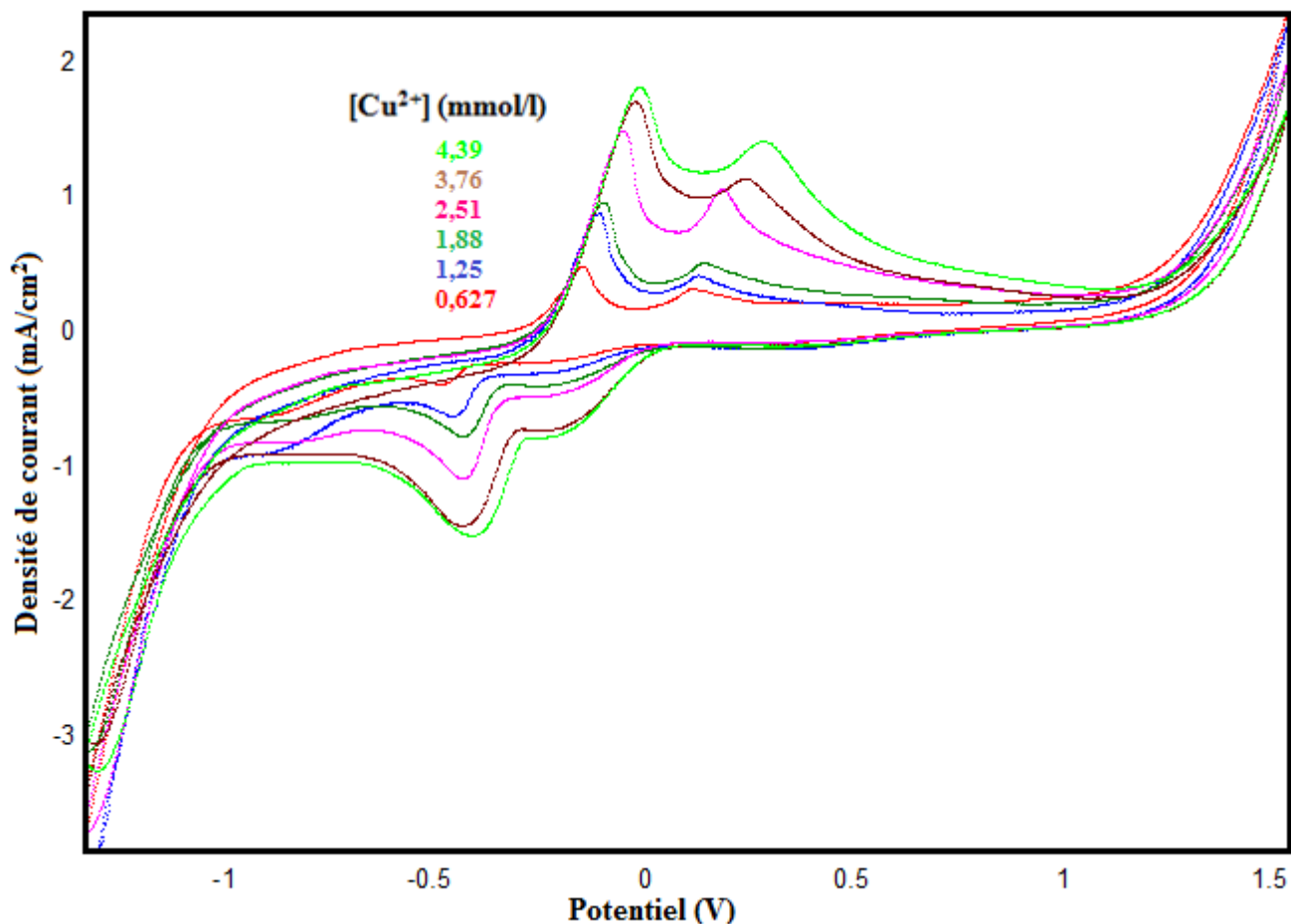
Sur la figure 79, nous montrons la linéarité de l'évolution des densités de courant de pics, anodiques et cathodiques avec la vitesse de balayage de potentiel.



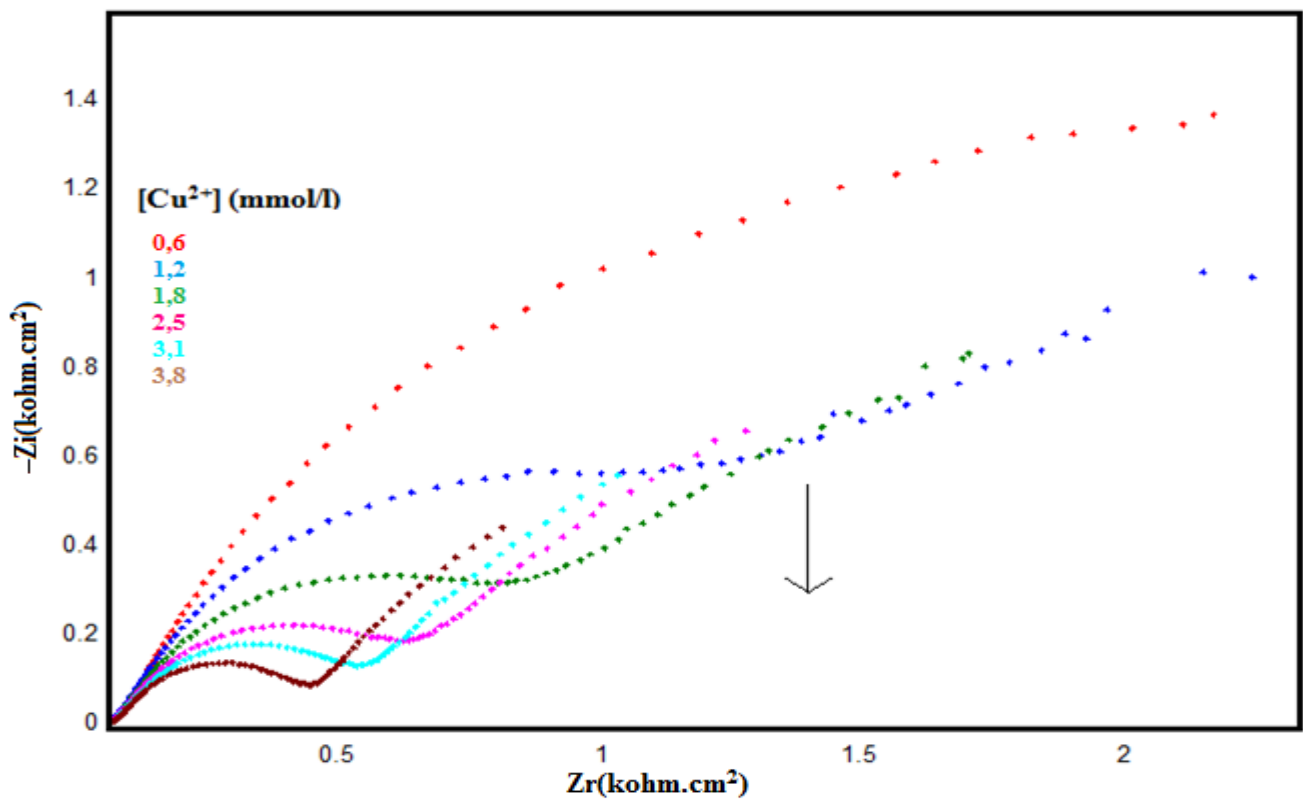
**Figure 79:** Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du cuivre obtenus par voltammetrie cycliques sur CPE-NP.

### II.2.1.1.3. Courbe de calibration

Les voltamogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode CPE-NP, après accumulation dans des solutions chargées par différentes concentrations d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ , sont illustrés sur la figure 80. Tous les voltamogrammes cycliques montrent quatre pics chacun, deux dans la direction de balayage anodique à environ 0,1 V et 0,4 V, correspondant respectivement à l'oxydation du cuivre métal suivie de la libération de  $\text{Cu}^{2+}$  ions dans la solution et oxydation du cuivre qui reste adsorbé sur l'électrode surface. Dans la direction cathodique, deux pics de réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , le premier à -0,1 V et la seconde vers -0,4V. Les pics sont symétriques, ce qui suggère que les réactions sont réversibles.



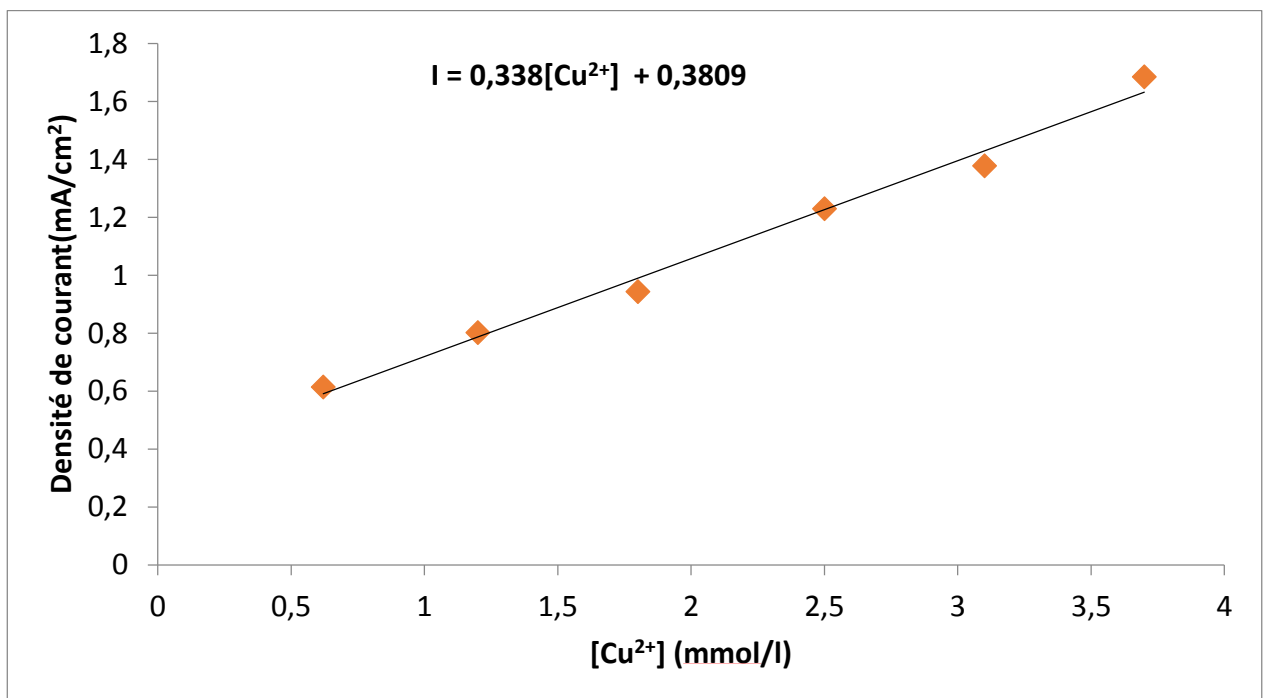
**Figure 80:** Voltamogrammes cycliques sur CPE-NP à différentes concentrations en ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans NaCl à 0,1M et à  $V= 100 \text{ mV/s}$ .



**Figure 81:** Influence de la concentration d'ions cuivreux sur les diagrammes d'impédance du CPE-NP.

Nous représentons l'évolution des diagrammes d'impédances (EIS) avec la concentration en ions cuivre (II) (Fig.81), nous constatons que la présence du cuivre (II) entraîne la diminution du diamètre de la demi-boucle obtenue à haute fréquence, qui correspond à la diminution de la résistance du transfert d'électron. Plus la concentration de cuivre est élevée plus la résistance de transfert de charge diminue.

La voltamétrie à ondes carrée (SQW) a montré que l'intensité du pic anodique, augmente de façon linéaire avec la concentration du cuivre, ajoutée d'une façon progressive dans la solution électrolytique 0,1M de NaCl (Fig.82).



**Figure 82:** Représentation graphique de l'intensité du courant en fonction de la concentration ajoutée de cuivre.

A partir de la courbe ci-dessus nous avons déduit les paramètres inclus ci-dessous.

$$I_p = 0,338[Cu^{2+}] + 0,3809 \text{ avec } R^2 = 0,9892$$

A partir de ces valeurs, les limites de détection et de quantification sont respectivement de l'ordre de  $3,00397 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$  et  $1,00132 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ .

#### II.2.1.1.4. Effet du pH

La figure 83 montre le diagramme de la densité du courant de pic d'oxydation du cuivre en fonction du pH de la solution, il a pu être confirmé que, à  $\text{pH} = 4.0$  l'électrode possède une bonne sensibilité et efficacité pour l'analyse électrochimique du cuivre.

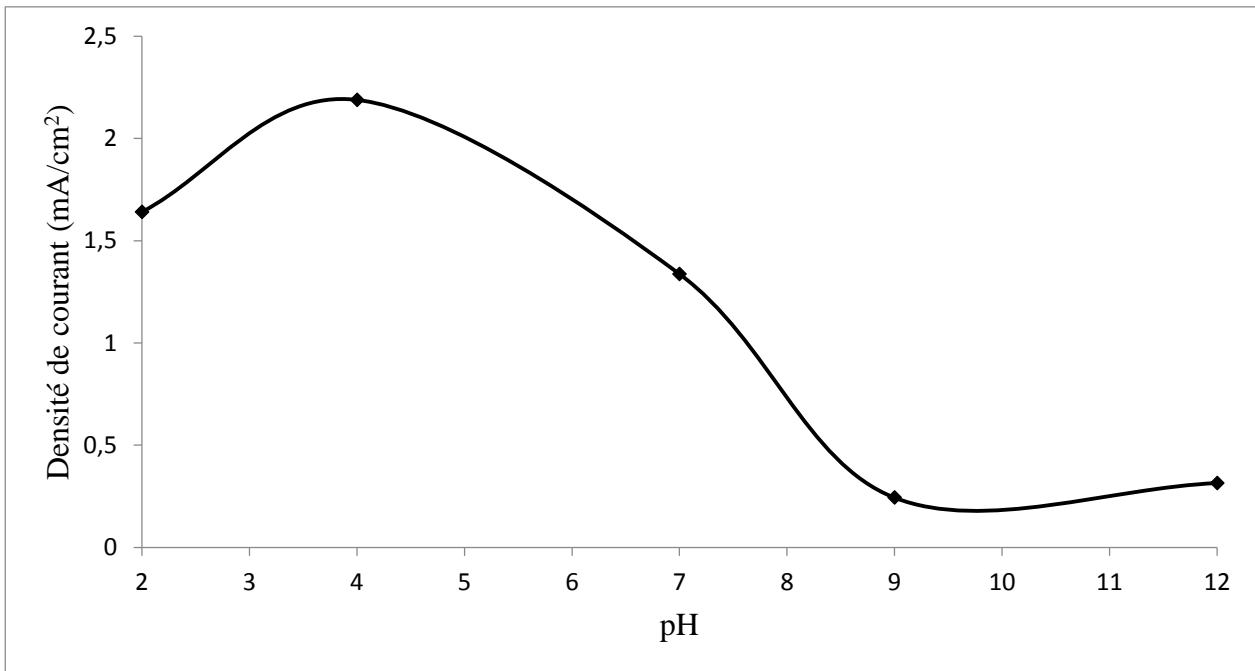
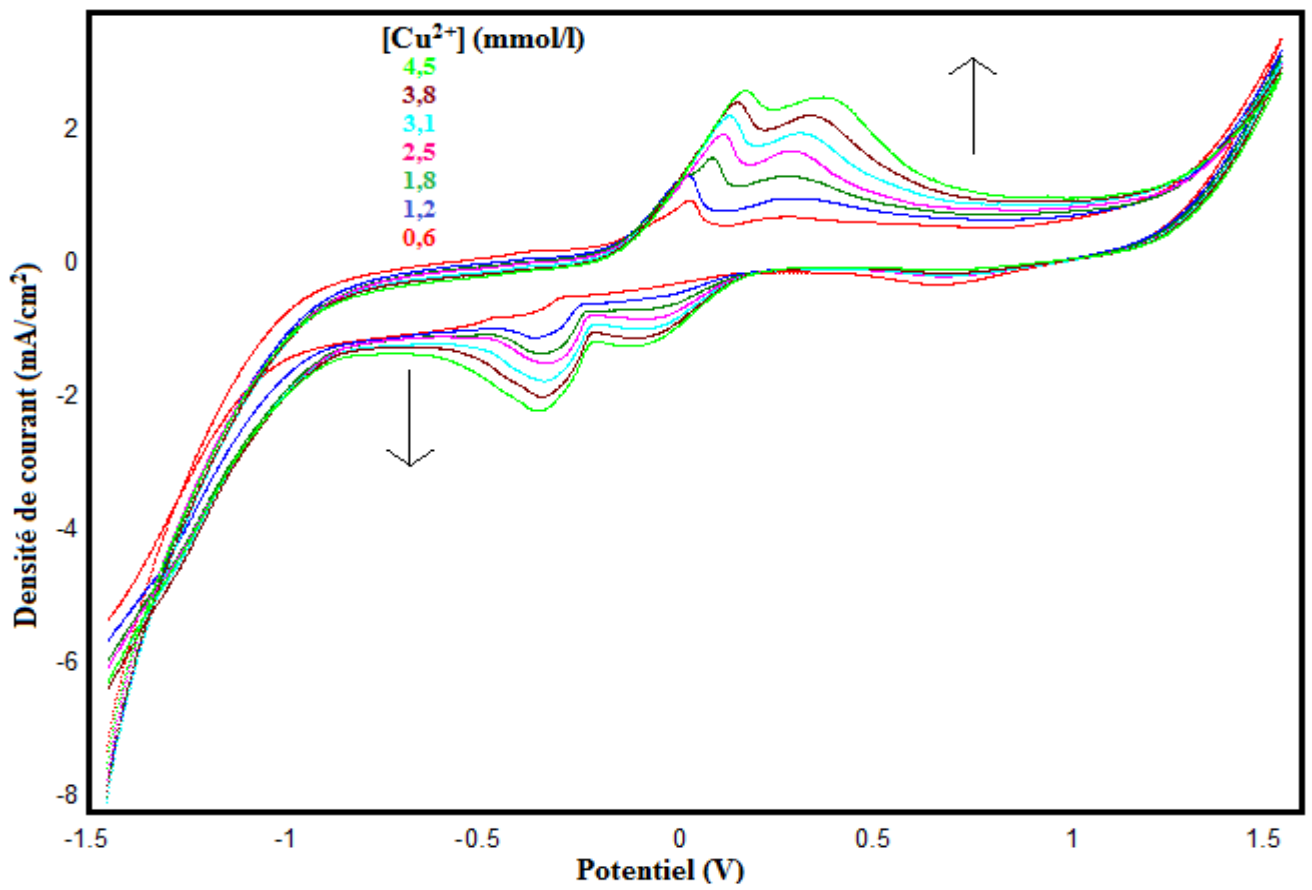


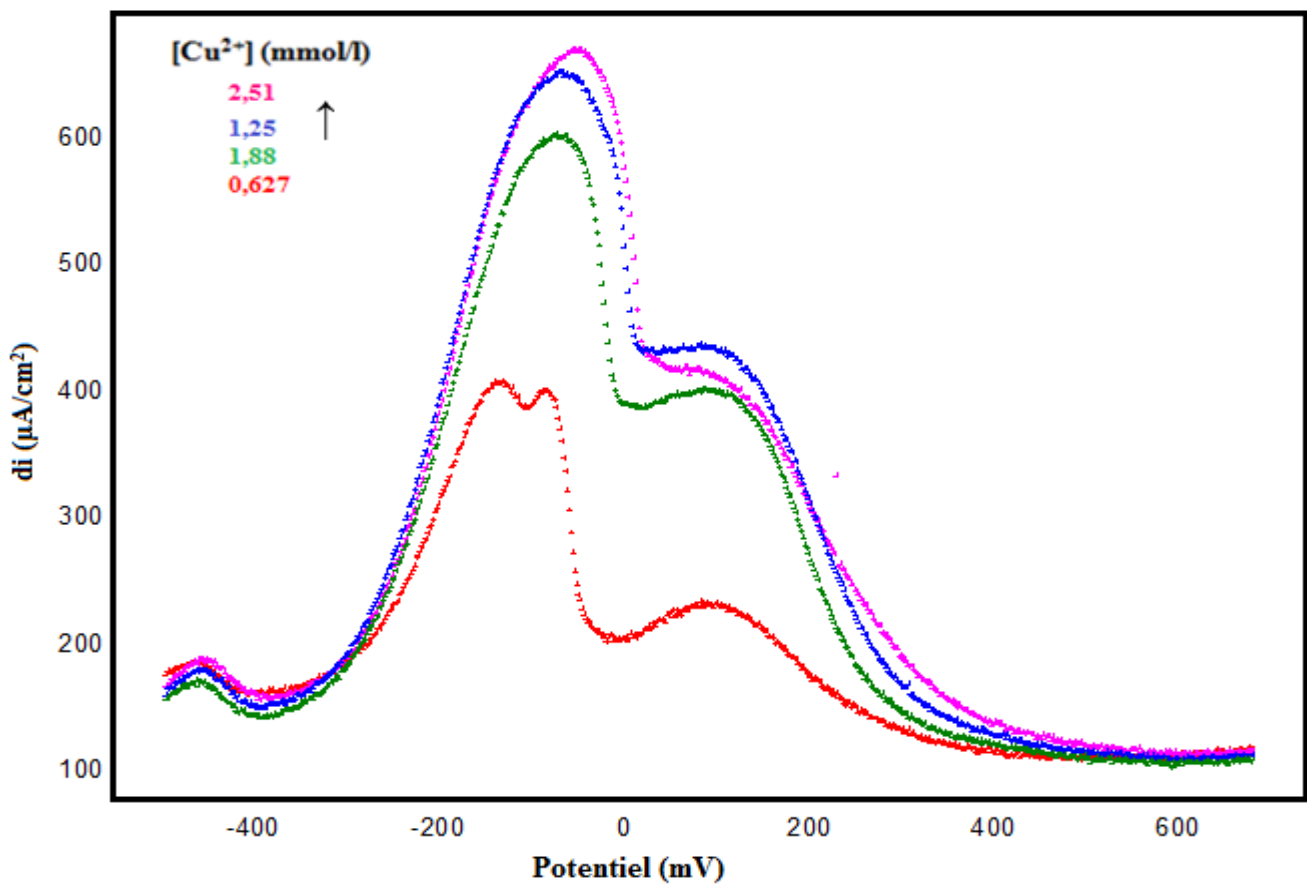
Figure 83: Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydation du cuivre obtenus par SQW pour CPE-NP.

#### II.2.1.1.5. Caractérisation de CPE-NP couverte par le polycaprolactone

La figure 84, montre l'effet de la variation de la concentration de cuivre sur les voltammogrammes cycliques, enregistrés sur l'électrode de carbone modifiée par le phosphate naturel revêtue par le polycaprolactone, en milieu électrolytique NaCl (0,1M), la vitesse de balayage est fixée à 100 mV/s. Nous constatons que la hauteur des pics augmente avec l'augmentation de la concentration du cuivre. Les pics anodiques se déplacent vers les potentiels positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage tandis que les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels négatifs au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente. Les mêmes résultats confirmés en utilisant la SQW sur la fig 85.

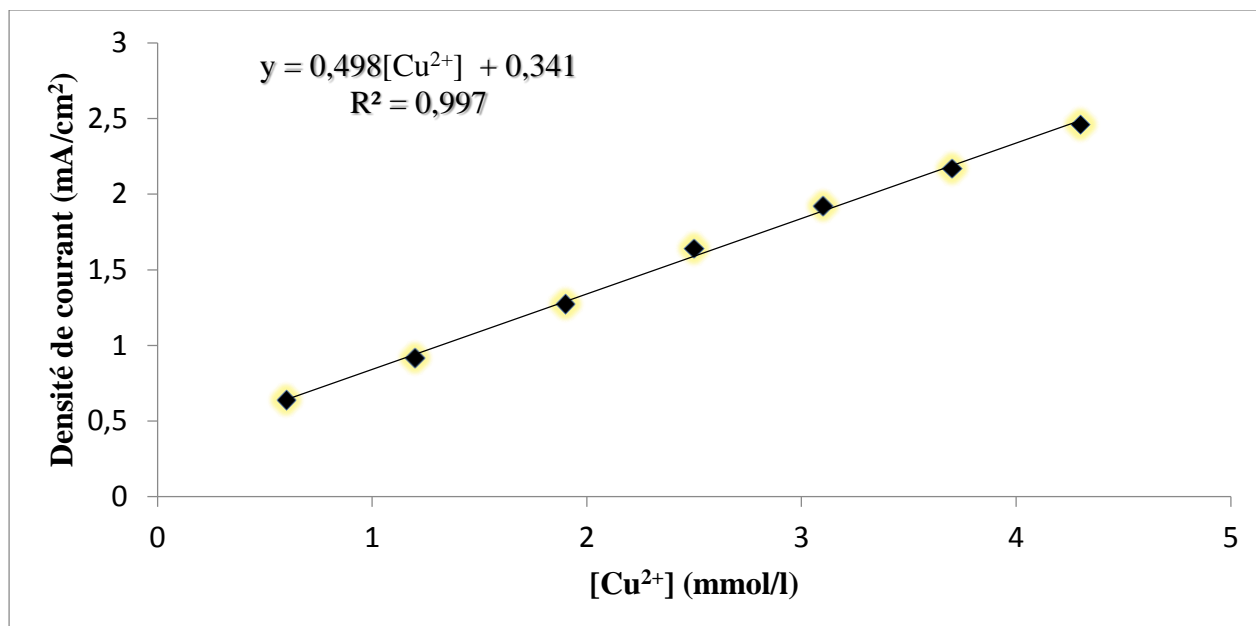


**Figure 84:** Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de NaCl sur CPE-NP-polymère,  $V= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figure 85:** Voltamogrammes à ondes carrées de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de NaCl sur CPE-NP-polymère,  $V= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La figure 86 représente l'évolution de la densité de courant de pic d'oxydoréduction du cuivre en fonction de la concentration.



**Figure 86:** Courbe de calibration.

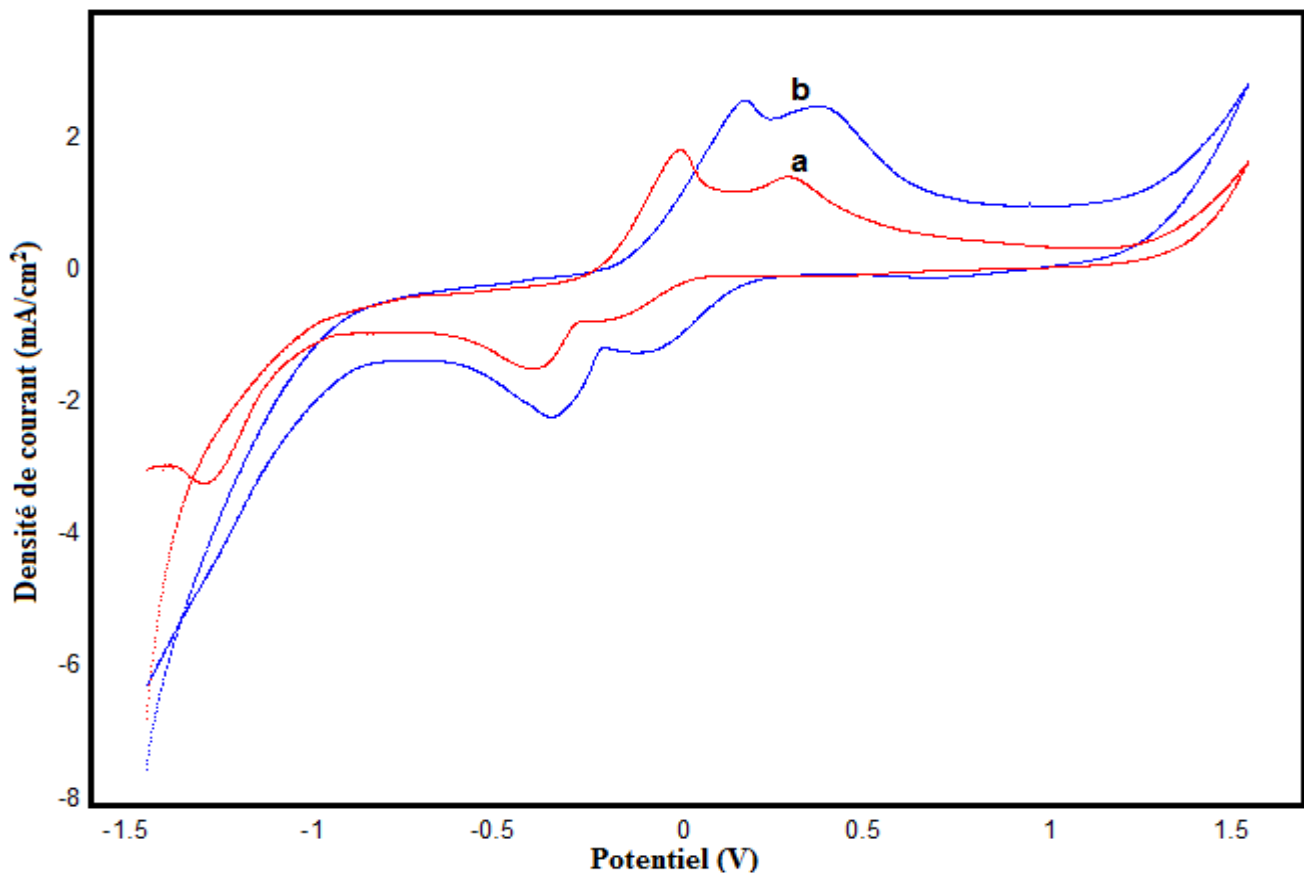
A partir de la courbe de calibration, nous avons déduit les différents paramètres analytiques, en particulier la limite de détection, la déviation standard et la limite de quantification (Tableau 7). Ces grandeurs ont été déterminées en se basant sur la méthode Miller-Miller adoptée par notre laboratoire. La limite de détection atteinte est environ  $10^{-8}$  mmol/l.

**Tableau 7:** Paramètres de l'analyse

SD(mmol/l)	$1,96.10^{-3}$
LD(mmol/l)	$1,19.10^{-5}$
QD(mmol/l)	$3,99.10^{-5}$

### II.2.1.2. Comparaison des performances de l'électrode modifiée (CPE-NP-Polymère) avec l'électrode mère (CPE-NP)

Pour étudier la valeur ajoutée par le modificateur, le film organique, nous présentons dans la figure 87 les voltammogrammes enregistrés pour les électrodes, CPE-NP (courbe a) et CPE-NP-polymère (courbe b), après accumulation dans des solutions ayant la même concentration en ion cuivre (II). Nous constatons que dans les deux électrodes les voltammogrammes cycliques présentent chacune quatre pics d'oxydoréduction, mais l'électrode modifiée affiche une électro-activité plus intense.

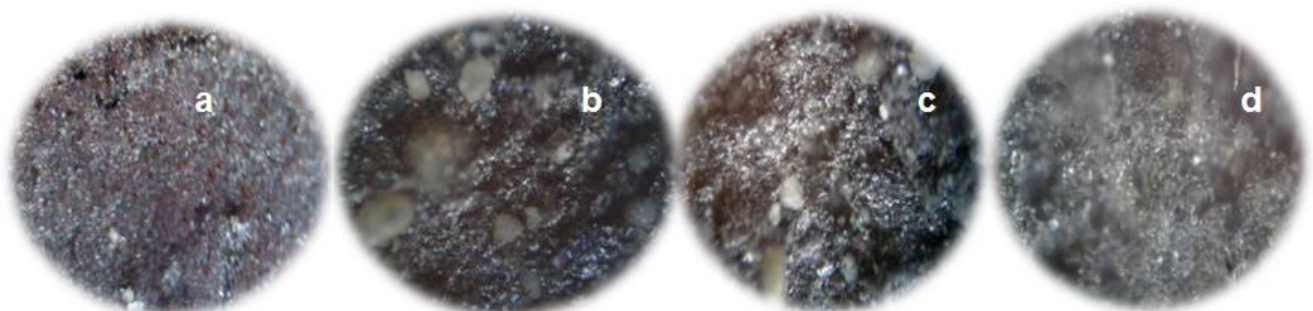


**Figure 87:** Voltamogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes, a- CPE-NP, b- CPE-NP-polymère, après accumulation dans la solution contenant  $[Cu^{2+}] = 0,6 \text{ mmol/l}$  dans  $0,1M \text{ NaCl}$  à  $100\text{mV/s}$  et  $\text{pH} = 4$ .

### II.2.1.3. Caractéristiques de la surface

#### II.2.1.3.1. Surface de l'électrode vue au Microscope optique

Les électrodes préparées ont été observées au microscope optique, nous constatons qu'en présence du polymère (fig.88.d), la surface de l'électrode est plus uniforme ce qui favorise une meilleure adhésion du cuivre.



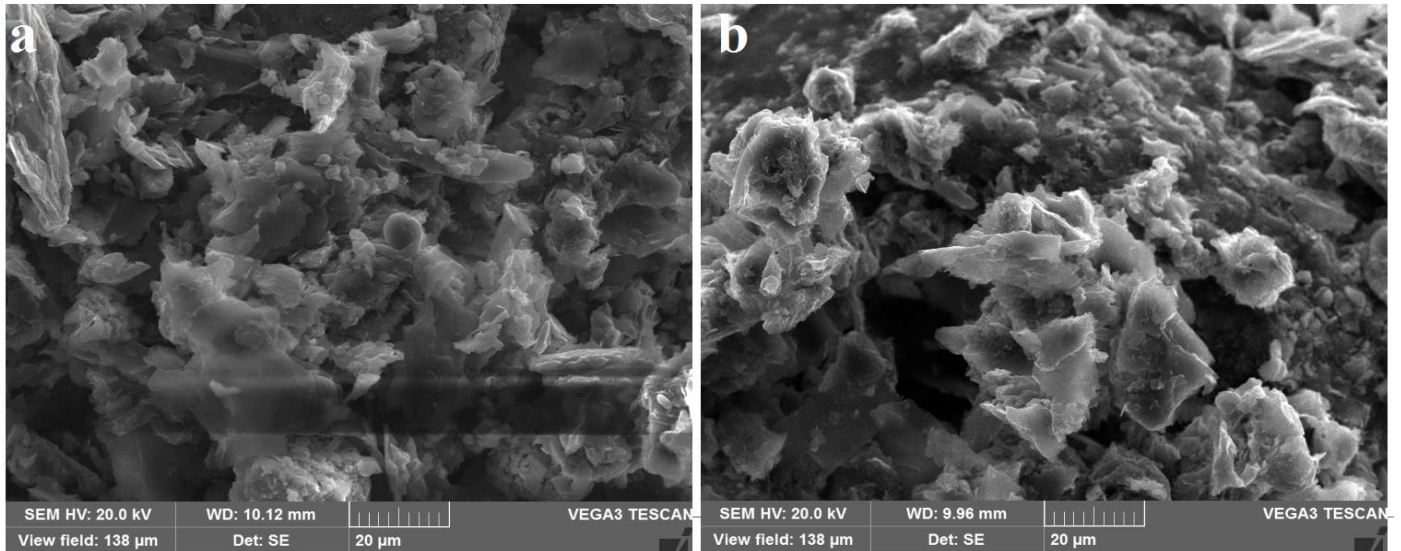
**Figure 88:** Image obtenue par microscopie optique avec un grossissement de  $40\times$  (a) CPE-NP, (c) CPE-NP-polymère, (b) CPE-NP- $Cu^{2+}$  et, (d) CPE-NP-polymère- $Cu^{2+}$  ( $[Cu^{2+}] = 4,3 \text{ mmol/l}$ ).

Pour chacune des quatre électrodes, modifiées et mère, nous constatons que le cuivre (fig.88.b) déposé à la surface de l'électrode forme un film continu, avec une différence dans le cas de l'électrode modifiée (fig.88.d), où le film du cuivre semble plus mat, probablement en raison de la formation d'un complexe.

#### II.2.1.3.2. Etude morphologique de la surface de l'électrode



L'étude morphologique des surfaces des électrodes modifiées préparées, CPE-NP et CPE-NP-Polymère, nous constatons que le phosphate naturel se dépose sur le carbone graphite en formant des agglomérats de différentes tailles. La surface présente des pores qui développent une rugosité importante de la surface (fig.89.a). Le polymère est développé, in situ, à la surface du phosphate, en formant des feuillets peu ordonnés mais présentent une connectivité, cette dernière est déterminante pour l'activité de l'électrode (fig.89.b).

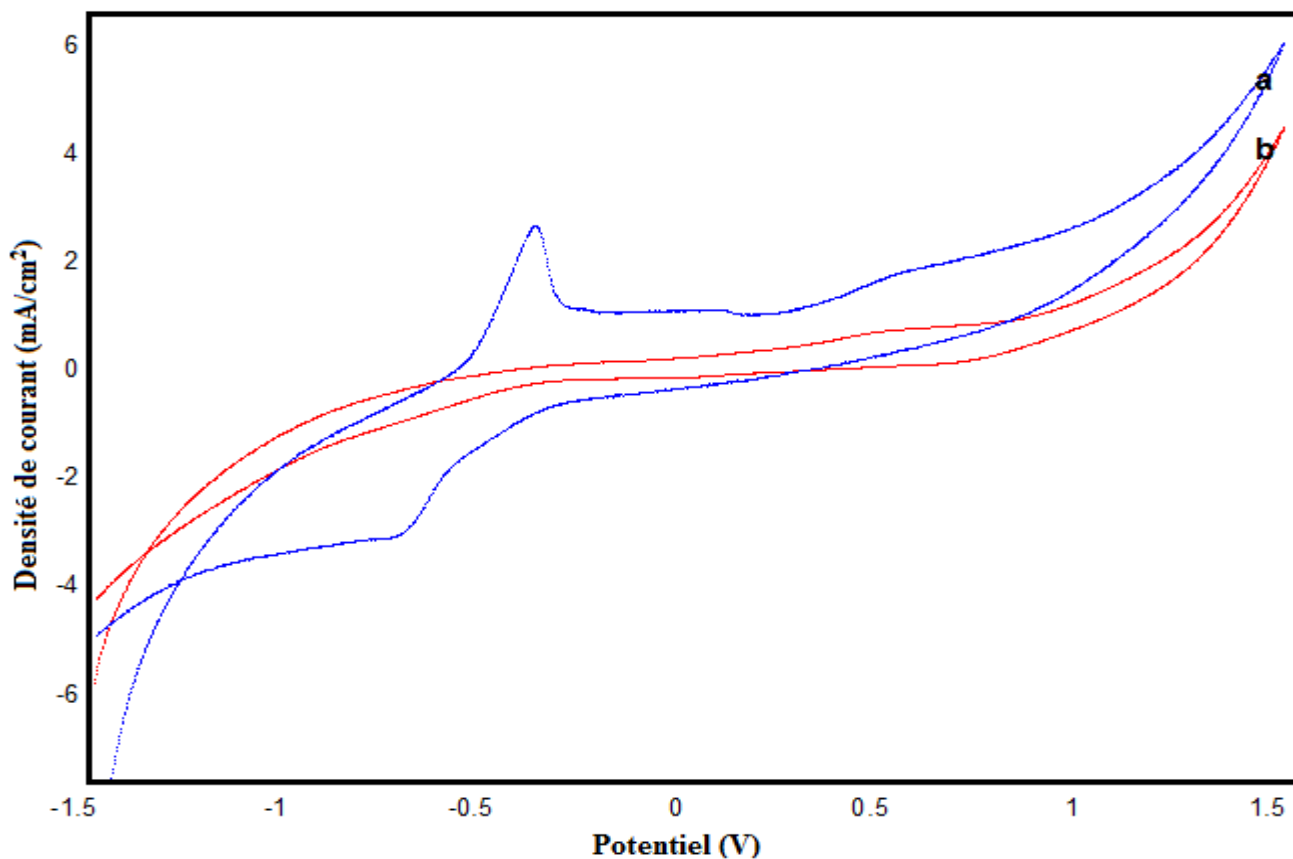


**Figure 89:** Micrographie électronique des électrodes, a) CPE-NP et b) CPE-NP-polymère en présence du cuivre.

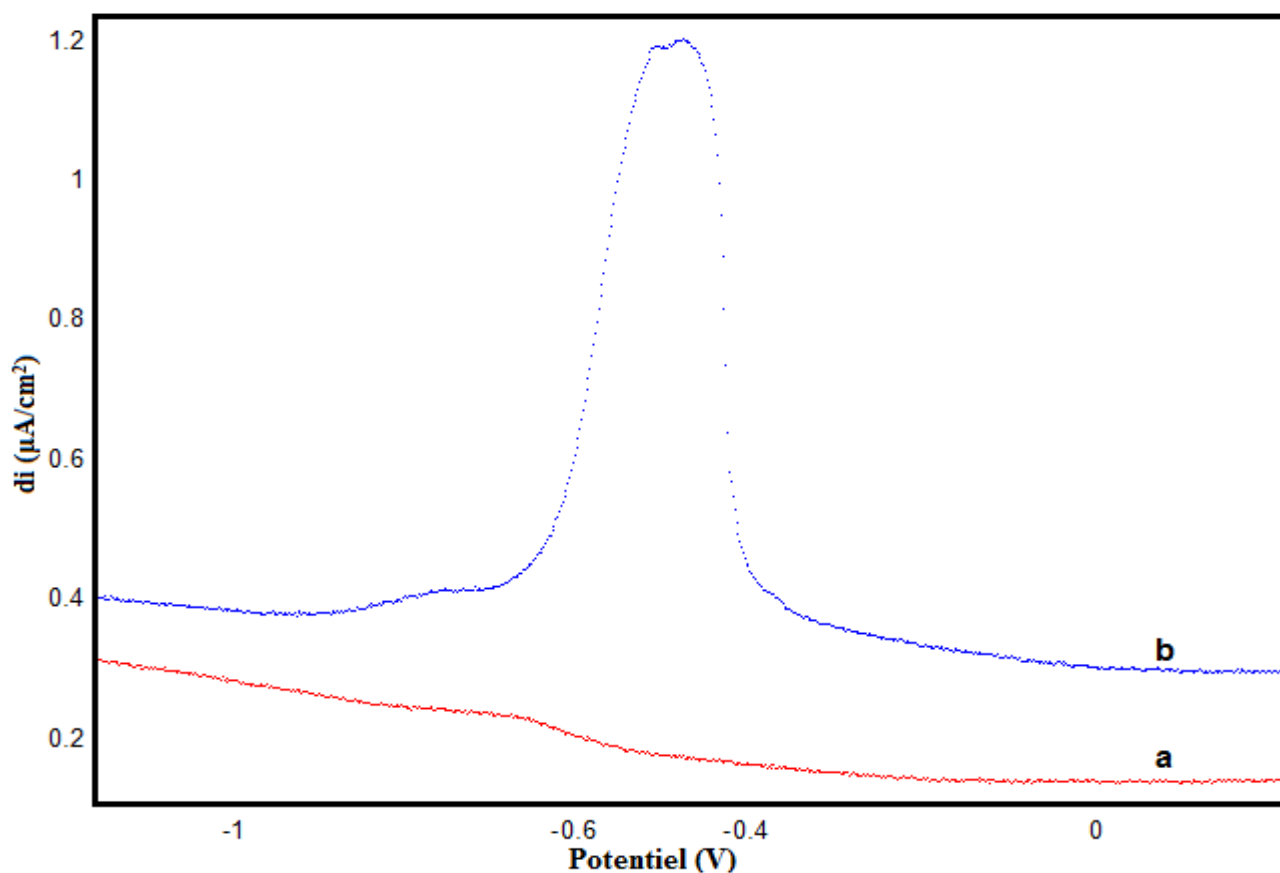
## II.2.2. Détection du plomb

### II.2.2.1. Optimisation des conditions expérimentales

L'oxydation du plomb sur l'électrode CPE-NP a été étudiée par les voltamétries cyclique (Figure 90) et à ondes carrée (Figure 91).



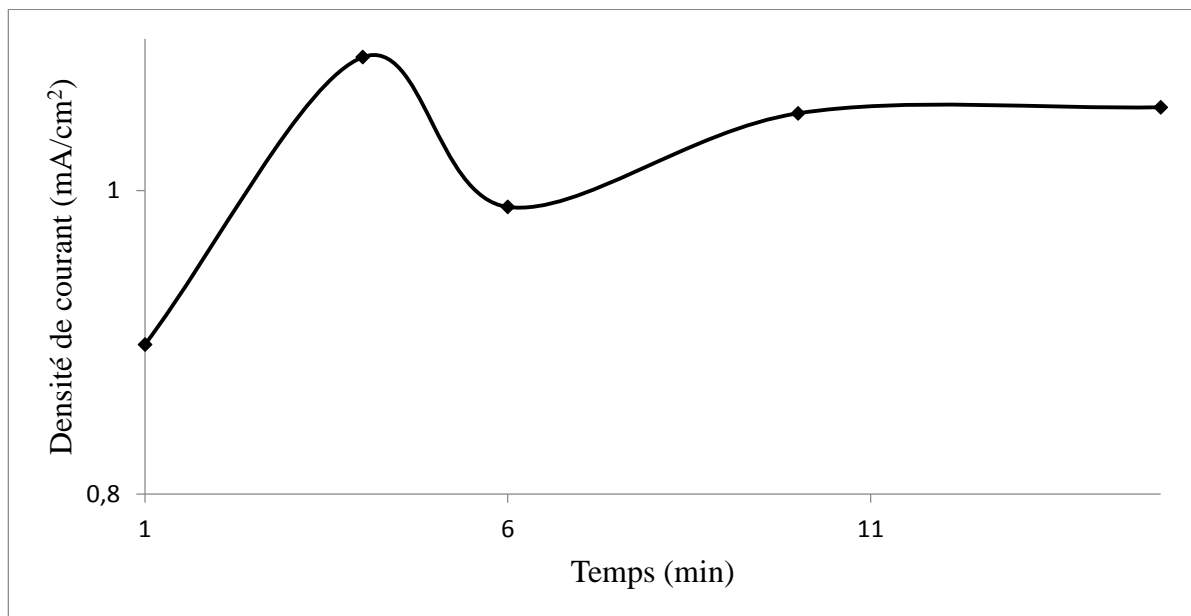
**Figure 90:** Voltamogrammes cycliques enregistrées sur CPE-NP en absence (b) et en présence (a) de 0,3 mmol/l du plomb dans 0,1M de NaCl à une vitesse de balayage de 100 mV/s, (pH=2).



**Figure 91:** Voltamogrammes à ondes carrées enregistrées sur CPE-NP en absence (a) et en présence (b) de 0,3 mmol/l du plomb dans 0,1M de NaCl à pH=2.

### II.2.2.1.1. Influence du temps d'accumulation

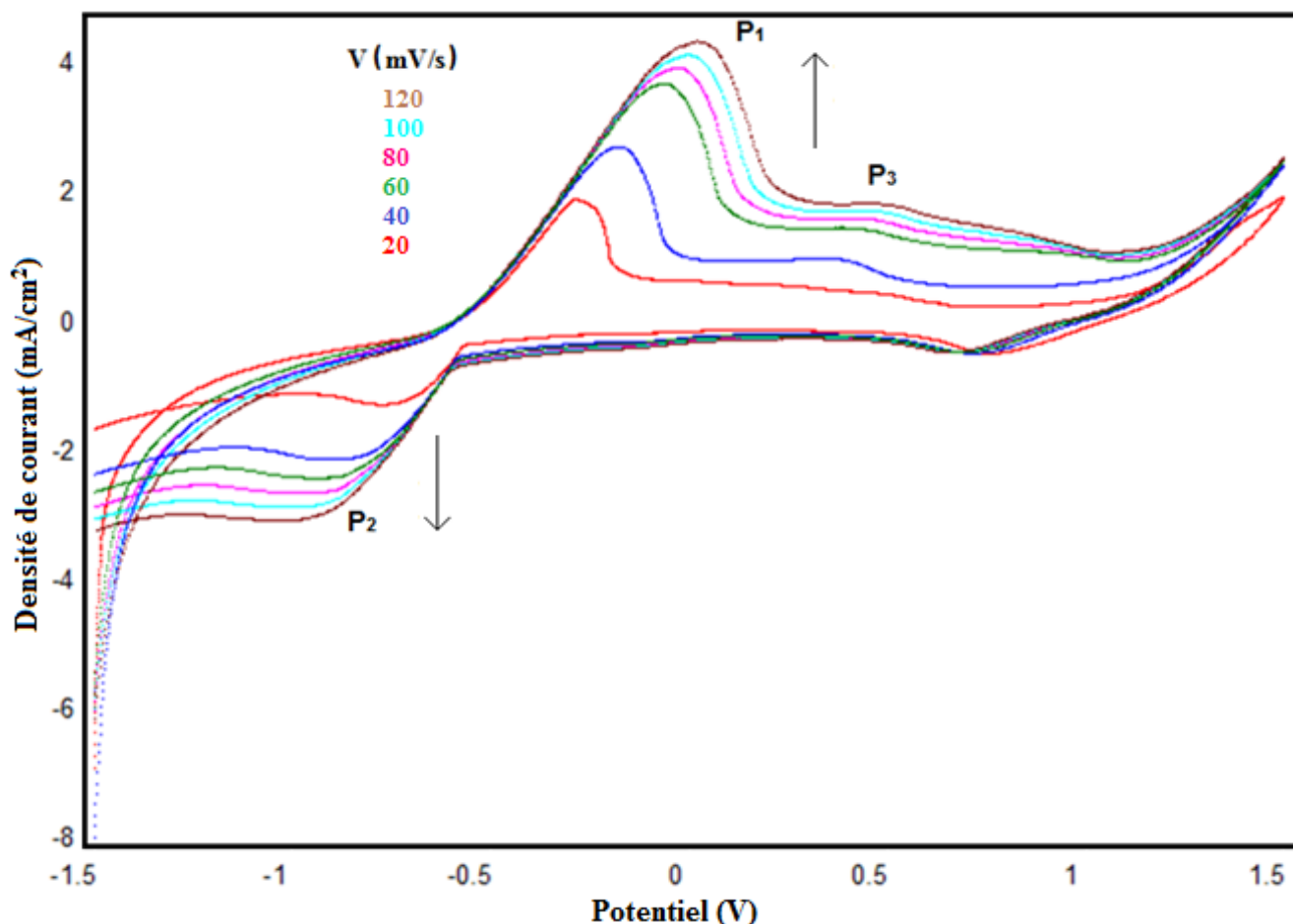
L'étape de l'accumulation des ions  $Pb^{2+}$  à la surface de l'électrode est aussi déterminante pour la cinétique de réduction des ions à la surface de CPE-NP, que pour l'application analytique sur des sites réels. En effet, la variation du temps d'accumulation a été examinée pour la solution contenant  $3,96 \text{ mmol.l}^{-1}$  en  $Pb^{2+}$  dans un intervalle du temps compris entre 1 et 16 min (Fig. 92). Nous constatons que la sensibilité de l'électrode CPE-NP augmente avec le temps de contact avec la solution contenant les ions  $Pb^{2+}$ . L'évolution passe par un maximum après 4 min de préconcentration, ce qui montre que la surface de CPE-NP est saturée.



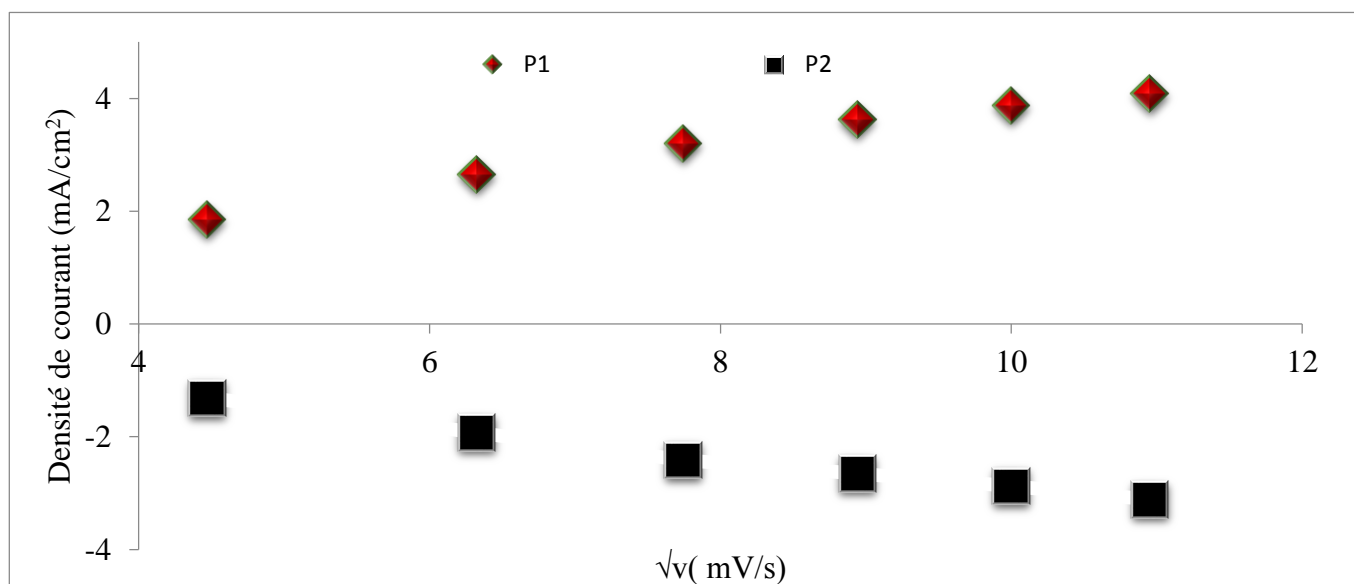
**Figure 92:** Influence de temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du plomb ( $0,3 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) dans  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{NaCl}$ , pour CPE-NP.

#### II.2.2.1.2. Effet de la vitesse de balayage

Pour étudier les dépendances du processus d'électro oxydation et réduction du plomb avec la vitesse de balayage, les voltammogrammes cycliques sont enregistrés dans une gamme de vitesses comprise entre 20 et 120  $\text{mV/s}$ . Les cycles voltamétriques d'électro oxydation et réduction du plomb sont présentés dans la figure 93. Les voltammogrammes cycliques enregistrés montrent que le pic d'oxydation se déplace vers des valeurs les plus anodiques et le pic de réduction prend des valeurs de plus en plus cathodiques. Les hautes valeurs de vitesse de balayage, entraînent la libération des sites actifs de l'électrode, ce qui facilite l'adsorption de plomb à la surface de CPE-NP et par la suite son oxydo-réduction.



**Figure 93:** Voltammogrammes cycliques enregistrées sur CPE-NP avec 2,51mmol/l de  $Pb^{2+}$  dans 0,1M de NaCl à différentes vitesses de balayage.

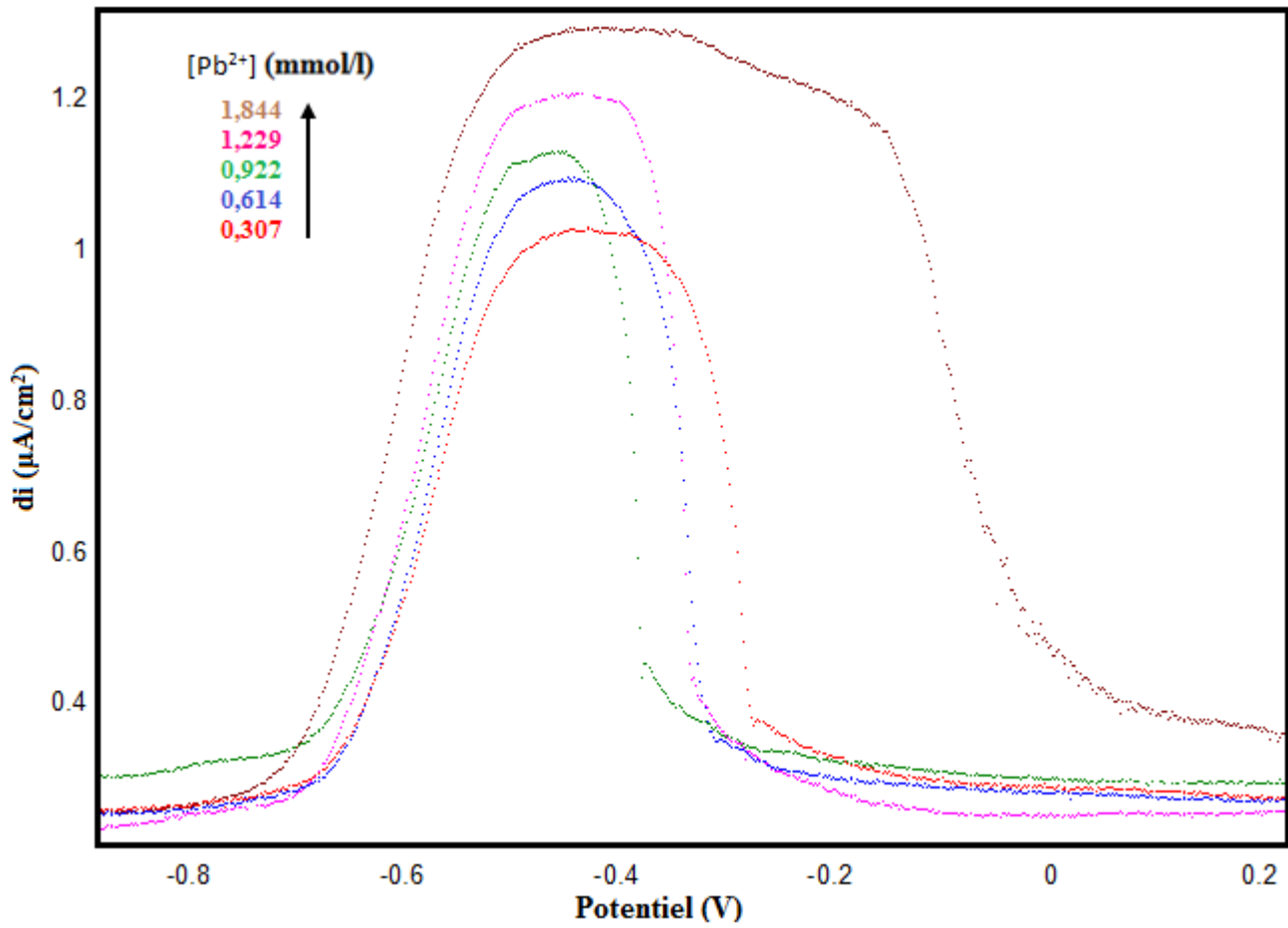


**Figure 94:** Influence de la racine carrée de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydations et de réductions du plomb obtenus par VC à la surface de CPE-NP.

### II.2.2.1.3. Courbe d'étalonnage

Les figures 95 et 96 présentent respectivement les courbes de la voltamétrie à onde carrée et le voltammogrammes linéaires, enregistrés à la surface de l'électrode étudiée, après 4 min d'accumulation dans des solutions de plomb et à différentes concentrations allant de 0,3 jusqu'au 1,844 mmol/l. Les densités de

courant des pics d'oxydation et de réduction augmentent avec la concentration en ions  $Pb^{2+}$ , alors que l'écart entre les deux pics redox évolue. Nous constatons que les densités de courant des pics d'oxydation et de réduction varient linéairement avec la concentration du plomb. Ces résultats ont été déduits à partir des voltamogrammes cycliques (fig.97).



**Figure 95:** Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés pour CPE-NP chargées de différentes concentrations de plomb dans 0,1M de NaCl.

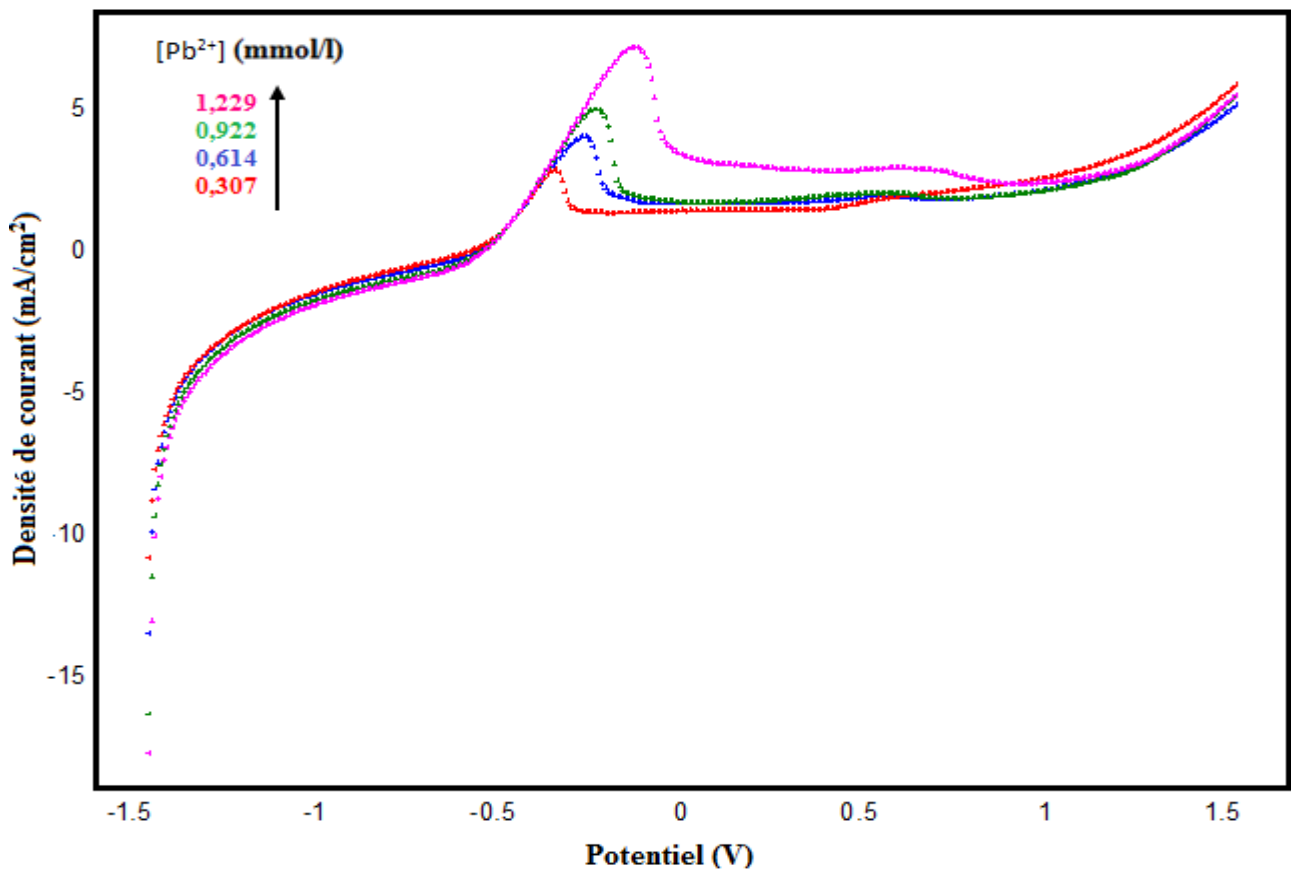


Figure 96: Voltamogramme linéaire de différentes concentrations de plomb dans 0,1M de NaCl sur CPE-NP.

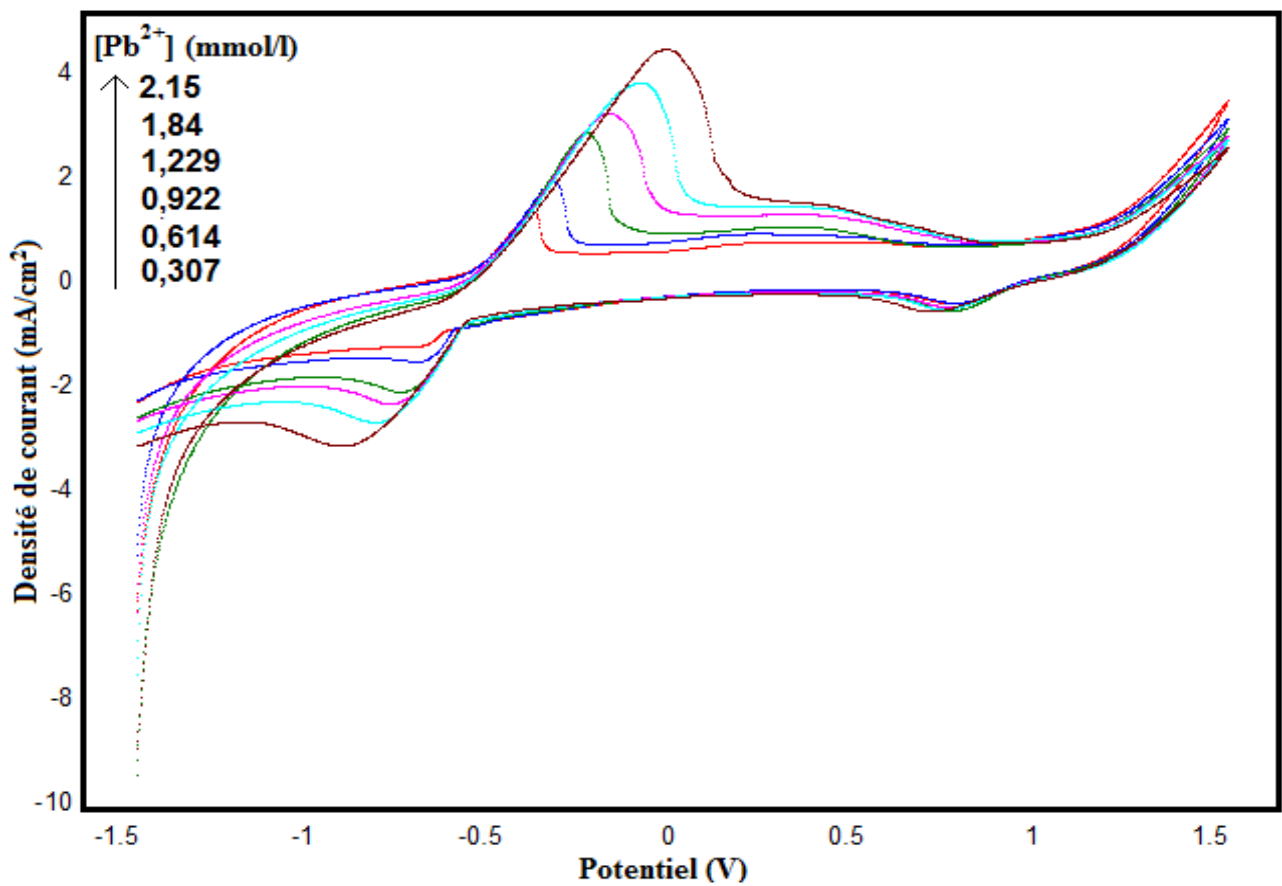


Figure 97: Voltamogrammes cycliques enregistrées sur CPE-NP chargées de différentes concentrations de plomb dans 0,1M de NaCl à  $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

#### II.2.2.1.4. Effet du pH

La figure 98 illustre l'influence du pH de la solution électrolytique NaCl ( $0.1 \text{ mol l}^{-1}$ ), contenant  $0,3 \text{ mmol. l}^{-1}$  de plomb, sur la densité du courant des pics d'oxydation et de réduction de plomb. Les courants anodiques diminuent fortement jusqu'à une valeur de  $\text{pH}=7$ , puis chutent légèrement à  $\text{pH}$  basique. Les réactions d'oxydoréduction de plomb à la surface de CPE-NP-Polymère est favorisée en milieu acide.

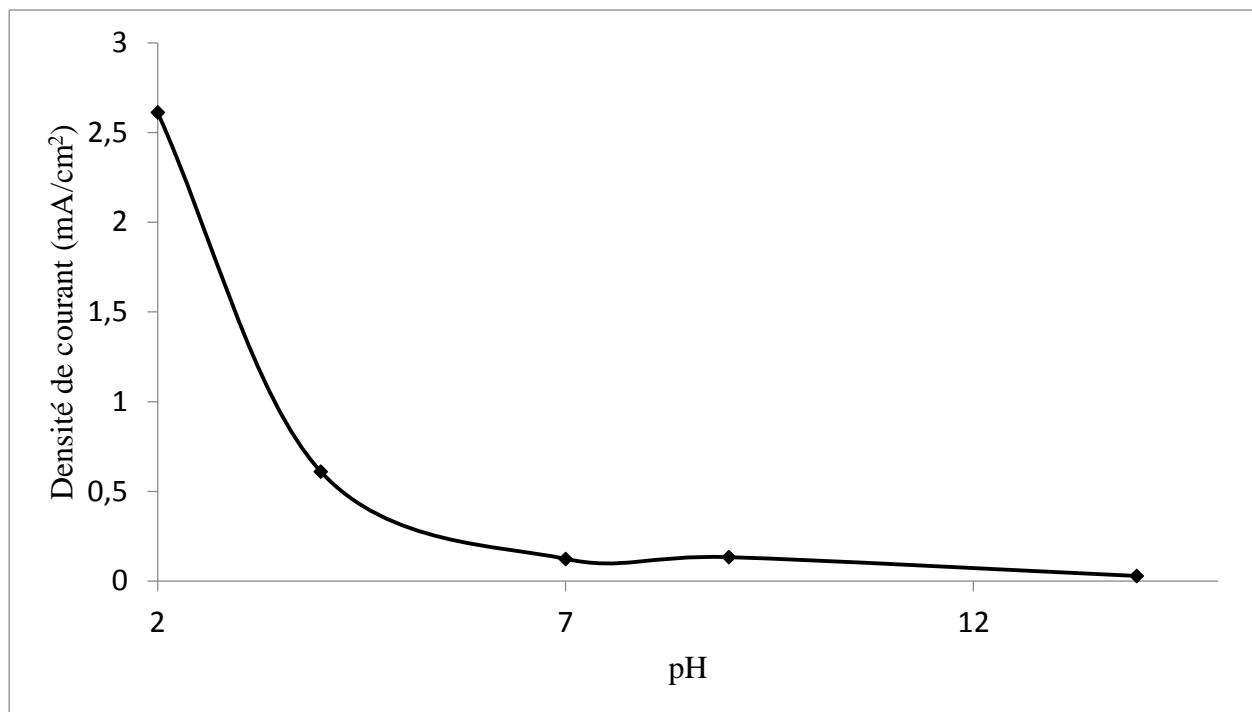
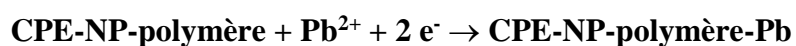


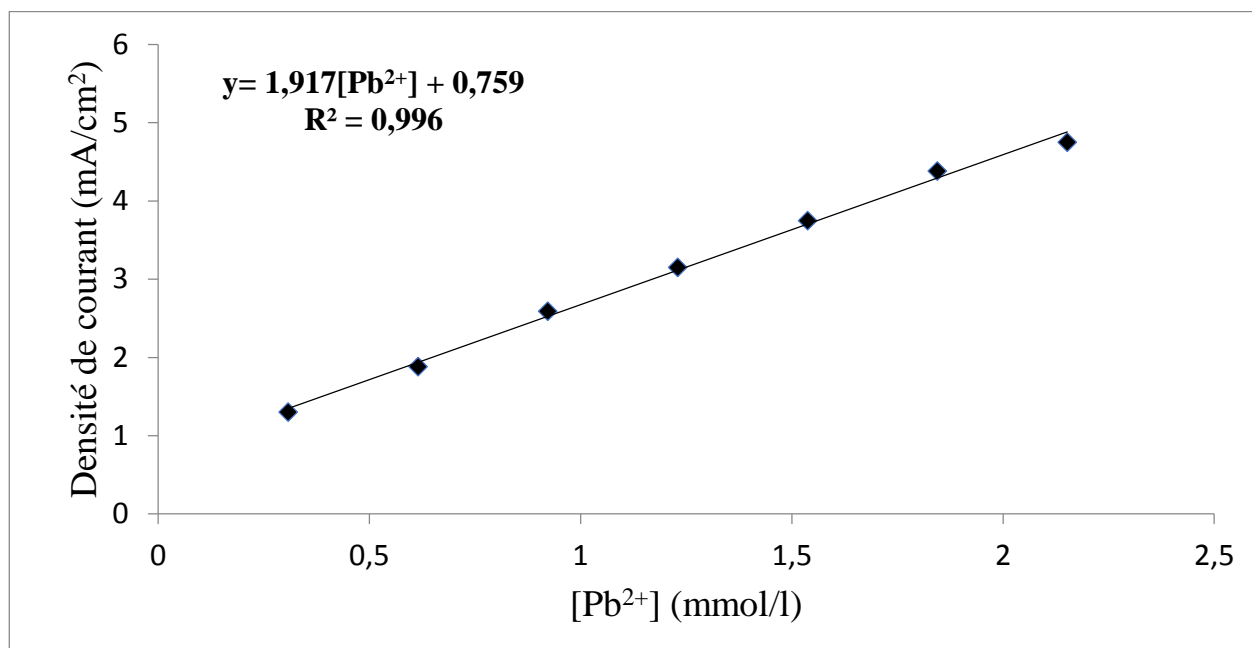
Figure 98: Influence du pH sur la chélation du plomb par CPE-NP en présence de  $0,3 \text{ mmol. l}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ .

#### II.2.2.1.5. Electrode de CPE-NP recouverte par le polycaprolactone pour l'analyse du plomb.

La figure 99 représente la courbe d'étalonnage relative au pic 1, qui correspond à l'oxydation et la réduction du plomb ( $\text{Pb}^{2+}$ ) selon la réaction :



Cette courbe a été tracée en considérant un échantillon témoin, sur lequel nous avons ajouté progressivement des quantités variables d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  comprises entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4} \text{ mol/l}$ .



**Figure 99: Courbe de calibration**

A partir de la courbe de calibration, nous avons déduit les différents paramètres analytiques, en particulier le seuil de détection, la limite de détection et la limite de quantification (Tableau 8).

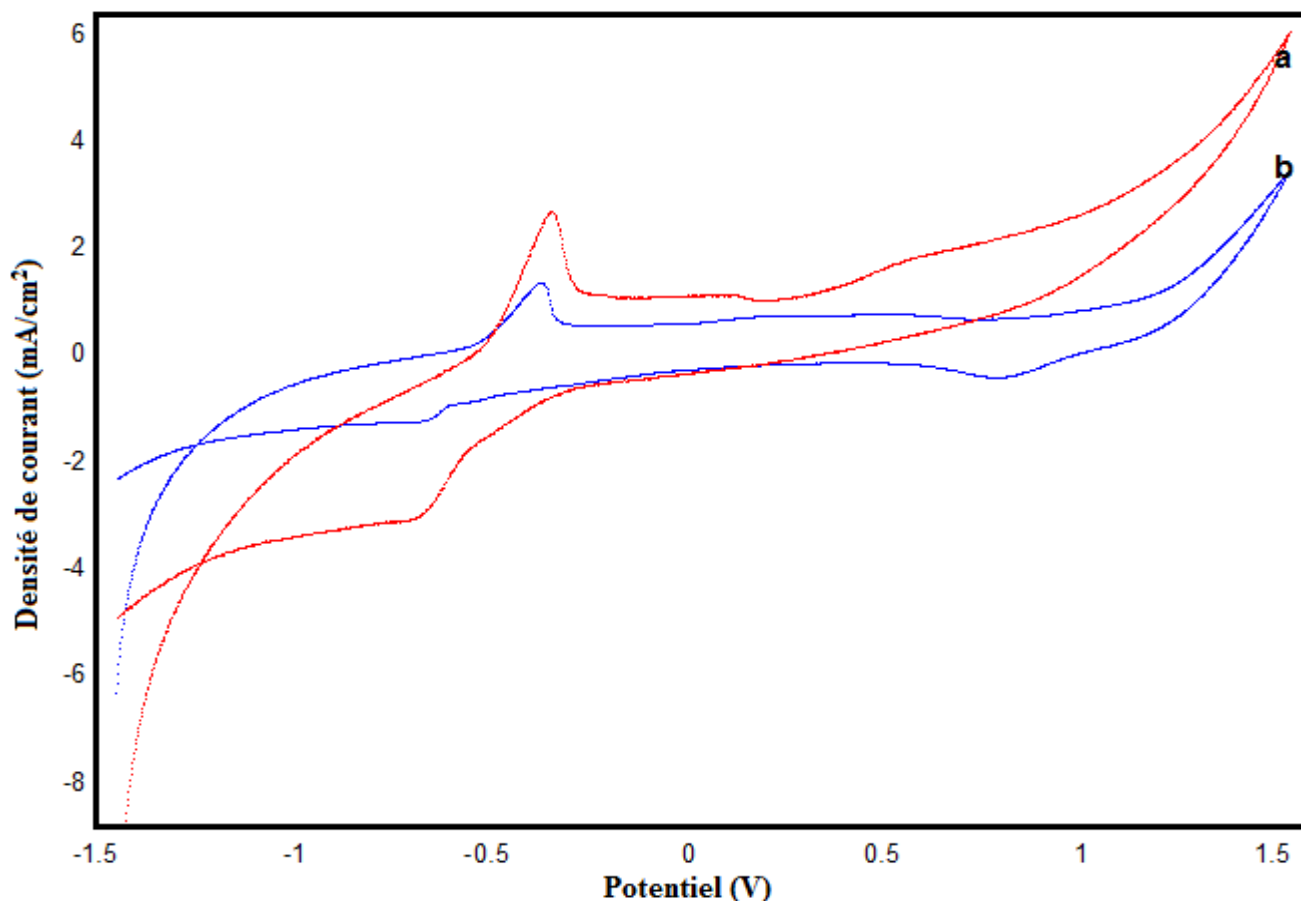
**Tableau 8: Paramètres de l'analyse**

SD(mmol/l)	$1,33.10^{-4}$
LD(mmol/l)	$3,56.10^{-6}$
QD(mmol/l)	$1,19.10^{-5}$

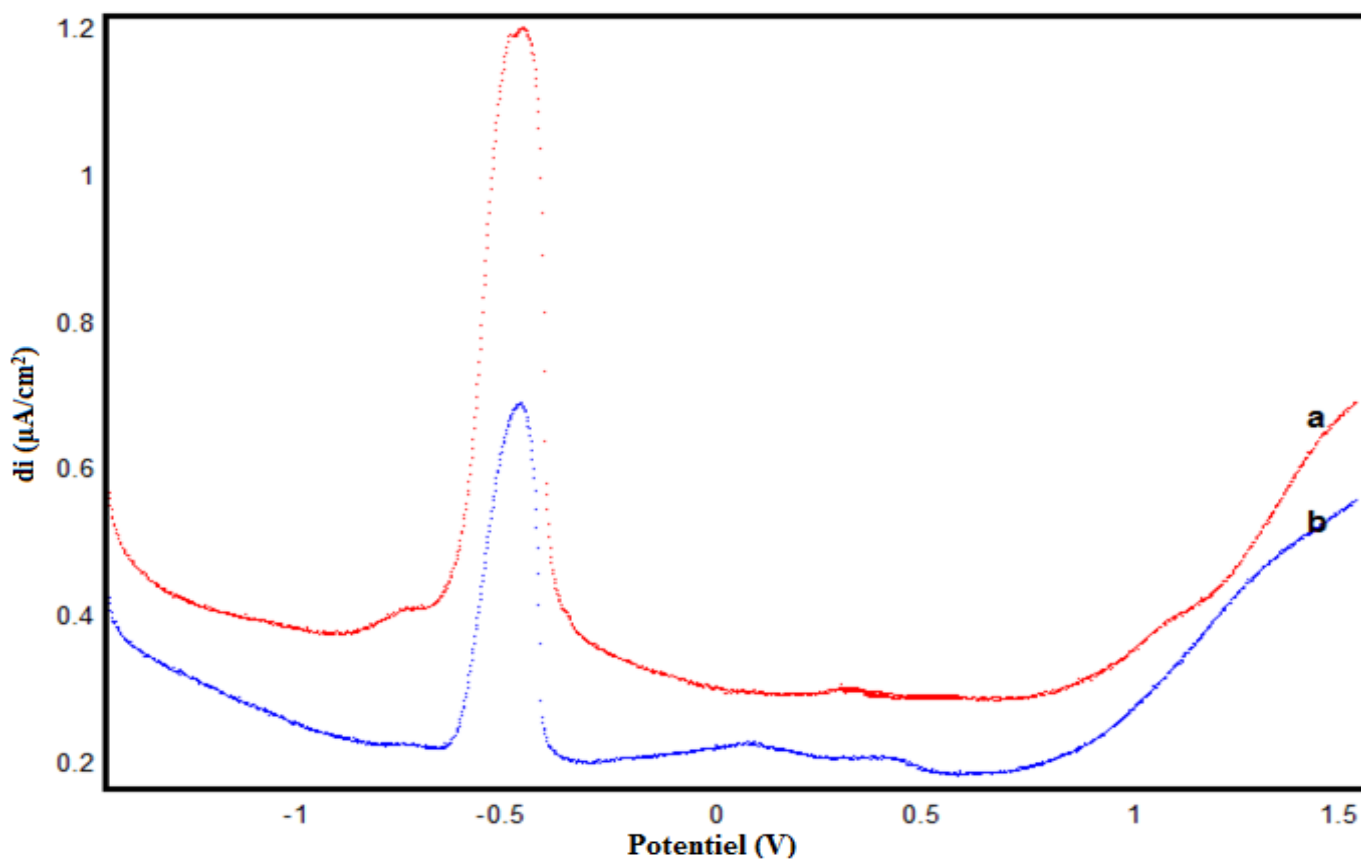
### **II.2.2.2. Comparaison des performances de l'électrode modifiée avec l'électrode mère**

Pour étudier la valeur ajoutée par le modificateur, film organique, nous présentons dans les figure (100,101) les voltamogrammes enregistrés pour les électrodes, CPE-NP (courbe a) et CPE-NP-polymère (courbe b), après accumulation dans des solutions contenant la même concentration en ion Pb<sup>2+</sup>. Nous constatons que dans les deux électrodes les voltamogrammes cycliques présentent deux pics d'oxydoréduction, mais l'électrode modifiée (courbe b) affiche une électro-activité moins intense à cause de l'abaissement des intensités de courants de ces pics d'oxydoréduction.





**Figure 100:** Voltamogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes, a- CPE-NP, b- CPE-NP-polymère, après accumulation dans la solution contenant  $[Pb^{2+}] = 0,3 \text{ mmol/l}$  dans  $0,1 \text{ M NaCl}$  à  $100 \text{ mV/s}$  et  $\text{pH} = 2$ .

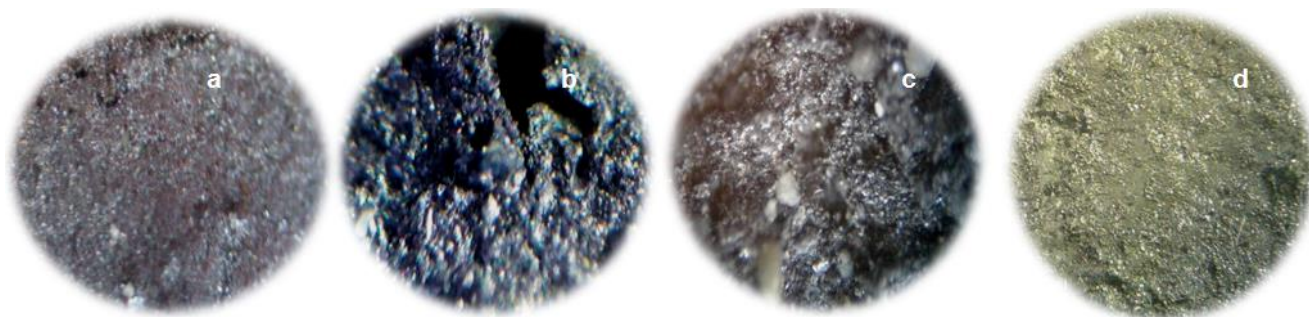


**Figure 101:** Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés pour les électrodes, a- CPE-NP, b- CPE-NP-polymère, après accumulation dans la solution contenant  $[Pb^{2+}] = 0,3 \text{ mmol/l}$  dans  $0,1 \text{ M NaCl}$  à  $\text{pH} = 2$ .

## II.2.2.3. Caractéristiques de la surface

### II.2.2.3.1. Surface de l'électrode vue au Microscope optique

Les surfaces électrodes préparées ont été observées au microscope optique, nous constatons qu'en présence du polymère, la surface de l'électrode est plus uniforme et favorise une meilleure adhésion du cuivre.

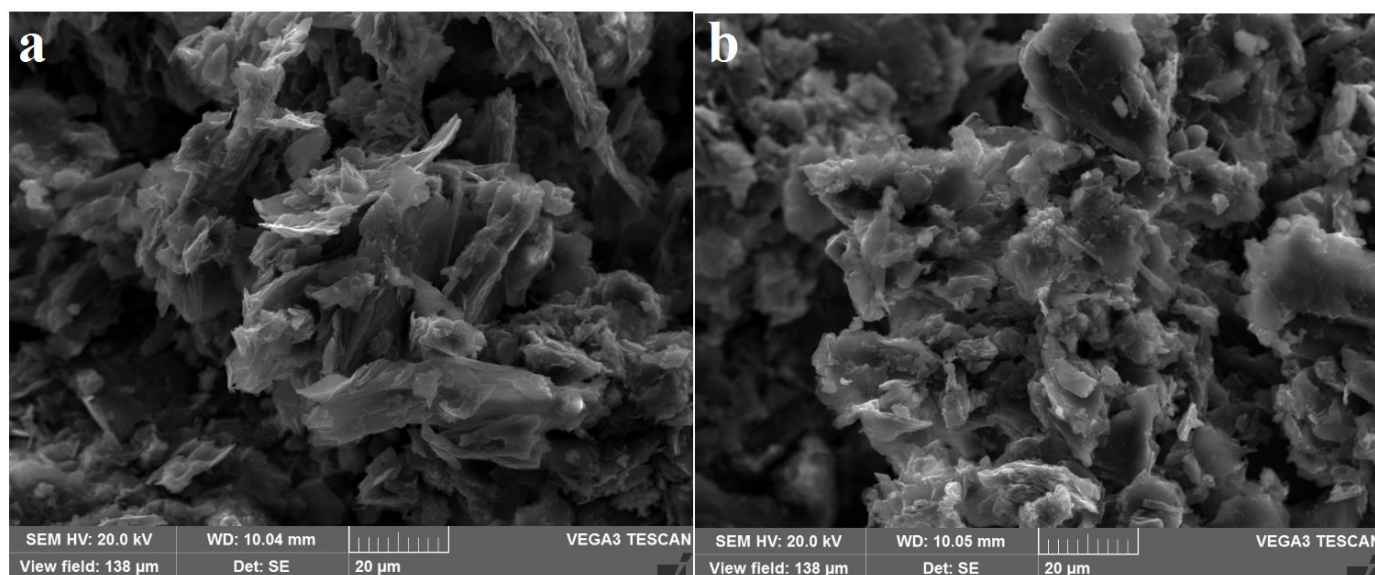


**Figure 102:** Image obtenue par microscopie optique avec un grossissement de 40,10 (a) CPE-NP, (c) CPE-NP-polymère, (b) CPE-NP-Pb<sup>2+</sup> et, (d) CPE-NP-polymère-Pb<sup>2+</sup> ([Pb<sup>2+</sup>]=0,3mmol/l).

La comparaison de ces quatre images, nous amène à conclure que la présence du polymère à la surface de l'électrode uniformise celle-ci, ce qui laisse penser que le plomb est déposé à la surface de ces électrodes de façons différentes. En présence du film organique la surface est moins rugueuse et sans reliefs, alors que le dépôt du plomb à la surface de l'électrode CPE-NP (fig.102.b) présente un aspect différent.

### II.2.2.3.2. Etude morphologique de la surface de l'électrode

La présence du plomb à la surface des électrodes préparées, se manifestent par l'apparition des masses brillantes, qu'on attribue au plomb adsorbé à la surface, il s'agit du plomb inséré dans la matrice.

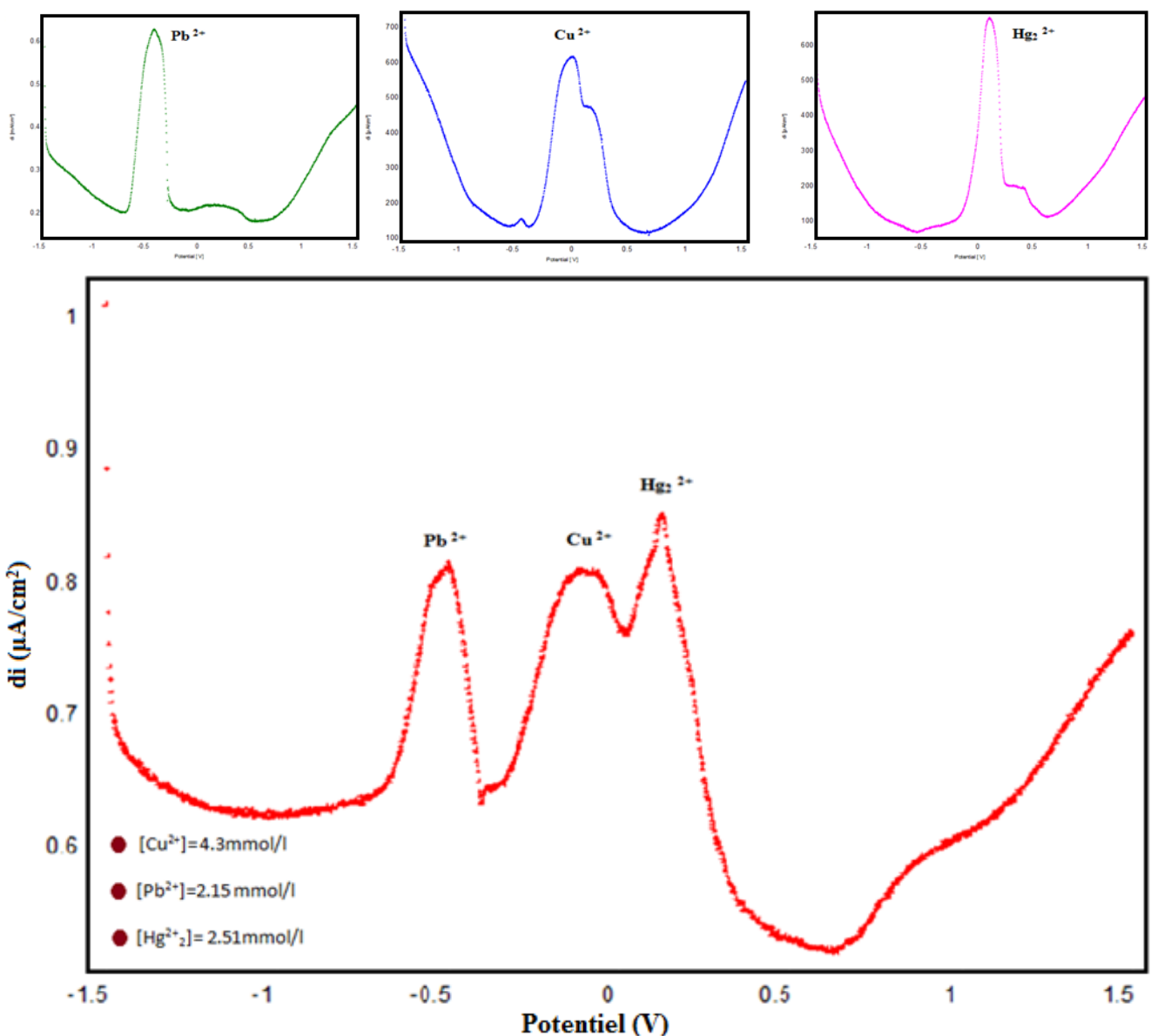


**Figure 103:** Micrographie électronique des électrodes, a) CPE-NP et b) CPE-NP-polymère en présence du Plomb.

## II.2.3. Interférence des ions Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup>.

Nous avons testé des éléments qui peuvent présenter une certaine compétition au niveau des sites actifs de la matrice organique de l'électrode élaborée. Ces tests ont été utilisés dans les conditions ultérieurement optimisées.

Des voltammogrammes à ondes carrées ont été tracés après la déposition du polymère à la surface de CPE-NP. Cette électrode a été caractérisée dans une solution contenant de l'acétate de plomb (2,15mmol/l), du chlorure de mercure hydraté (2,51mmol/l) et du sulfate de cuivre (4,3 mmol/l). L'oxydation anodique du Plomb se produit vers -0,5 V/Ag/AgCl, inférieur à ceux des ions  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . Nous constatons l'apparition de deux pics que nous pouvons attribuer à l'oxydation du cuivre (0 V/Ag/AgCl) et du mercure métalliques (0,1 V/Ag/AgCl). Les potentiels d'apparition des différents pics ont été déplacés vers des valeurs inférieures. La séparation nette des trois pics nous offre la possibilité de doser les trois métaux simultanément (fig.104). Les pics sont très bien définis.



**Figure 104 :** Effet des interférences des trois cations étudiés en milieu 0,1M de NaCl.

La pâte de carbone et le phosphate naturel recouverte par le polymère retiennent les métaux après leurs réductions, cette propriété est très importante, elle permettra, d'abord, de réduire les métaux nocifs

contenus dans des milieux aqueux puis d'extraire le métal piégé dans la matrice du substrat (CPE-NP-polymère). C'est ce qu'on appelle le processus d'éponge à métaux [12].

## B. ETUDES ET CARACTÉRISATION DE L'ÉLECTRODE À PÂTE DU CARBONE MODIFIÉE PAR L'ARGILE REVÊTUE PAR LE POLYCAPROLACTONE

### I. Partie expérimentale

#### I.1. Appareillages

L'étude du comportement électrochimique de ces électrodes modifiées, a été réalisée par un montage constitué par un potentiostat de type Voltalab 10, piloté par le logiciel Master 4. La cellule électrochimique est une cuvette thermostatée, de capacité d'environ 100 ml, menée de trois électrodes :

- Une électrode auxiliaire, il s'agit d'une plaque en platine (1 cm x 1 cm),
- Une électrode de référence, c'est l'électrode au Chlorure d'argent (Ag/AgCl),
- Une électrode de travail, c'est l'électrode à pâte du carbone modifiée par l'argile revêtue par un polymère.

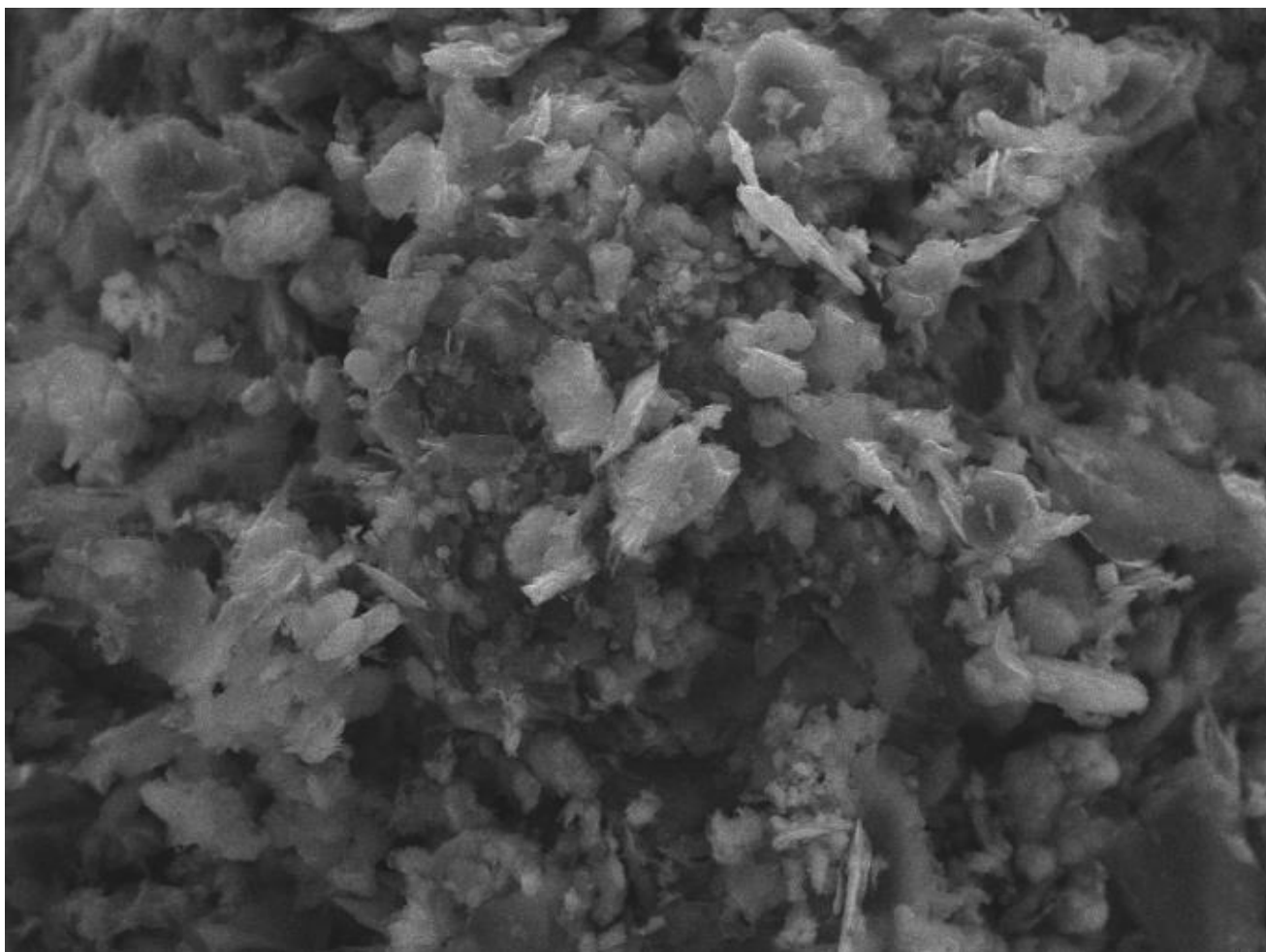
Le milieu électrolytique est constitué par une solution de chlorure de sodium de 0,1M. Les méthodes électrochimiques utilisées sont choisies judicieusement, pour réaliser une étude électrochimique complète et rigoureuse. Le pH mètre (Copenhagen, PHM210, Tacussel, French) a été utilisé pour ajuster les valeurs du pH.

#### I.2. Réactifs et Produits chimiques :

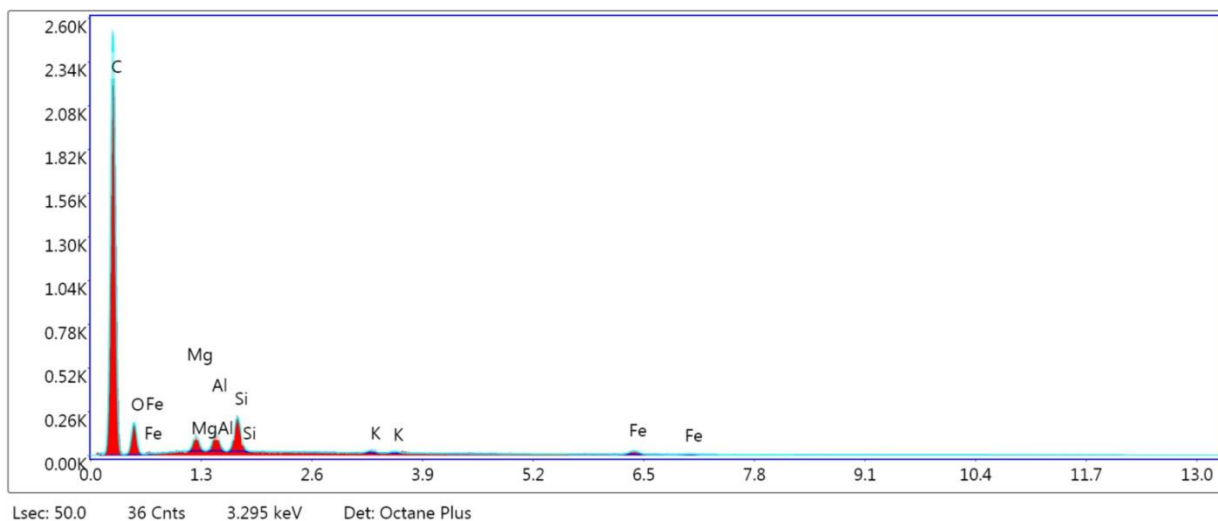
- Solution électrolytique est NaCl 0,1 M.
- L'argile
- Monomère  $\epsilon$ -Caprolactone
- Eau ultra pure (Bidistillé)
- L'acétate de plomb
- Sulfate de cuivre
- Chlorure de mercure hydraté
- Les produits chimiques étaient de qualité analytique et utilisé sans autre purification.

#### I.3. Caractérisation de l'électrode modifiée par l'argile

L'état de surface de l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile, a été étudié par microscopie électronique à balayage (figure 105). L'argile forme un film rugueux constitué par des particules de différentes dimensions séparées par des pores de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre. Après traitement au four (calcination à 1000°C pendant une heure) [13]. Le mélange 50% carbone 50% argile à la composition chimique suivante, donnée par la diffraction des rayons X (EDX) : C (79,39%), O (15,58%), Mg (1,03%), Al (1,07%), K (0,22%), Fe (0,88%), Si (1,86%) d'ordre de ppm (figure 106).



**Figure 105:** Micrographie électronique de CPE modifiée par l'argile.



**Figure 106:** Composition chimique de l'électrode traitée (CPE-argile).

#### I.4. Préparation de l'électrode à pâte de carbone modifiée l'argile revêtue par un polymère

L'électrode de travail a été préparée en mélangeant 50% en masse de la poudre de carbone graphite et 50% en masse de l'argile à l'huile de paraffine et à un solvant organique (l'éthanol). L'huile de paraffine liquide est un liant non conducteur. La pâte obtenue est mise en forme dans un corps d'électrode dont la surface géométrique est de  $0,1256 \text{ cm}^2$ . La conductivité électronique est assurée par une tige de carbone.



Les trois électrodes ont été immergées dans une cellule contenant l'électrolyte 0,1M de NaCl et le monomère de  $\epsilon$ -caprolactone, un film de polymère évolue à la surface de l'électrode à pâte du carbone modifiée par l'argile (CPE-Argile) lors du balayage de potentiel.

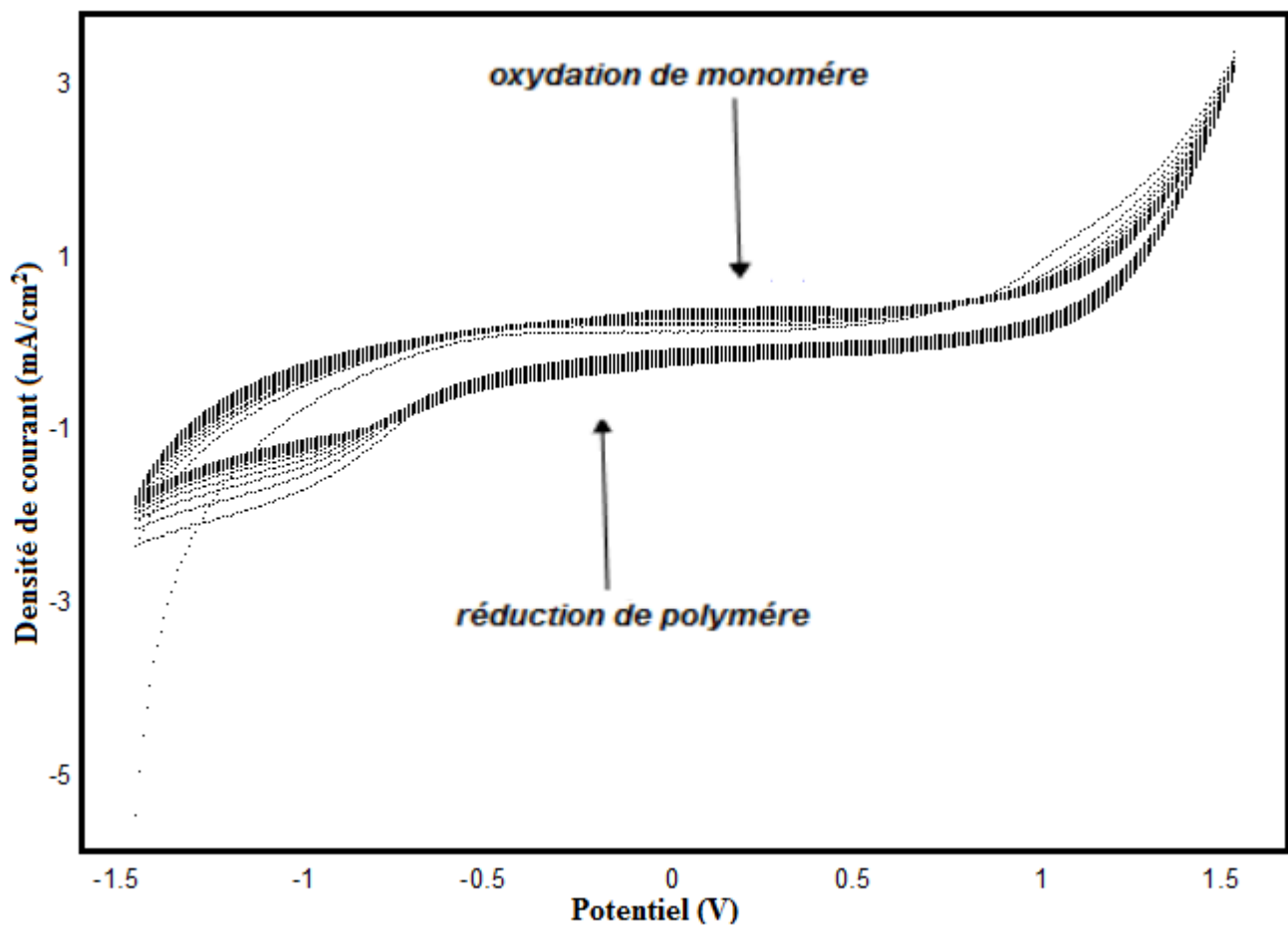
## II. Résultats et discussion

Le comportement électrochimique du polymère adsorbé a été étudié par voltamétries cyclique et à ondes carrée et la résistance de polarisation à la surface de l'électrode à pâte du carbone et d'argile revêtue par le polymère  $\epsilon$ - caprolactone.

### II.1. Caractérisation de l'électrode CPE-Argile revêtue par le polycaprolactone

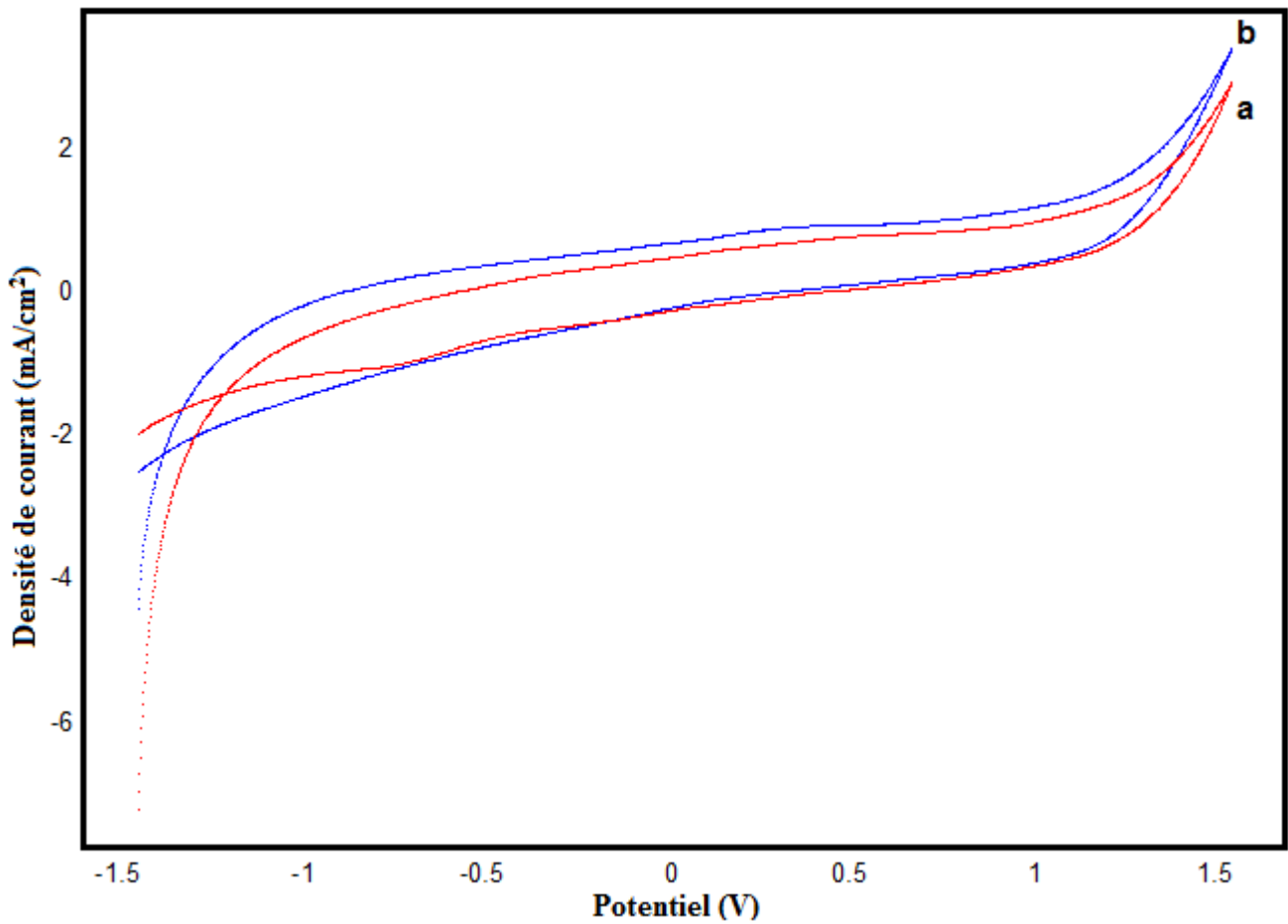
L'électrode CPE-Argile servira de support sur lequel sera déposé le polymère, Le polymère de polycaprolactone a été élaboré, in situ, à la surface de l'électrode de CPE-Argile.

Pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte, 50 cycles de voltammétrie cyclique ont été effectuées pour l'électrode de cuivre. Pour former le film à la surface de l'électrode. Cela se traduit par l'augmentation des pics redox du polymère.



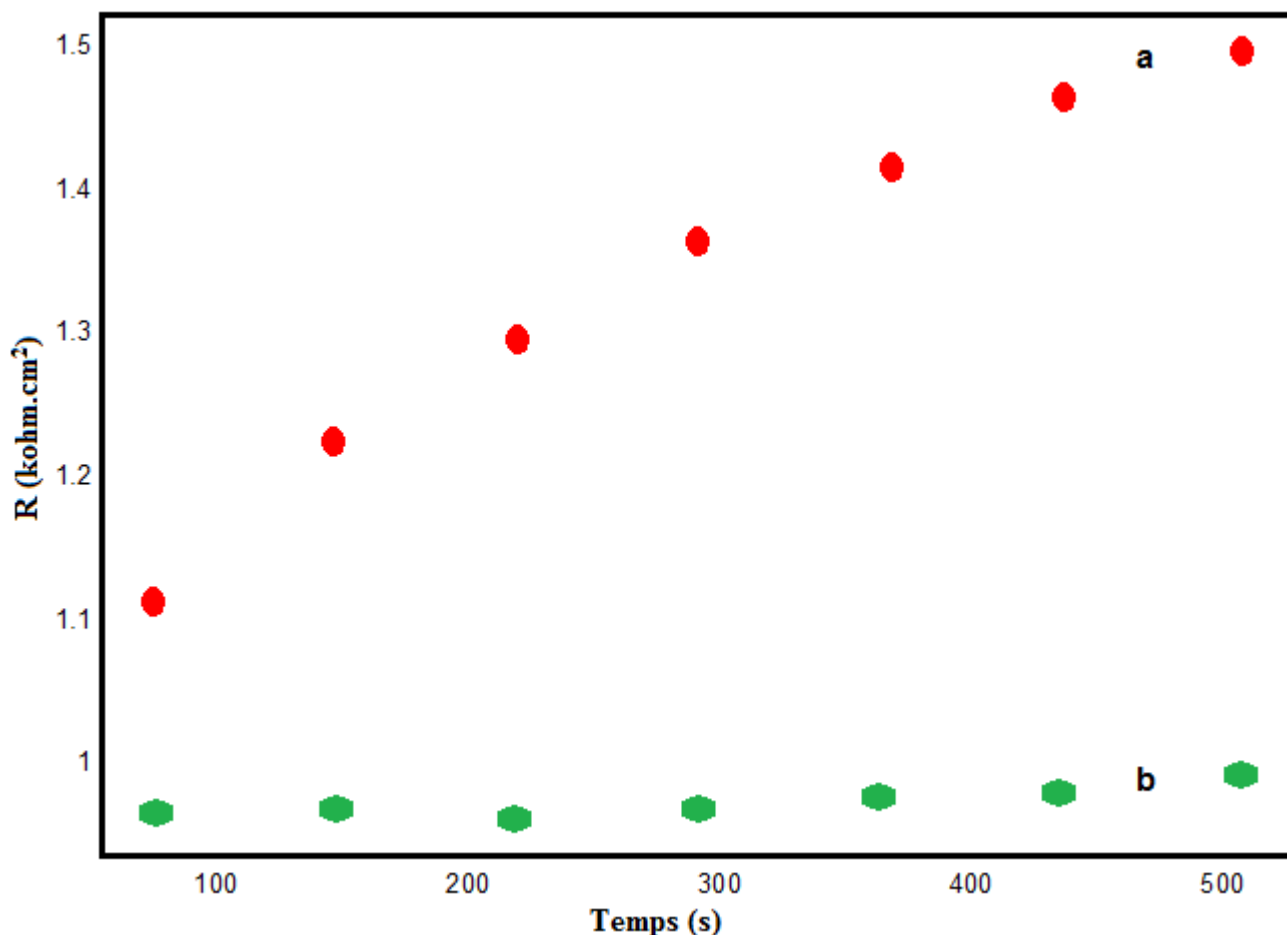
**Figure 107:** Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-Argile en présence du polymère dans 0,1M de NaCl (pH=7) avec une vitesse de balayage de 100 mV/S et 50 cycles.

Les voltammogramme cycliques enregistrées sur l'électrode CPE-Argile-polymère. En comparant les deux voltammogrammes, celui enregistré par l'électrode CPE-Argile et celui obtenu à partir de l'électrode de CPE-Argile-polymère, nous constatons que l'allure a changé ce qui correspond en électrochimie à un changement de la morphologie de la surface.



**Figure 108:** Voltammogrammes cycliques obtenus par CPE-Argile en absence (a) et en présence (b) de polymère dans 0,1M de NaCl (pH=7) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Ces résultats sont confirmés par la figure 109, qui illustre l'évolution de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) de l'interface de l'électrode/solution en présence et en absence du polycaprolactone. Nous constatons que les valeurs de  $R_p$  baissent considérablement en présence du polymère.



**Figure 109:** Courbes des résistances de polarisation enregistrées pour CPE-Argile en absence (a) et en présence (b) de polycaprolactone dans 0,1M de NaCl (pH=7).

## II.2. Détermination électrochimique des métaux lourds

### II.2.1. Détection du cuivre

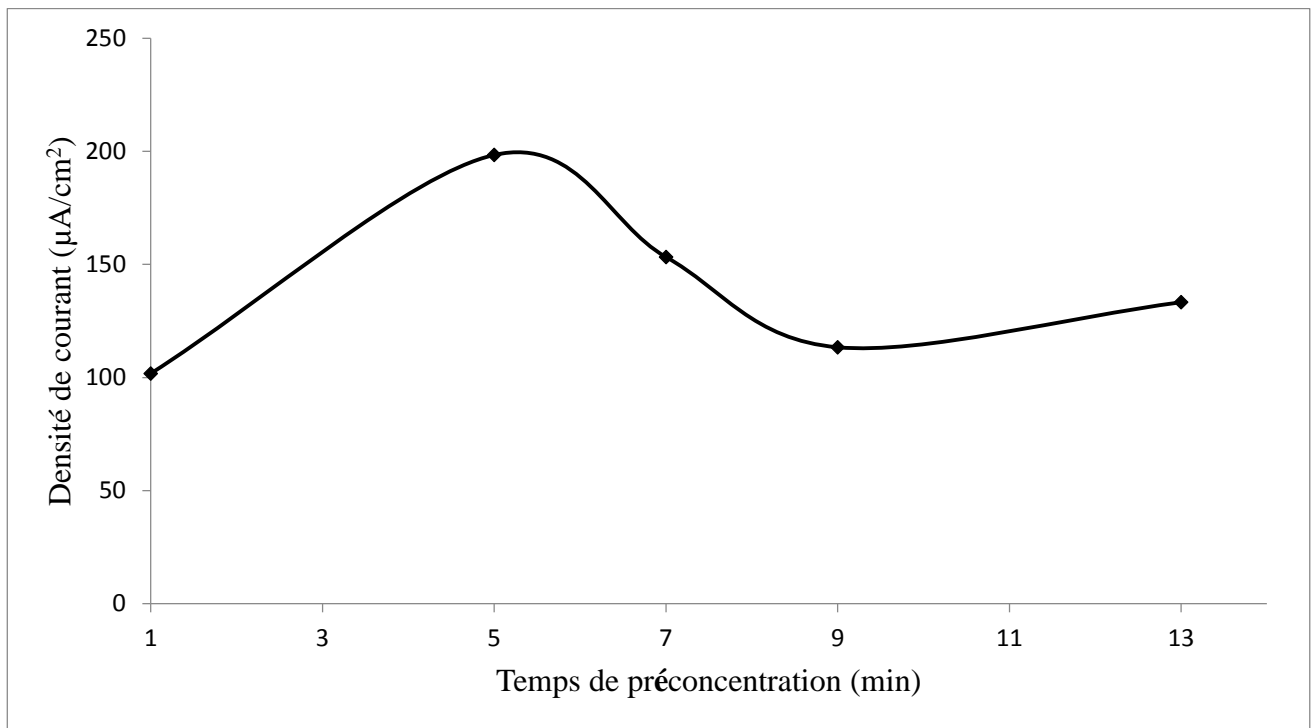
#### II.2.1.1. Optimisation des conditions expérimentales

Les conditions optimales pour la réaction électrochimique ont été établies en mesurant le courant des pics rédox du cuivre en fonction de tous les paramètres, en l'occurrence le temps de préconcentration, le pH et l'effet de vitesse de balayage.

##### II.2.1.1.1. Influence du temps d'accumulation

La figure 110, illustre l'effet du temps de préconcentration de la solution de cuivre, sur les densités de courant des pics d'oxydation et de réduction. Nous constatons que les densités de courant d'oxydation augmentent pendant les 5 premières minutes puis diminuent pour se stabiliser, ce phénomène peut être expliqué par la saturation de la surface de l'électrode. Le temps de préconcentration qui sera retenu pour la suite de ces manipulations est donc égal à 5 minutes.

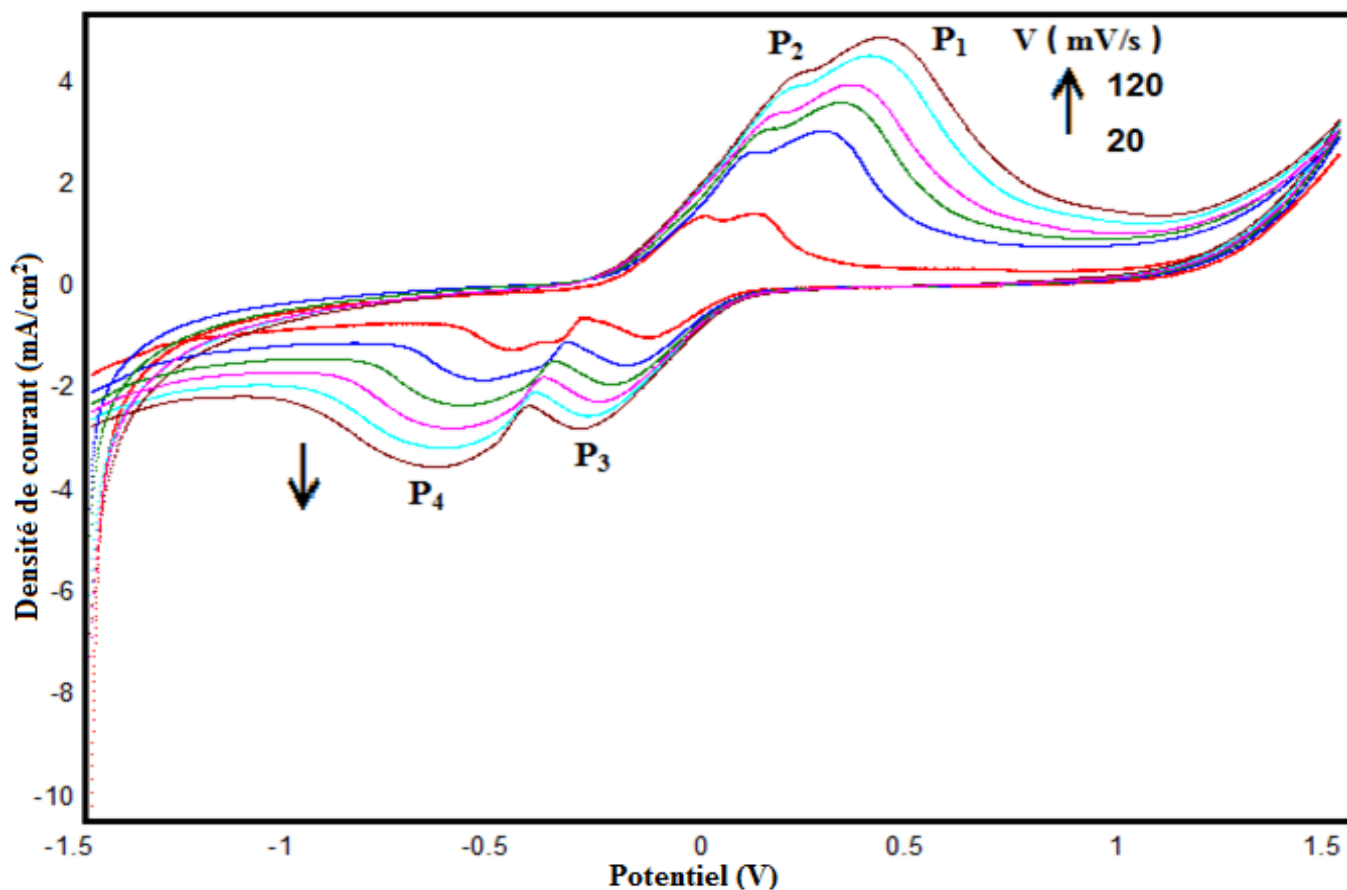




**Figure 110:** Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du cuivre ( $2,51 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) dans NaCl ( $0,1\text{M}$ ), pour CPE-Argile-polymère

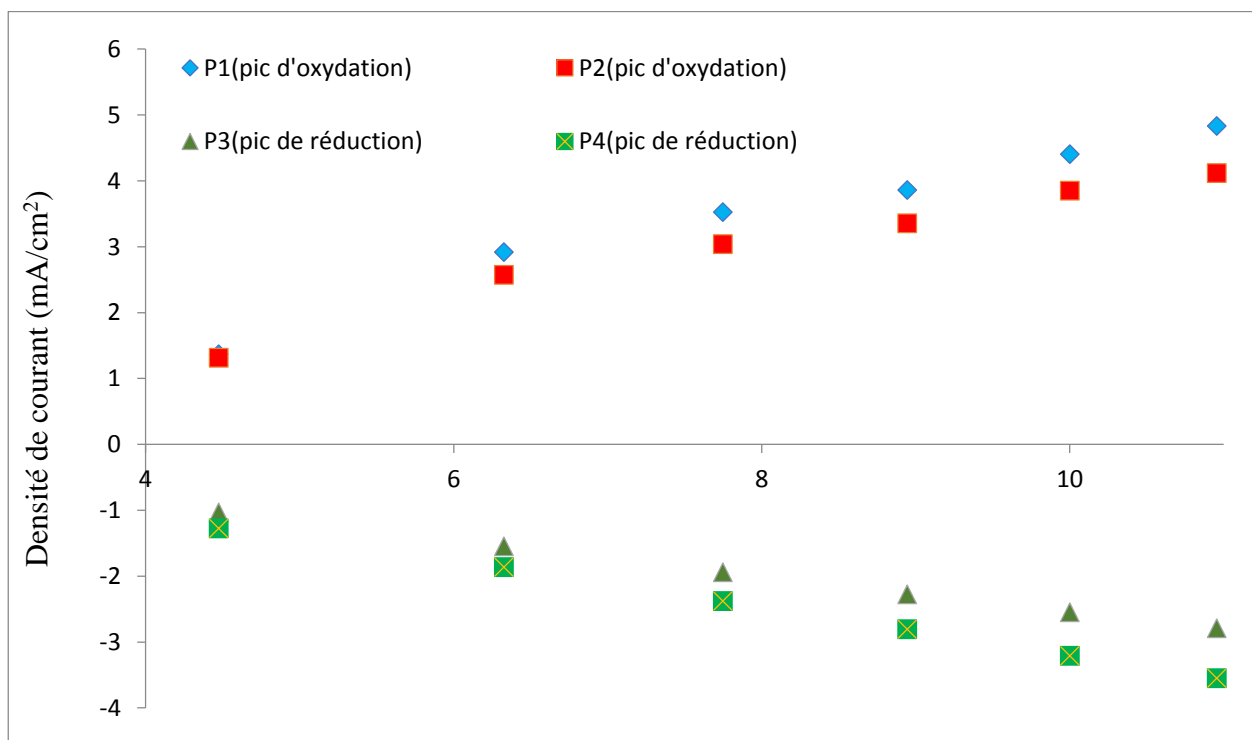
#### **II.2.1.1.2. Effet de la vitesse de balayage**

La figure 111 illustre des voltamogrammes cycliques enregistrés sur une électrode CPE-Argile-Polycaprolactone, à différentes vitesses de balayages de potentiel. L'effet de la vitesse de balayage sur ces courbes est remarquable en particulier sur les densités des courants des pics et leurs potentiels correspondants. En effet, lorsque la vitesse de balayage augmente la densité de courant du pic augmente et le potentiel se déplace vers les valeurs anodiques. Plus la vitesse de balayage devient importante, plus la surface de l'électrode libère des sites actifs.



**Figure 111:** Voltamogrammes cycliques enregistrés sur CPE-Argile-polymère en présence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  a 2,51mmol/l dans une solution de NaCl a 0,1M (pH=7) à différentes vitesses de balayage.

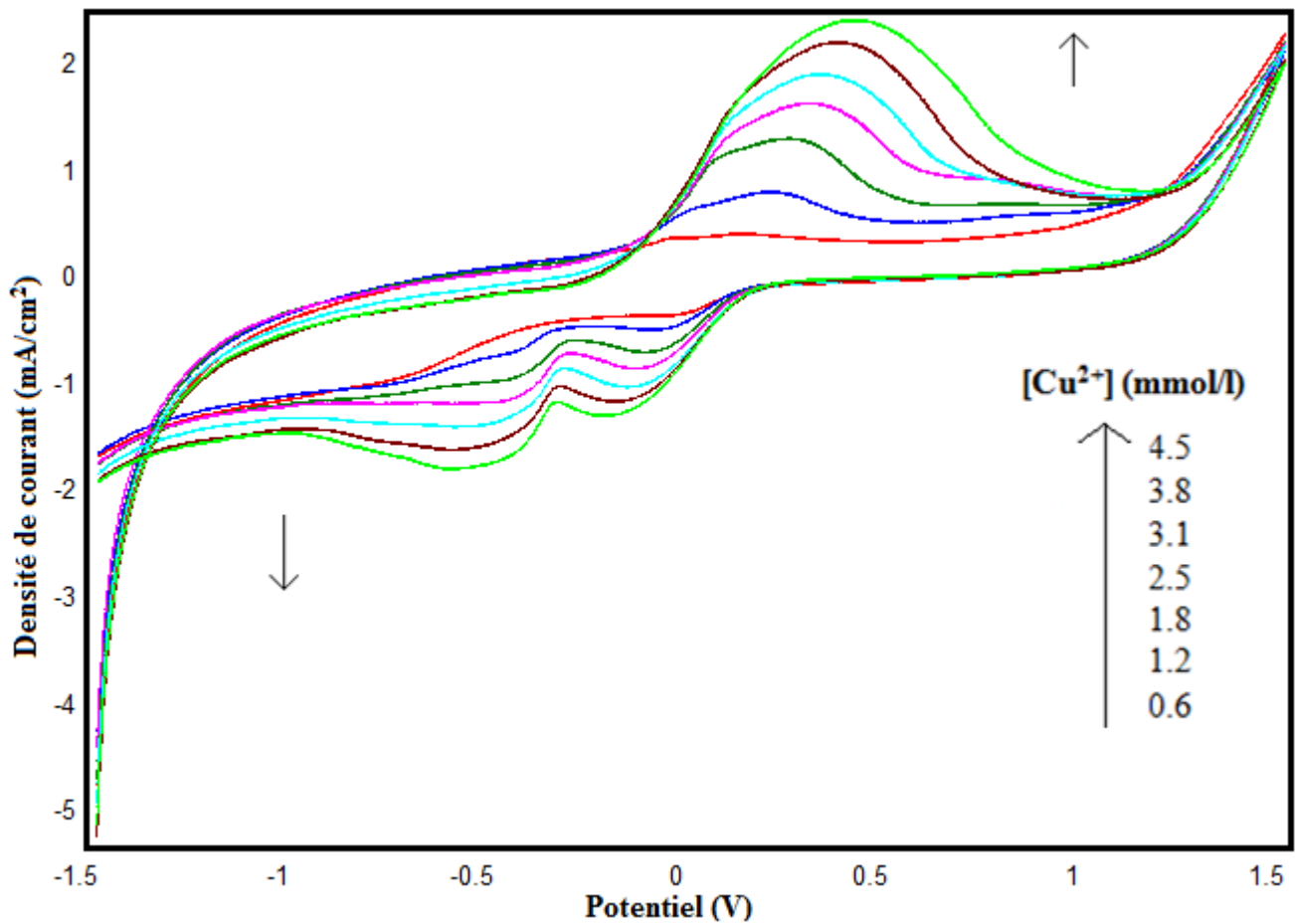
La figure 112, représente l'évolution de la densité de courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel. En effet l'allure est linéaire ce qui suggère que le système est réversible.



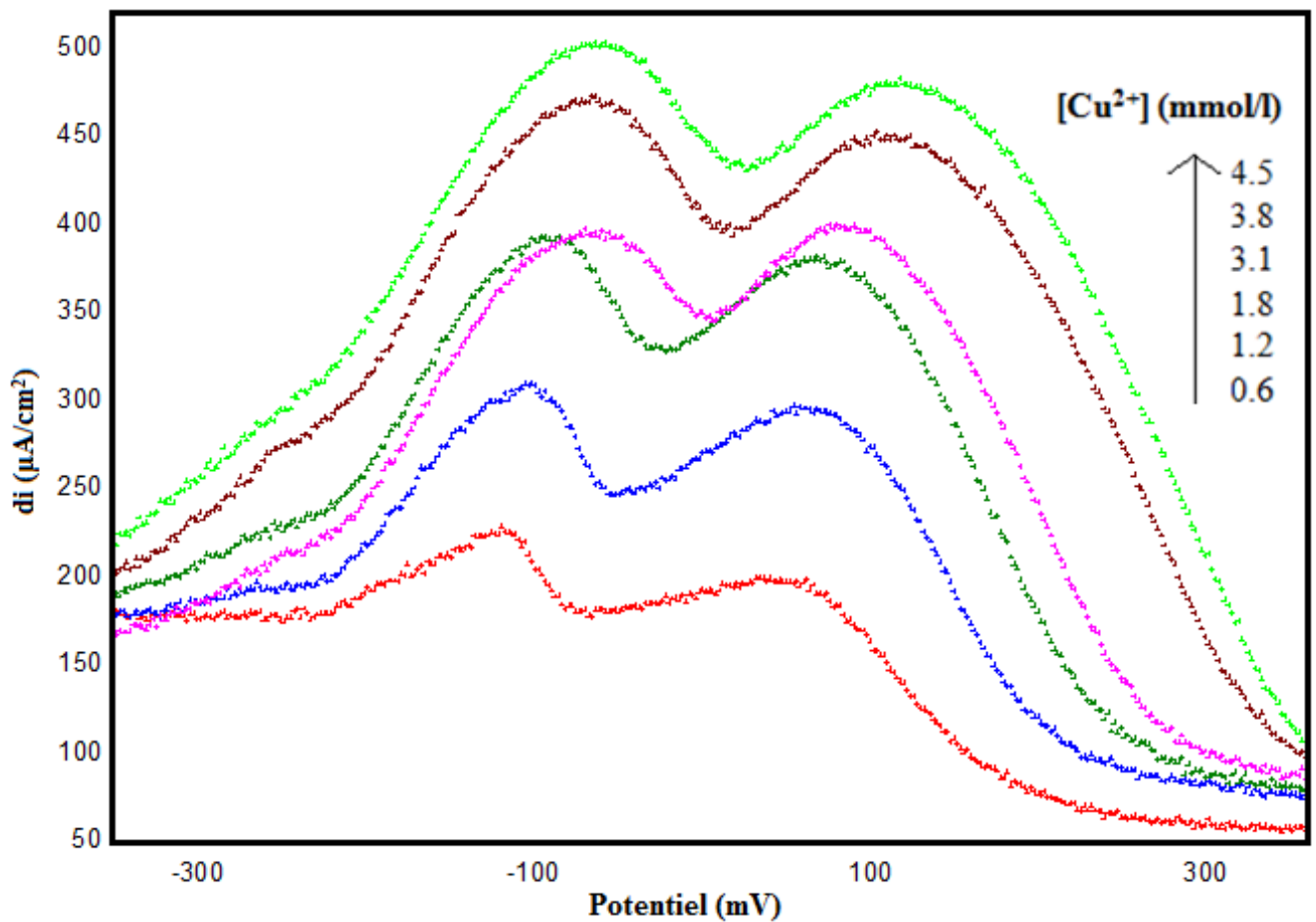
**Figure 112:** Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydations et de réductions du cuivre obtenus par VC à la surface de CPE-Argile-polymère.

### II.2.1.1.3. Courbe de calibration

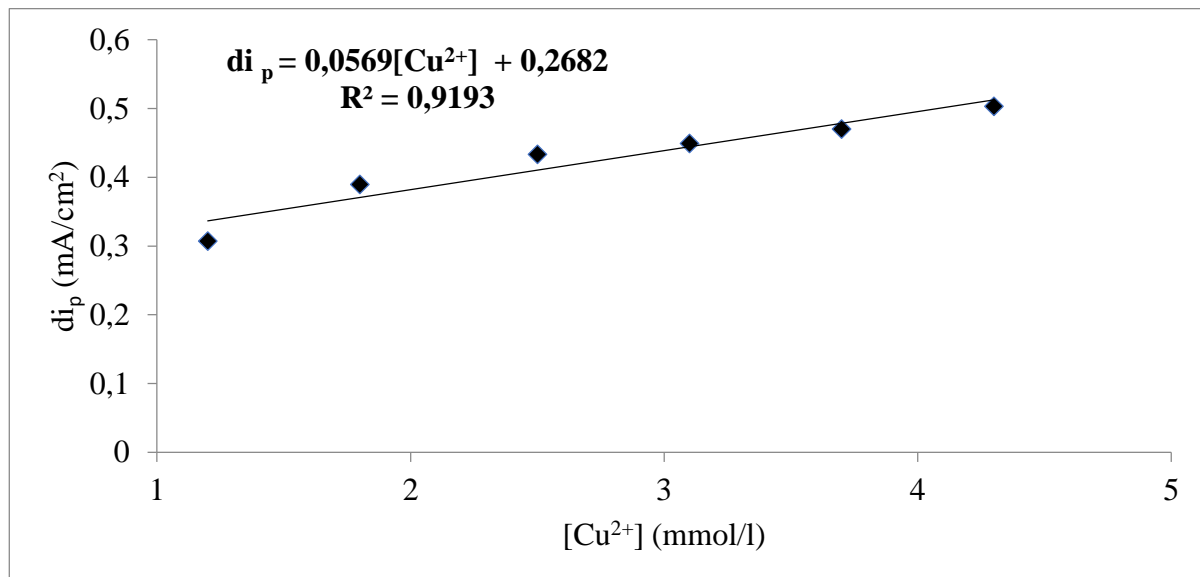
La variation des densités de courant, des pics anodique et cathodique, en fonction de la concentration d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  est représentée sur les figures 113 et 114. Une droite d'étalonnage a été tracée pour des concentrations comprises entre 0,6 et 3,1  $\text{mmol l}^{-1}$  puis reportée sur la figure 115.



**Figure 113:** Voltammogrammes cycliques enregistrés pour CPE-Argile-polymère chargés de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de NaCl à  $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .



**Figure 114:** Voltammogrammes à onde carrées de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de NaCl sur CPE-Argile-polycaprolactone.



**Figure 115:** Courbe de calibration.

A partir de la courbe de calibration, nous avons déduit les différents paramètres analytiques, en l'occurrence la limite de détection, la déviation standard et la limite de quantification (Tableau 9). La limite de détection atteinte  $10^{-8}$  mmol/l.

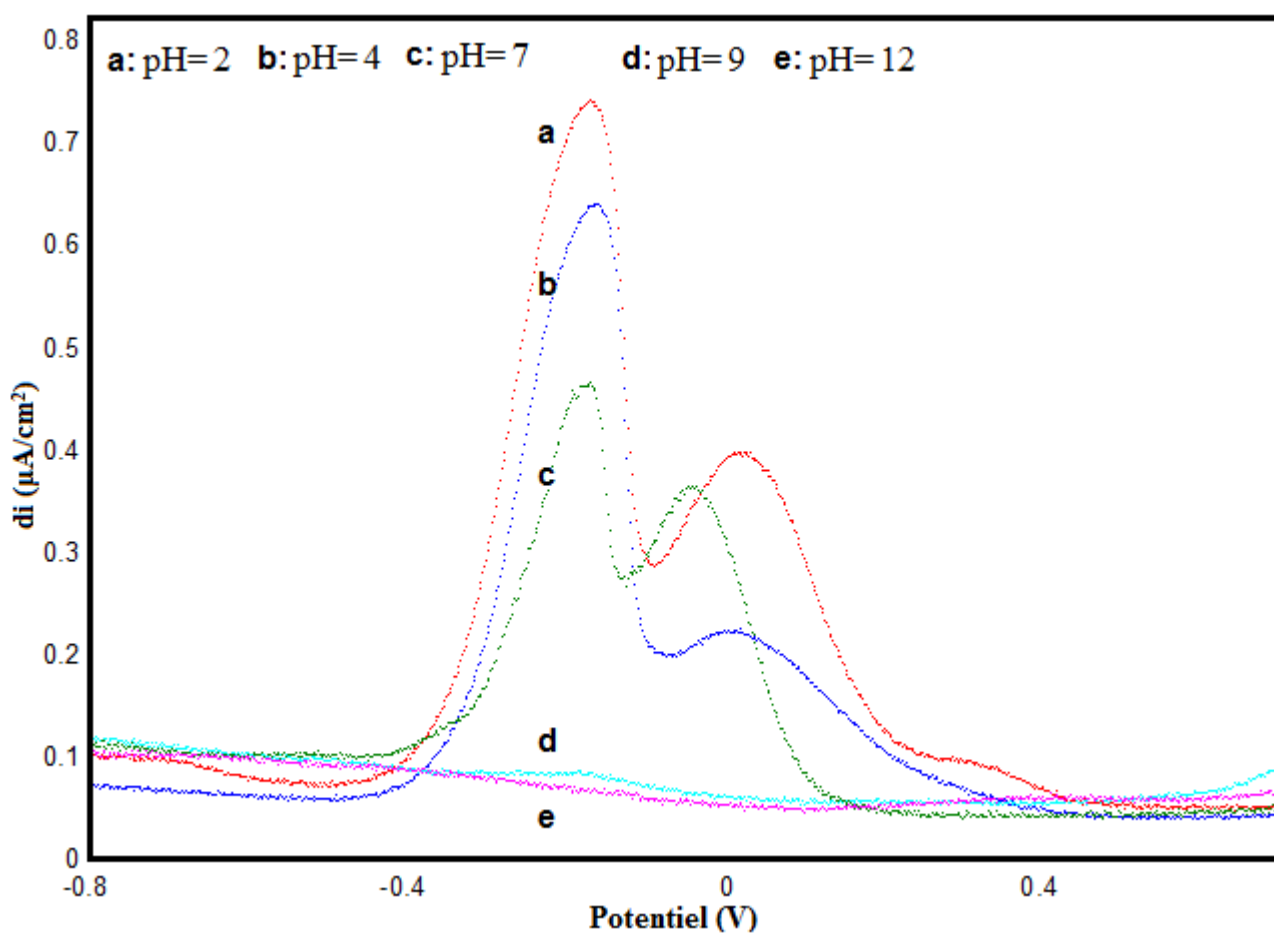
Tableau 9: Paramètres de l'analyse

SD (mmol/l)	$5,151.10^{-7}$
LD (mmol/l)	$2,741.10^{-8}$
QD (mmol/l)	$9,138.10^{-8}$

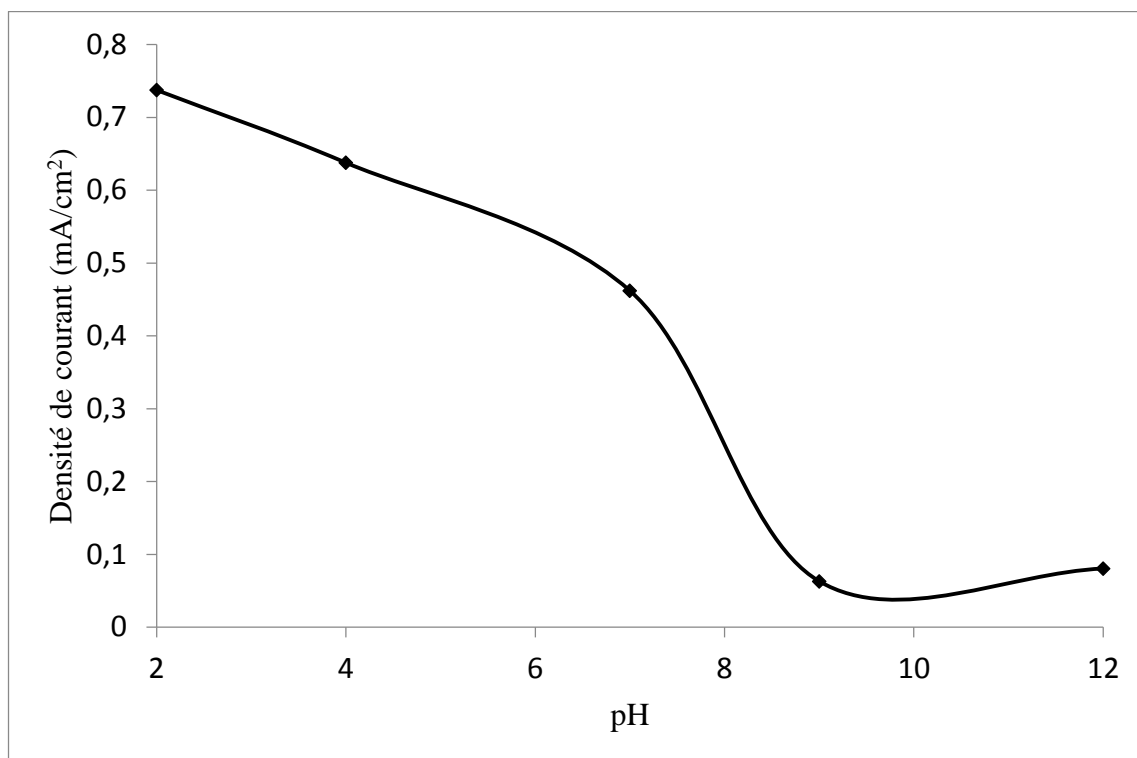
#### II.2.1.1.4. Effet du pH

Le pH de la solution de préconcentration joue un rôle important pour l'optimisation des conditions d'étude. L'étape de préconcentration à circuit ouvert a été réalisée à partir d'une solution de  $2,51\text{mmol l}^{-1}$  de cuivre. Les différentes valeurs de pH de cette solution ont été ajustées en utilisant deux solutions concentrées d'HCl et de NaOH. Les expériences sont effectuées dans l'intervalle de pH variant de 2 à 14.

La figure 117 montre le diagramme de la densité du courant en fonction du pH de la solution, il a pu être confirmé qu'à pH très acide, l'électrode possède une bonne sensibilité pour la détection du cuivre.



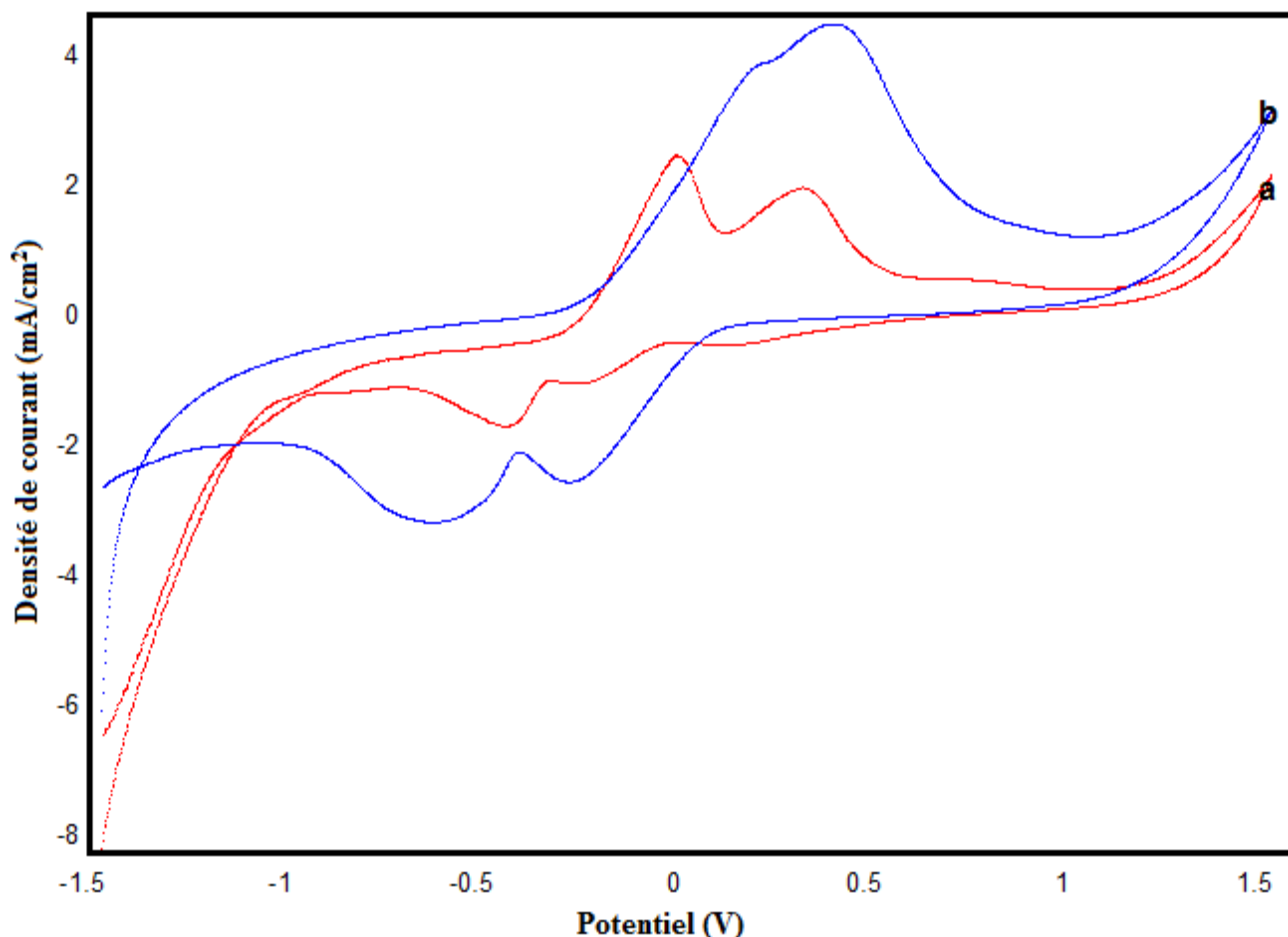
**Figure 116:** Voltammogrammes à ondes carrées enregistrés sur l'électrode CPE-Argile-polymère- $\text{Cu}^{2+}$ , à pH compris entre 2 et 12 dans 0,1M NaCl.



**Figure 117:** Influence du pH sur la réponse électrochimique du cuivre sur CPE-Argile-polymère en présence de  $2,51 \text{ mmol l}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### II.2.1.2. Comparaison des performances de l'électrode modifiée avec l'électrode mère

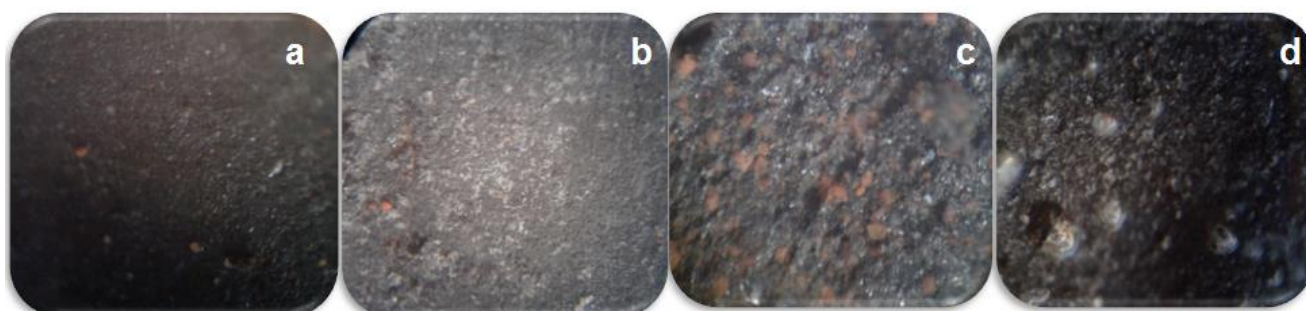
Pour étudier la valeur ajoutée par le modificateur, film organique, nous présentons dans la figure 118 les voltamogrammes enregistrés pour les électrodes, CPE-Argile (courbe a) et CPE-Argile-polymère (courbe b), après accumulation dans des solutions contenant la même concentration en ion cuivre (II). Nous constatons que les VC's enregistrés, sur les deux électrodes présentent quatre pics redox, mais l'électrode modifiée affiche une électro-activité plus intense.



**Figure 118:** Voltamogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes, a- CPE-Argile, b- CPE-Agile-polymère, après accumulation dans la solution contenant  $[Cu^{2+}] = 3,1$  mmol/l dans 0,1M NaCl à 100mV/s et pH= 2.

### II.2.1.3. Surface de l'électrode vue au Microscope optique

La morphologie des surfaces des électrodes préparées a été étudiée par le microscope optique, nous constatons qu'en présence du polymère, la surface de l'électrode est plus uniforme et ce qui favorise une meilleure adhésion du cuivre.



**Figure 119:** Image obtenue par microscopie optique avec un grossissement de 4/0,10 (a) CPE-Argile, (c) CPE-Argile-polymère, (b) CPE-Argile- $Cu^{2+}$  et, (d) CPE-Argile-polymère- $Cu^{2+}$  ( $[Cu^{2+}] = 3,1$ mmol/l).

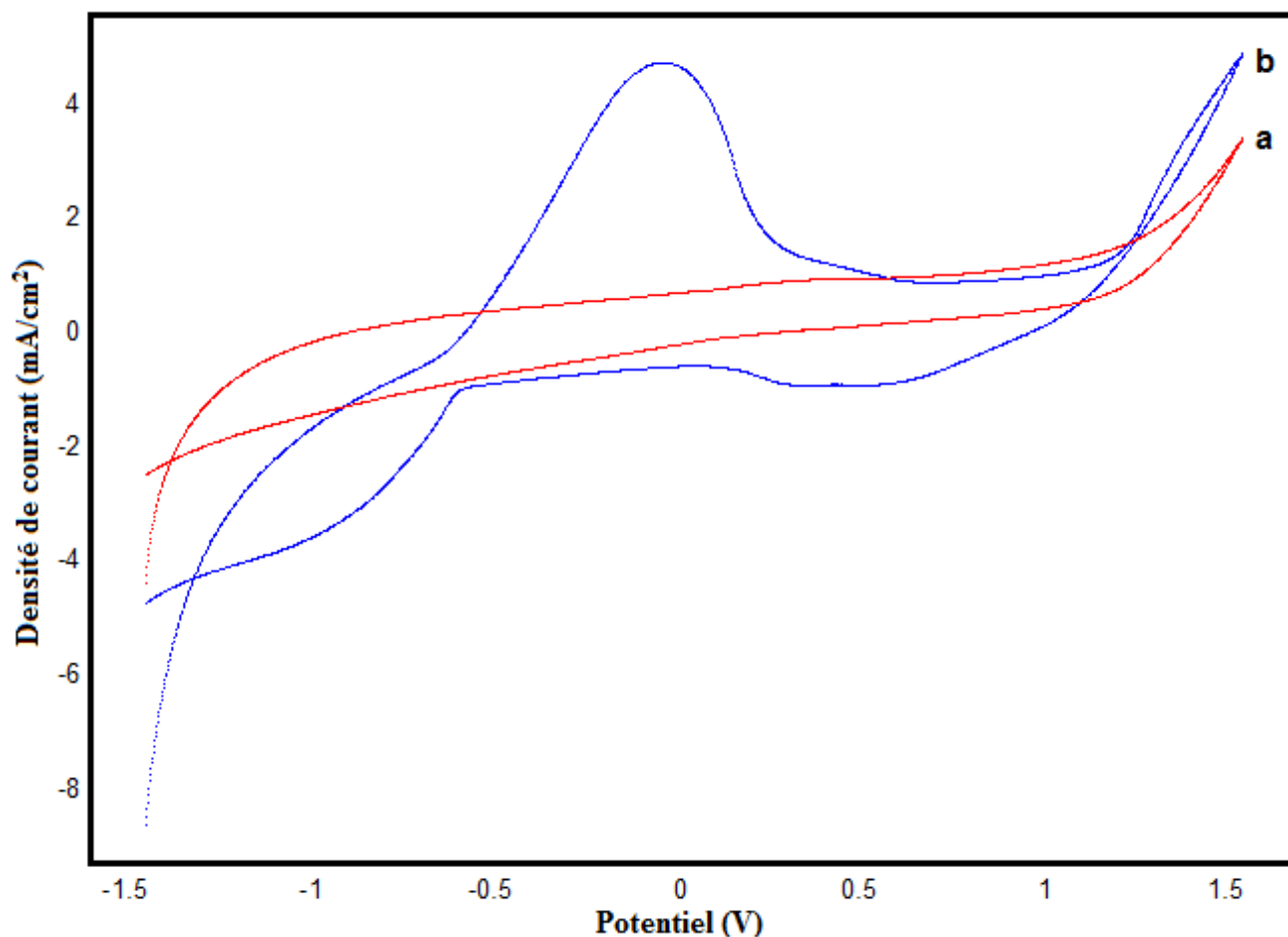
La comparaison de ces quatre images nous amène à dire que la présence du polymère à la surface de l'électrode rend celle-ci plus rugueuse (fig.119. c), ce qui laisse penser que le cuivre est déposé à la surface de ces électrodes de façons différentes. En présence du film organique la surface (fig.119. d) est peu

rugueuse et sans reliefs, alors que le dépôt du cuivre à la surface de l'électrode mère présente un aspect différent.

## II.2.2. Détection du plomb

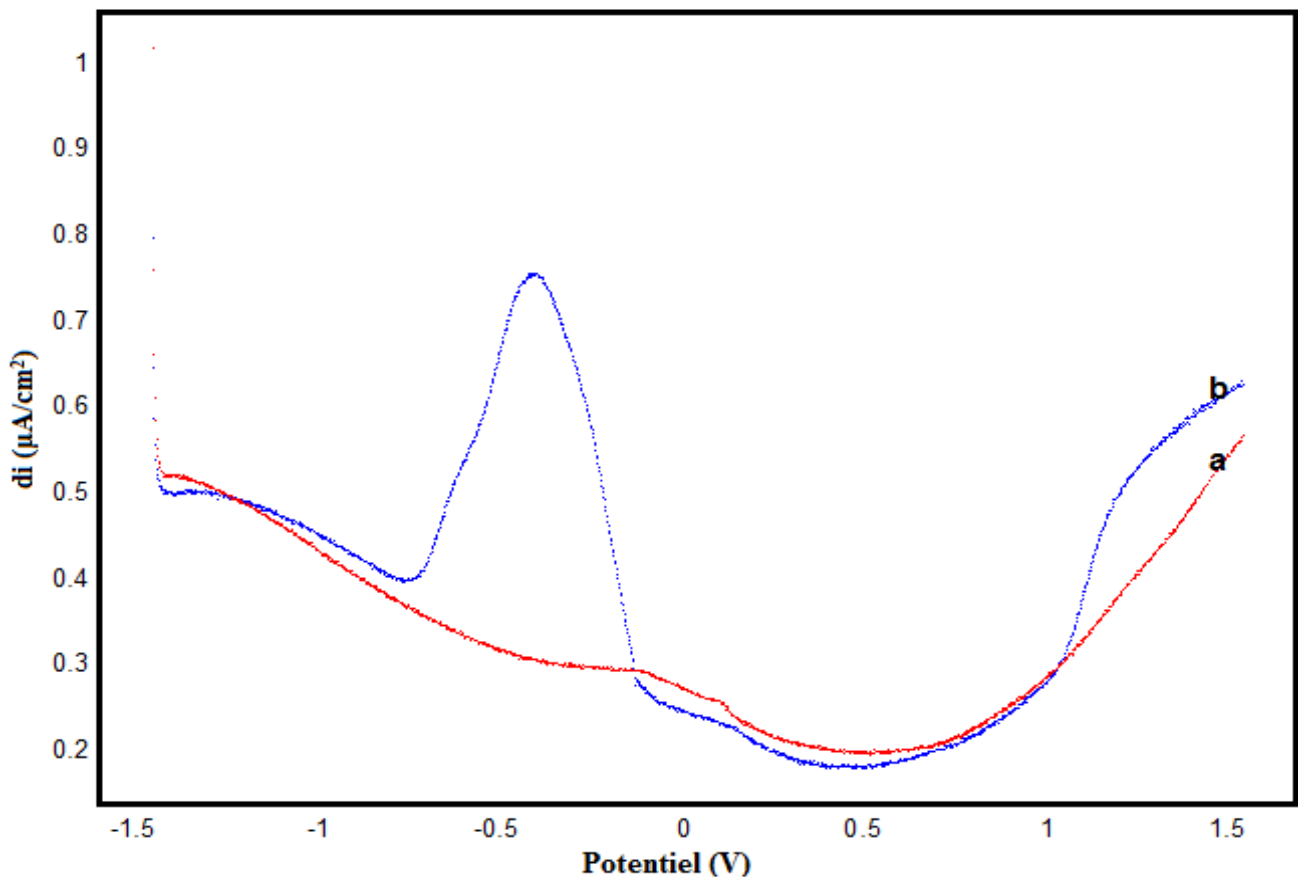
### II.2.2.1. Optimisation des conditions expérimentales

La caractérisation du plomb à la surface de l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par l'argile revêtue par le polymère, a été effectuée à l'aide de la voltamétrie cyclique. La figure 120 montre les voltamogrammes obtenus, en présence et en absence de 0,614 mmol/l du plomb, dans un intervalle de potentiel compris entre -1,5 et 1,5 V. On constate la présence de deux pics, le premier dans le sens de balayage anodique à 0 V, et le second dans le sens cathodique à -1V.(fig.121)



**Figure 120:** Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-Argile-polymère en absence (a) et en présence (b) de 0,614 mmol/l du plomb dans 0,1M de NaCl avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

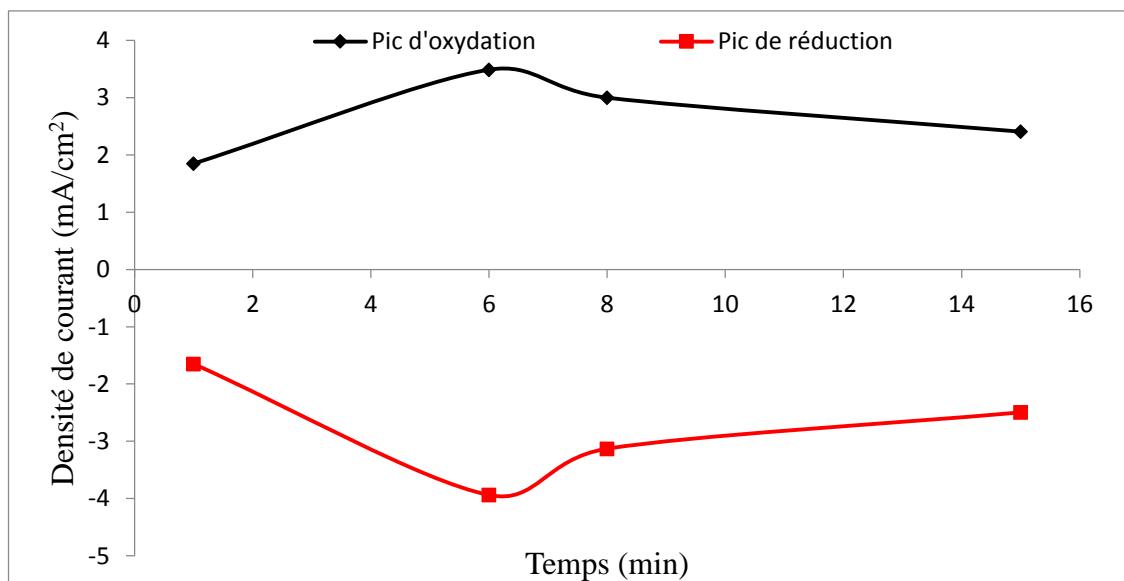




**Figure 121:** Voltamogrammes à ondes carrées enregistrées pour CPE-Argile-polymère en absence (a) et en présence (b) de 0,614 mmol/l du plomb dans 0,1M de NaCl.

### II.2.2.1.1. Influence du temps d'accumulation

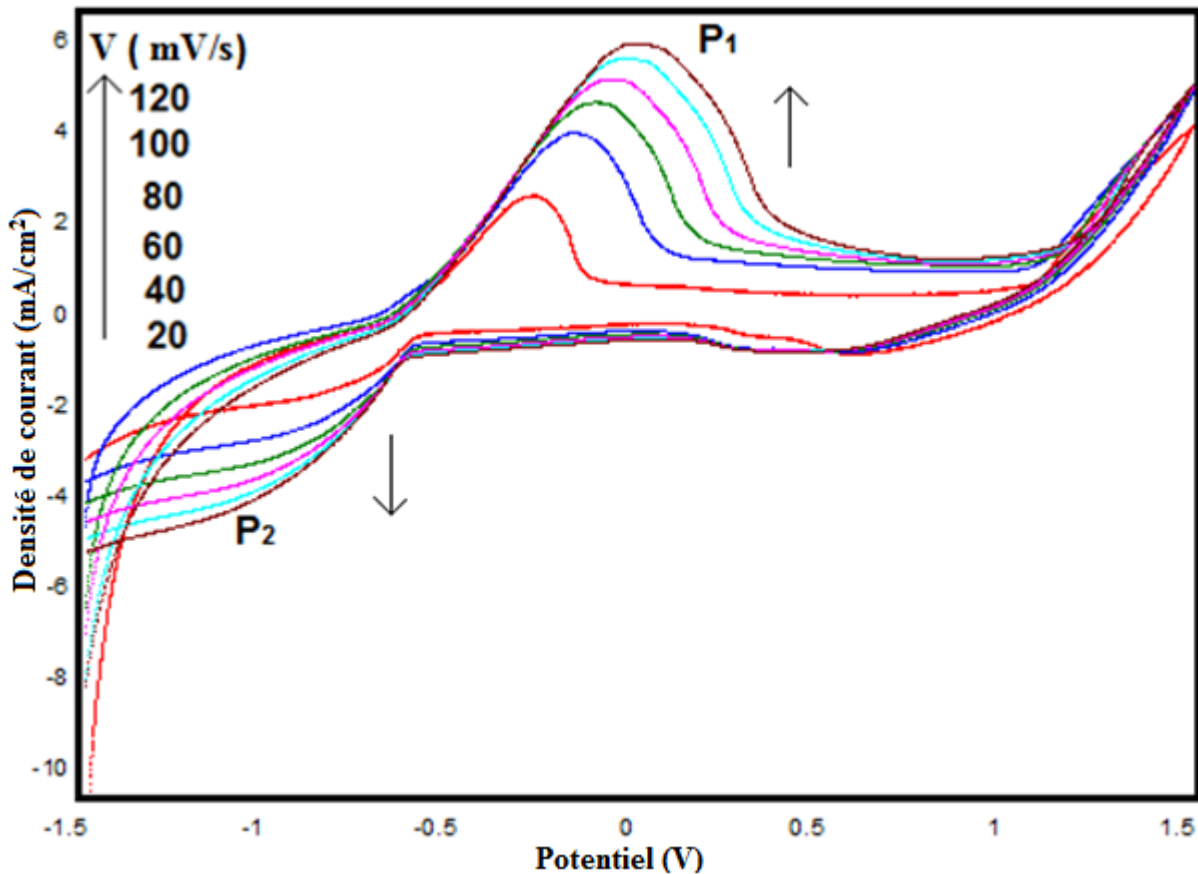
L'influence du temps de préconcentration sur l'intensité de courant du pic anodique du plomb a été étudiée (figure 122). Cette intensité augmente avec le temps de préconcentration en particulier, entre 0 et 20 min. Au-delà de 6 min, elle devient presque constante en raison de la saturation probable de la surface de l'électrode. Donc 6 minutes a été adopté dans ce travail comme durée de préconcentration.



**Figure 122:** Influence de temps de préconcentration sur l'intensité des pics redox du plomb (0,3mmol l<sup>-1</sup>) dans 0.1 M de NaCl, pour CPE-Argile-polymère.

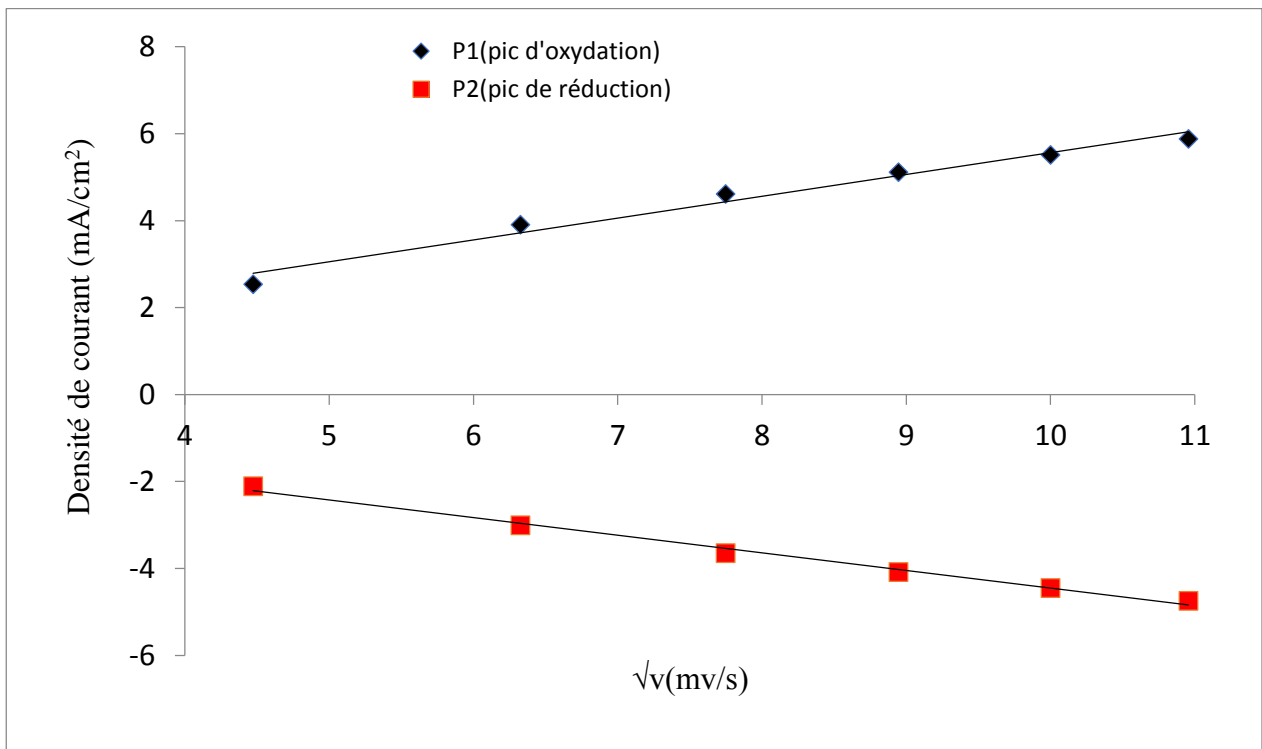
### II.2.2.1.2. Effet de la vitesse de balayage

Pour étudier les dépendances du processus d'électro oxydation et réduction du plomb avec la vitesse de balayage, les voltamogrammes cycliques sont enregistrés pour une gamme de vitesses comprise entre 20 et 120 mV/s. Les cycles voltamétriques d'électro oxydation et réduction du plomb sont présentés sur la figure 123. Nous pouvons constater que le pic d'oxydation se déplace vers des valeurs plus anodiques et le pic de réduction prend des valeurs de plus en plus cathodiques. Les hautes valeurs de vitesse de balayage, entraînent la libération des sites actifs de l'électrode, ce qui facilite l'adsorption de plomb à la surface de CPE-Argile-Polymère et par la suite son oxydo-réduction.



**Figure 123:** Voltamogrammes cycliques enregistrés par CPE-Argile-polymère avec 2,15 mmol/l de plomb dans 0,1M de NaCl à différentes vitesses de balayage de balayage.

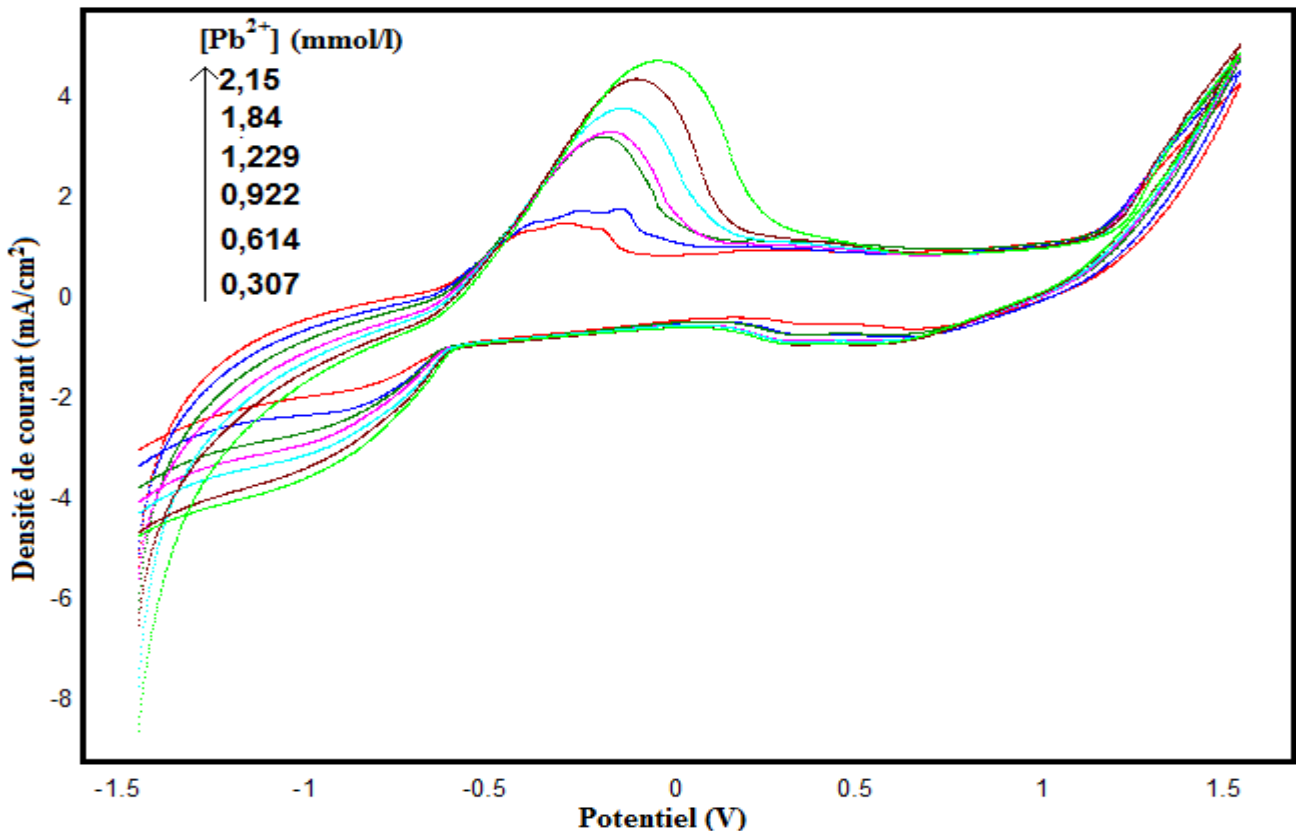
La figure 124, représente l'évolution de la densité de courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel. En effet l'allure est linéaire ce qui suggère que le système est rapide.



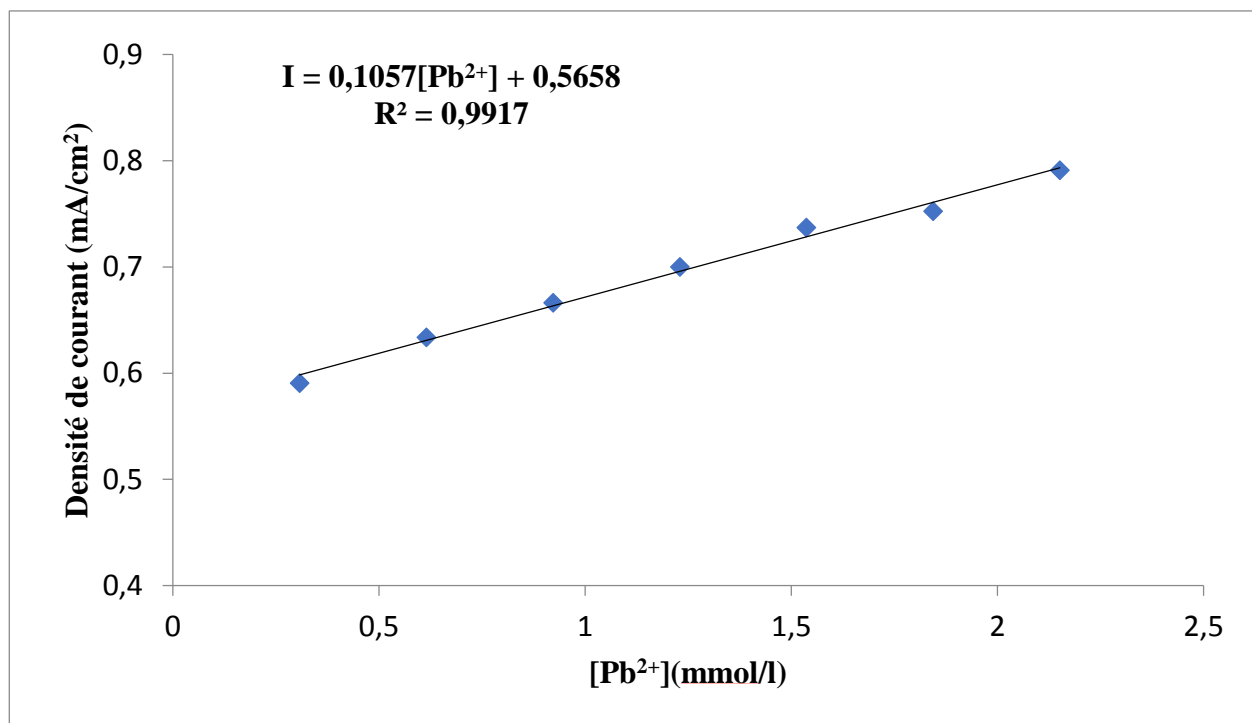
**Figure 124:** Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydations et de réductions du plomb obtenus par VC à la surface de CPE-Argile-polymère.

### II.2.2.1.3. Courbe de calibration

La variation des densités de courant, des pics anodique et cathodique, en fonction de la concentration de plomb est représentée sur la figure 125. Une droite d'étalonnage a été tracée pour des concentrations comprises entre 0,6 et 2,51 mmol.l<sup>-1</sup> (fig.126).



**Figure 125:** Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de plomb dans 0,1 M de NaCl sur CPE-Argile-polymère,  $V= 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .



**Figure 126: Courbe de calibration**

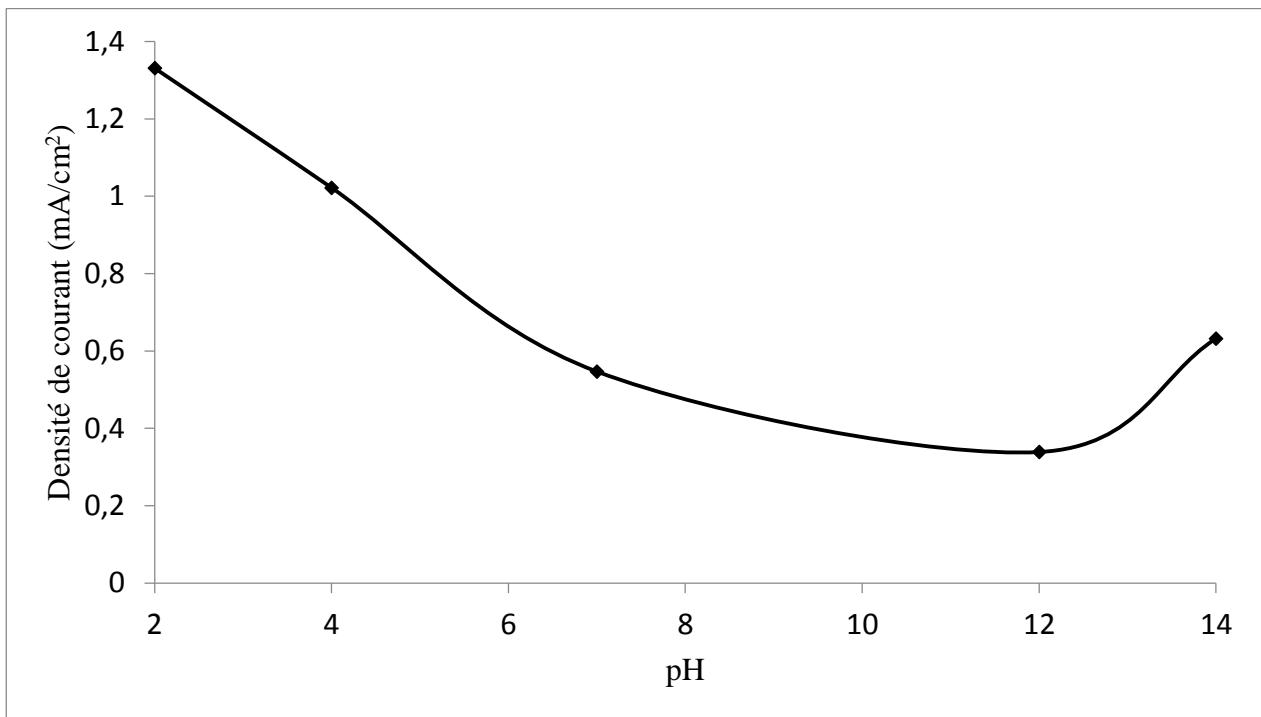
A partir de la courbe de calibration, nous avons déduit les différents paramètres analytiques, en particulier la limite de détection, seuil de détection et la limite de quantification (Tableau 10).

**Tableau 10: Paramètres de l'analyse**

SD(mmol/l)	$5,02459.10^{-5}$
LD(mmol/l)	$1,42609.10^{-6}$
QD(mmol/l)	$4,75363.10^{-6}$

#### **II.2.2.1.4. Influence du pH**

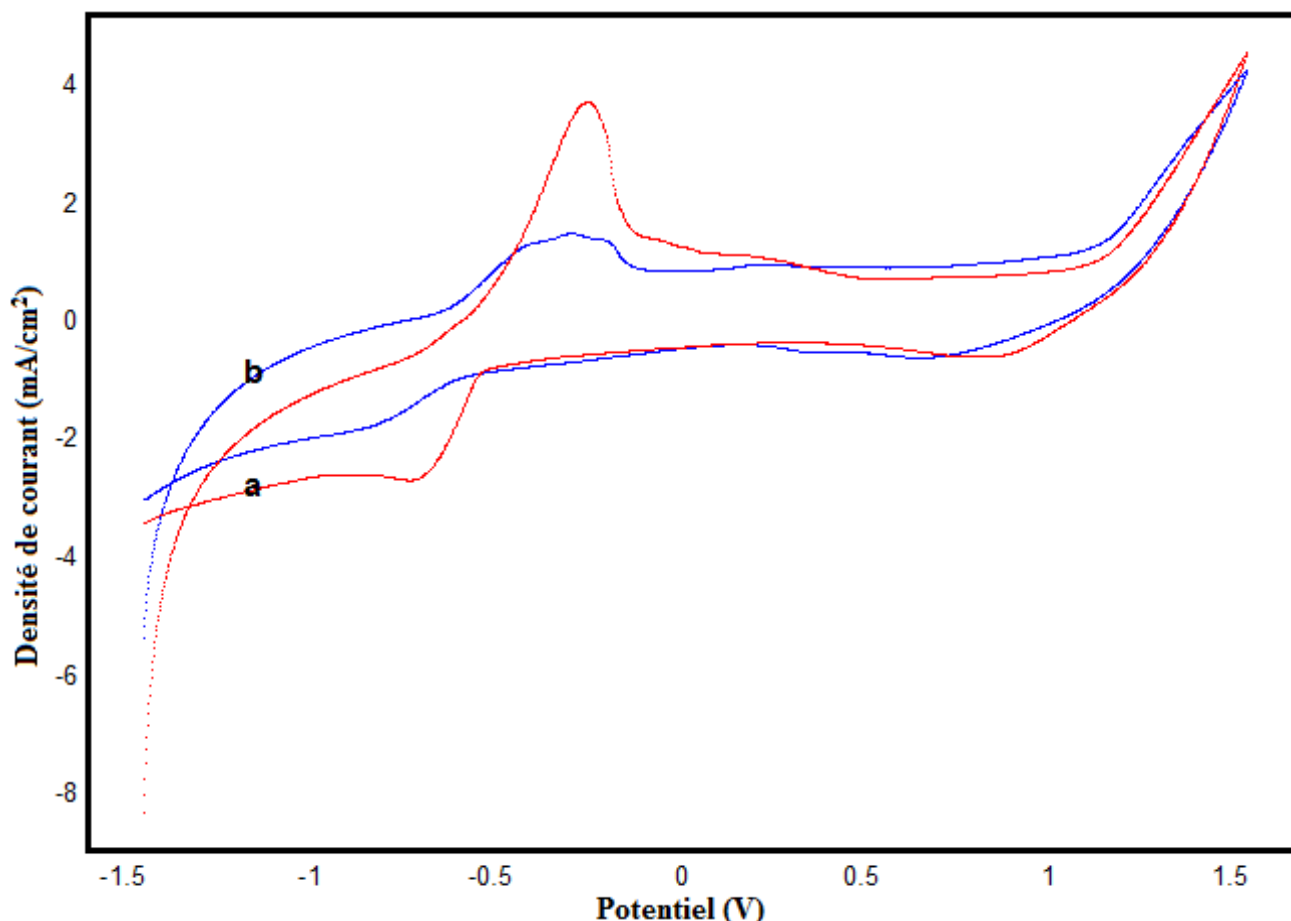
L'effet du pH sur la réponse voltamétrique d'électrode CPE-Argile-polymère a été étudié dans l'intervalle situé entre 2 et 14, dans une solution contenant  $0,307 \text{ mmol l}^{-1}$  de plomb. Le maximum d'intensité de courant cathodique a été observé à pH=2 (fig.127). On note aussi la diminution de la sensibilité de CPE-Argile- polymère avec l'augmentation du pH.



**Figure 127:** Influence du pH sur la réponse électrochimique du plomb sur CPE-Argile-poly, dans 0,307 mmol.l<sup>-1</sup> de Pb<sup>2+</sup> pendant 6 min de temps de préconcentration.

### II.2.2.2. Comparaison des performances de l'électrode modifiée avec l'électrode mère

Pour étudier l'effet du film organique, tant que modificateur sur les compétences de l'électrode élaborée, nous présentons dans la figure 128 les voltammogrammes enregistrés pour les électrodes, CPE-Argile (courbe a) et CPE-Argile-polymère (courbe b), après accumulation dans des solutions contenant la même concentration en ion plomb (II). Nous constatons que les VC's enregistrés pour les deux électrodes présentent deux pics d'oxydoréduction, mais l'électrode modifiée affiche une électro-activité plus intense.

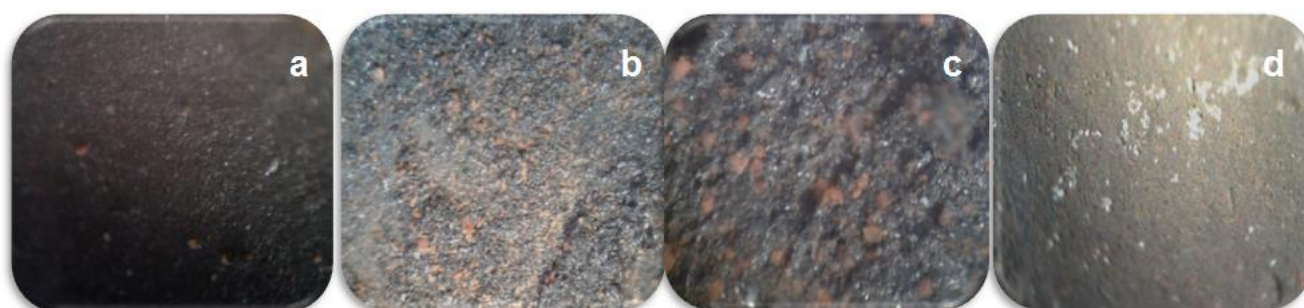


**Figure 128:** Voltamogrammes cycliques enregistrés pour les électrodes, b- CPE-Argile, a- CPE-Argile-polymère, après accumulation dans la solution contenant  $[Pb^{2+}] = 0,307 \text{ mmol/l}$  dans  $0,1 \text{ M NaCl}$  à  $100 \text{ mV/s}$  et  $\text{pH} = 2$ .

### II.2.2.3. Caractéristiques de la surface

#### II.2.2.3.1. Surface de l'électrode vue au Microscope optique

Les électrodes préparées ont été observées au microscope optique, nous constatons qu'en présence de polymère la surface de l'électrode (fig.129.d) est plus uniforme et favorise une meilleure adhérence du plomb



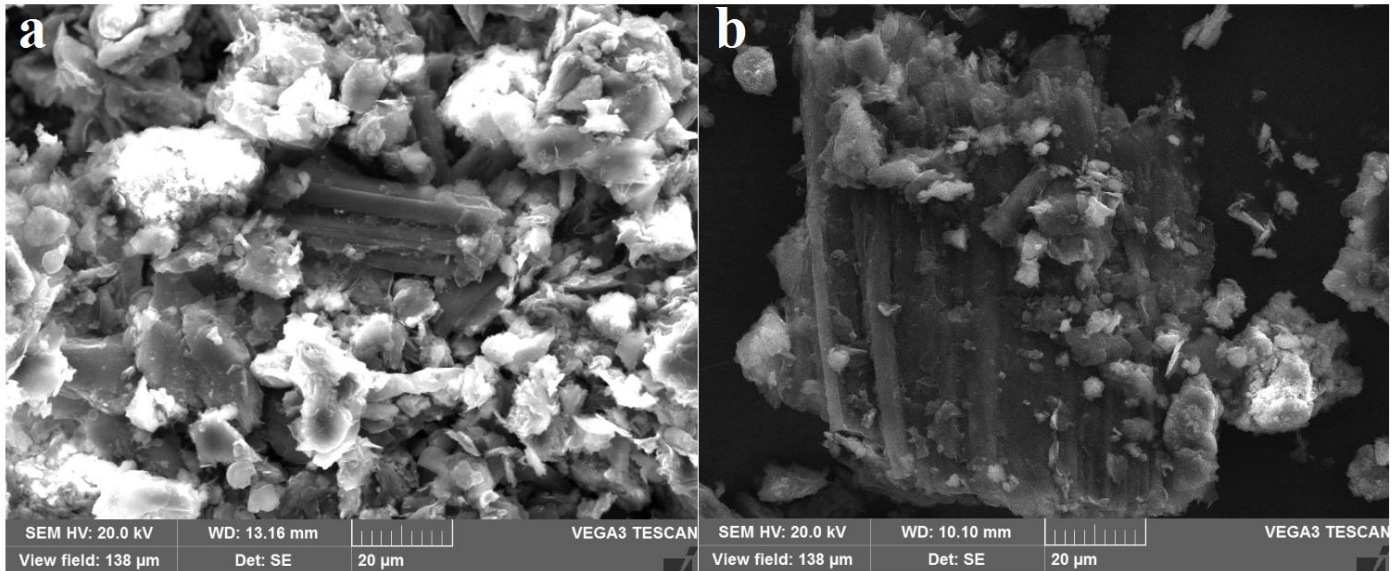
**Figure 129:** Image obtenue par microscopie optique avec un grossissement de  $40\times$  (a) CPE, (c) CPE-Argile, (b) CPE-Argile-polymère et, (d) CPE-Argile-polymère après accumulation dans la solution contenant  $[Pb^{2+}] = 0,3 \text{ mmol/l}$ .

La comparaison de ces quatre images nous amène à dire que la présence du polymère (fig.129. c) à la surface de l'électrode rend celle-ci plus rugueuse, ce qui laisse penser que le plomb est déposé à la surface

de ces électrodes de façons différentes. En présence du film organique la surface est plus uniforme et sans reliefs, alors que le dépôt du plomb à la surface de l'électrode mère présente un aspect différent.

### II.2.2.3.2. Etude morphologique de la surface de l'électrode

La structure de la surface des électrodes a été observée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (fig.130). Sur la surface de la CPE-Argile-polymère (fig.130.b), on peut observer des agglomérats correspondant aux complexe polymère-micro-cristaux de plomb.

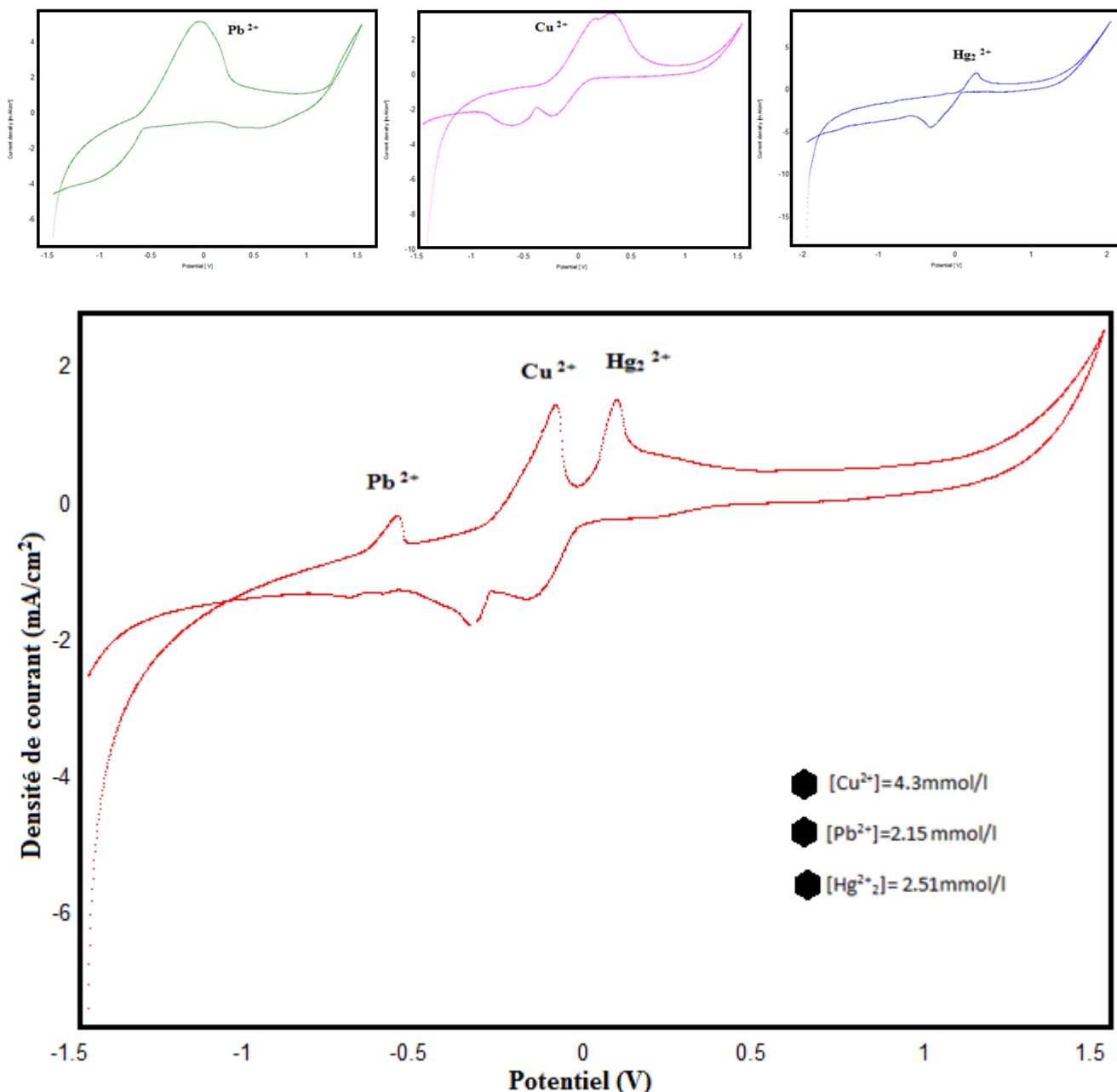


**Figure 130:** Micrographie électronique des électrodes a) CPE-argile et b) CPE-argile-polymère, en présence du plomb.

### II.2.3. Interférence des ions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}$ .

Nous avons testé nos électrodes CPE-argile-polymère vis-à-vis des éléments qui peuvent présenter une certaine compétition au niveau des sites actifs de la matrice organique de l'électrode élaborée. Ces tests ont été réalisés dans les conditions ultérieurement optimisées.

Des voltamogrammes cycliques ont été tracés après la déposition du film organique à la surface de CPE-Argile. Cette électrode a été caractérisée dans une solution contenant de l'acétate de plomb (2,15mmol/l), de l'acétate de mercure (2,51mmol/l) et du sulfate de cuivre (4,3mmol/l). L'oxydation anodique du Plomb se produit vers -0,5 V/Ag/AgCl, inférieur à ceux des ions  $\text{Hg}_2^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . Nous constatons l'apparition de deux pics que nous pouvons attribuer à l'oxydation du cuivre (-0,1 V/Ag/AgCl) et du mercure métalliques (0,2 V/Ag/AgCl). Les potentiels d'apparition des différents pics ont été déplacés vers des valeurs inférieures. La séparation nette des trois pics nous offre la possibilité de doser les trois métaux simultanément (fig.131). Les pics sont très bien définis.



**Figure 131:** Effet des interférences des trois cations étudiés en milieu 0,1M de NaCl à 100mV/s.

## Conclusion

Une méthode, simple, mise en œuvre et efficace pour la détection des métaux lourds, a été développée dans ce chapitre. Les mesures de ces polluants ont été effectuées à l'aide d'une électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile et/ ou phosphate naturel, couverte par un polymère de polycaprolactone, les méthodes utilisées, en l'occurrence les voltammétries cyclique, à ondes carrée, de polarisations et les diagrammes d'impédance, la microscopie optique, microscope optique à balayage et EDX, ont permis une caractérisation globale et efficace des électrodes élaborées.

Les conditions expérimentales optimisées ont été déterminées par la variation du temps de préconcentration, la nature et le pH de la solution de préconcentration. L'intensité du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé augmente avec la durée d'accumulation jusqu'à atteindre une limite à partir de laquelle le profil du pic change. Il devient plus large et l'intensité de son maximum diminue ou



reste constante, probablement, en raison de la saturation de la surface de l'électrode. Un état d'échange d'équilibre d'ions entre la solution analysée et le liant est atteint.

De même, pour un temps de préconcentration, inférieur à celui nécessaire pour atteindre l'équilibre, l'augmentation de la concentration de la solution analysée a été suivie d'un accroissement du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé. Les résultats obtenus indiquent que les électrodes préparées CPE-Argile-polymère et CPE-NP-polymère peuvent être considérées comme de véritables capteurs électrochimiques avec une grande sensibilité et reproductibilité pour la détermination de différents polluants chimiques en solution aqueuse.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] a) A.K Mohanty, M.A Khan, G. Hinrichsen, *Composites Science and Technology*, 2000, 60, 1115. (b) A Liu, Z. Hong, X. Zhuang, X.Chen, Y. Cui, Y. Liu, X. Jing *Acta Biomaterialia* 2008, 4, 1005.
- [2] L.J. Fu, H. Liu, C.Li, ; Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu, *Solid State Sciences* 2006, 8, 113.
- [3] R.L. Cook, A.W.Myers, *Nanotechnology Applications in Coatings*, 2009, 64.
- [4] P. Viell, X.T. Le, V. Huc, J. Bar, A. Benedetto, A. Le Goff, A. Filoramo, D. Alalarguy, S. Noel, L. Baraton, S. J. Palacin, *Mater.Chem.*2008, 18, 5913.
- [5] (a) C. Bourdillon, M. Delamar, A. Demaille, R. Hitmi, J. Moiroux, J.J. Pinson, *Electroanal.Chem.*1992, 336, 113. (b) B.P. Corgier, C.A. Marquette, L.J. Blum, *J.Am.Chem.Soc.*2005, 127, 18328.
- [6] A.V. Jovanovic, J.A. Flint, M. Varshney, T.E.D.M. Dennis, R.S. Duran, *Biomacromolecules* 2006, 7, 945.
- [7] M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, H. J. Tributsch, *Electroanal.Chem.*2005, 578, 339.
- [8] A.F. Demirrs, A.Van Blaaderen,; Imhof, A. *Langmuir*, 2010, 26, 9297.
- [9] T. Hasumuma, S. Kurwabata, E. Fukusaki. A. Kobayashi, *Anal.Chem.*2004, 76, 1500.
- [10] (a) A.J. Downard, *Electroanalysis* 2000, 12, 1085.(b) D.M. Wayner, R.A. Wolkow, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2*, 2002, 23. (c) S. Palacin, C. Bureau, J. Charlier, G. Deniau, B. Mouanda, P. Viel, *Chem.Phys.Chem.*2004, 5, 1468.
- [11] Natural Phosphate (NP) comes Khouribga Region (Morocco).It is readily available (raw or treated) from CERPHOS 37,Bd My Ismail, Casablanca, Morocco.
- [12] V.H. Gomdje, T.R.L.Ngono, S.Elqouatli, R. Najih, A. Chtaini., *Acta Technica Corviniensis*, 6(2013)139-142.

## **CHAPITRE V:**

# **Etude électrochimique de la capacité chélatrice et oxydante de chénopodium ambrosioïde**

## Introduction

*Chenopodium ambrosioides* (L.) est une espèce sauvage d'Amérique tropicale naturalisée dans l'Ancien Monde [1]. *C. ambrosioides* (L.) est utilisée comme antirhumatismal, analgésique [2], sédatif et antipyrétique [3]. Elle est aussi utilisée en tisane, employée au Mexique pour produire du lait chez la femme et pour améliorer le débit sanguin. L'utilisation de cette plante dans le traitement des désordres digestifs est très ancienne et étendue [4].

Plusieurs auteurs ont décrit les propriétés antioxydantes de cette plante [5], antileishmaniose [6], antitumorale [7], anthelminthique [8], moliscidale [9], nématocide [10], antimalariale [11], anti-inflammatoire [12] et insecticide [13,14].



**Figure 132:** *Chenopodium Ambrosioides*.

Au Maroc, la plante entière est utilisée en infusion ou en jus frais dans les affections gastro-intestinales, la typhoïde, la dysenterie de l'enfant et de l'adulte et comme galactogène. On l'utilise aussi contre les abcès buccaux, les ulcérations et les plaies purulentes, en application locale de la plante fraîche.

Le Centre antipoison et de pharmacovigilance du Maroc (CAPM) met en garde les citoyens contre l'utilisation de *Chenopodium ambrosioides*. Le centre avait émis une alerte après avoir reçu plusieurs déclarations d'effets indésirables et graves suite à l'usage de cette plante herbacée. *Chenopodium ambrosioides* est une plante herbacée, annuelle ou vivace de 30 cm à 1 m de haut dégageant une odeur lorsqu'elle est froissée. Elle pousse dans les champs incultes, sur les bords des chemins, dans les lieux abandonnés. La plante doit être séchée avec soin et préservée de l'humidité, qui lui fait perdre ses propriétés. Ce sont les parties aériennes et les feuilles de cette plante qui sont utilisées. Son usage est déconseillé pendant la grossesse et ne doit être utilisée que sous contrôle médical. A hautes doses, l'ansérine est toxique. Celle-ci fait l'objet de restrictions légales dans certains pays. Le Centre antipoison et de pharmacovigilance du Maroc (CAPM) met d'ailleurs en garde les citoyens contre l'utilisation de *Chenopodium ambrosioides*. Les effets indésirables rapportés ont été digestifs (vomissement, douleurs épigastriques), cardio-vasculaires (tachycardie),

neurologiques (céphalées, convulsions voire coma), rénaux (insuffisance rénale aiguë), hémorragiques et cutanés (prurit, purpura). Quant au principal danger de cette plante, le CAPM relève que le principe actif de chénopodium ambrosioïdes est une huile essentielle qui contient de l'ascaridol, de l'aritasone, de la L-pinocarvone et des carbures terpéniques. Sa toxicité serait en relation avec la dose utilisée car la dose toxique est très proche de la dose supposée efficace. Cette plante est très consommée par les Marocains. Elle est utilisée au Maroc en tant que vermifuge, galactogène contre les affections gastro-intestinales, la typhoïde, la dysenterie, les abcès buccaux, les ulcérations. A ce sujet, le CAPM ne manque pas de préciser que c'est souvent la partie aérienne de chénopodium ambrosioïdes qui est utilisée contre la fièvre en cataplasmes sur le front et les tempes du patient. Celle-ci peut également être ingérée sous forme d'une infusion ou d'une décoction. Dans d'autres pays, on l'utilise pour soulager les coliques et les maux d'estomac. Grâce à son action antispasmodique, l'ansérine est employée dans le traitement des toux spasmodiques et de l'asthme. Elle peut également servir en usage externe. Le jus extrait de la plante entière est appliqué en compresse sur les hémorroïdes. Quant aux bienfaits de cette plante, le CAPM tient à signaler que ces propriétés restent non fondées sur le plan scientifique. Le centre recommande de ne pas utiliser cette plante chez l'enfant. Pour leur part, les cliniciens doivent évoquer la possibilité d'ingestion de chénopodium ambrosioïdes devant les effets indésirables [15]. Son huile essentielle est déconseillée chez la femme enceinte, et les enfants, interdite à la vente et délivrée seulement pour les préparations magistrales [16,17].

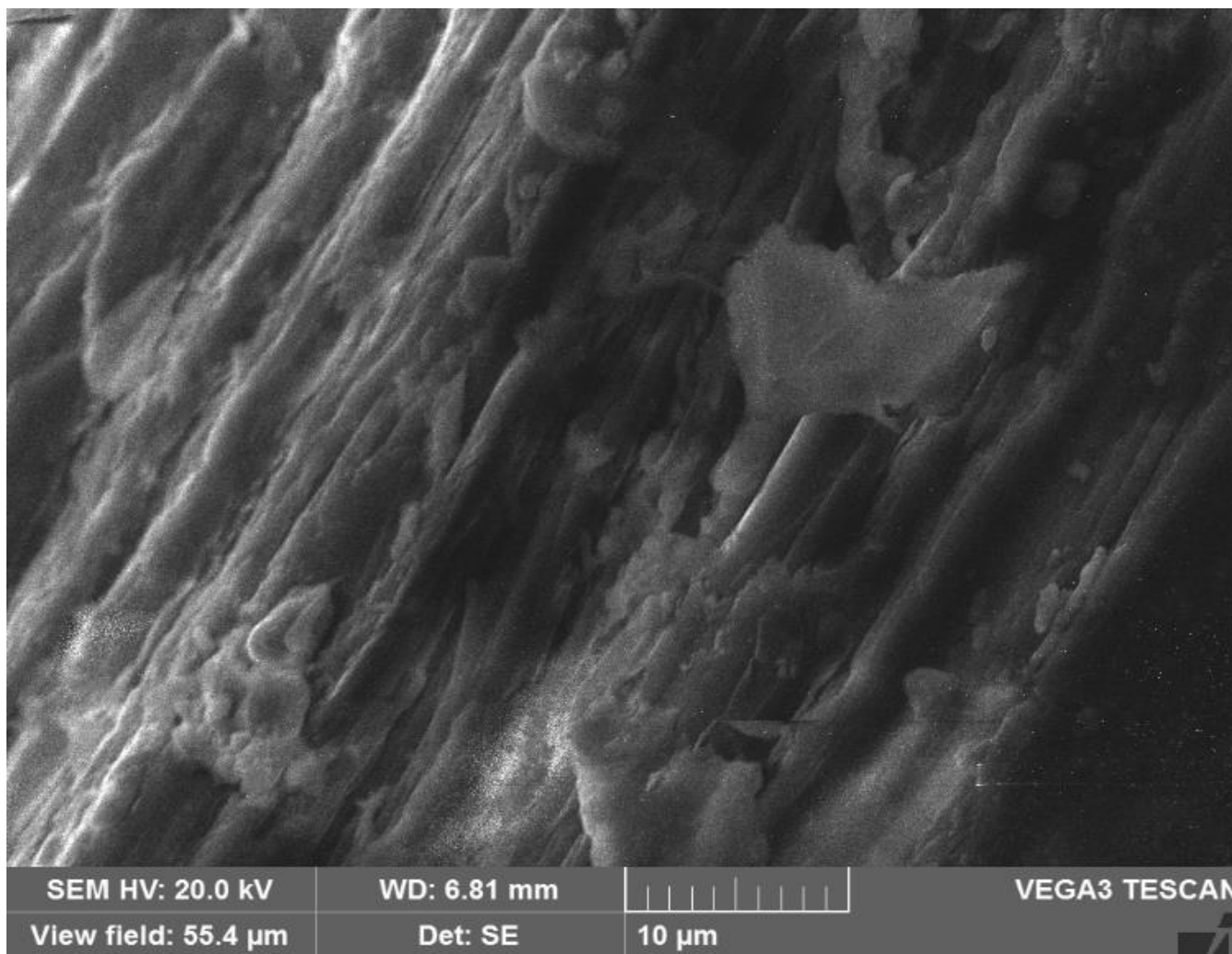
La présente étude a été menée afin d'évaluer l'effet de l'extrait aqueux de feuilles de chénopodium ambrosioïdes sur la chélation de  $Hg_2^{2+}$  dans l'eau à l'aide d'une électrode à pâte de carbone. Ainsi d'étudier son pouvoir anti-oxydant par la voltamétrie à balayage cyclique et à onde carrée.

### I.1. Caractérisation de la poudre de la feuille de chénopodium ambrosioïde.

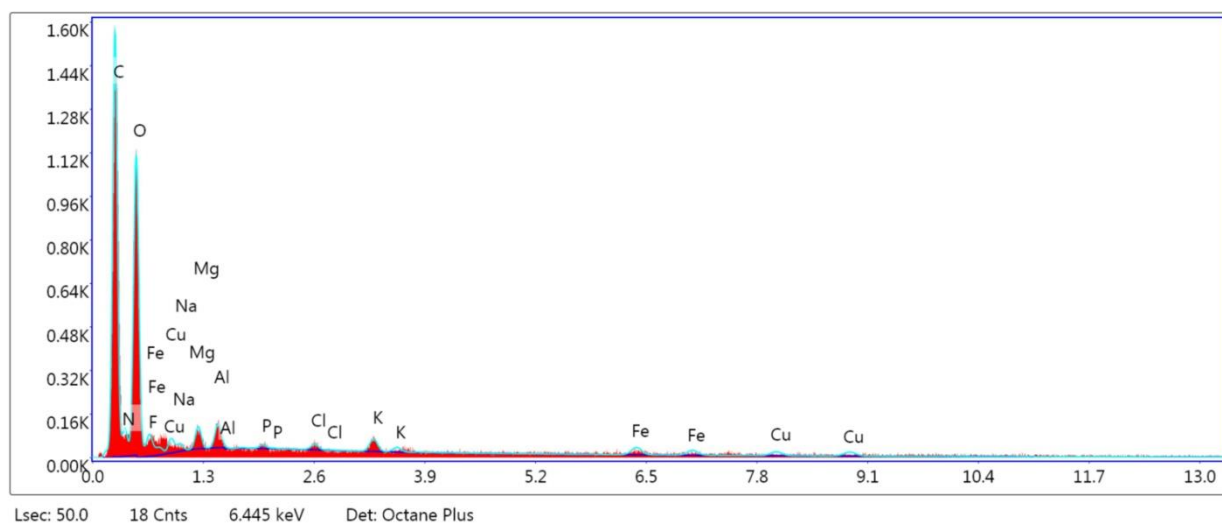
L'état de surface de la poudre de la feuille de chénopodium ambrosioïde, a été étudié par microscopie électronique à balayage (figure 133). La poudre des feuilles forme un film rugueux constitué par des particules de différentes dimensions sous forme des bateaux. Les feuilles ont la composition chimique suivante, donnée par la diffraction des rayons X (EDX) (figure 134).

Tableau 11: Composition chimique des feuilles de chénopodium donnée par EDX.

	O	C	N	F	Fe	Mg	Cu	Al	K	Na	Cl	P
%	43,9	40,51	9,44	2,91	0,79	0,78	0,70	0,68	0,46	0,42	0,17	0,09



**Figure 133:** Micrographie électronique de la poudre de la feuille de chénopodium ambrosioïde.



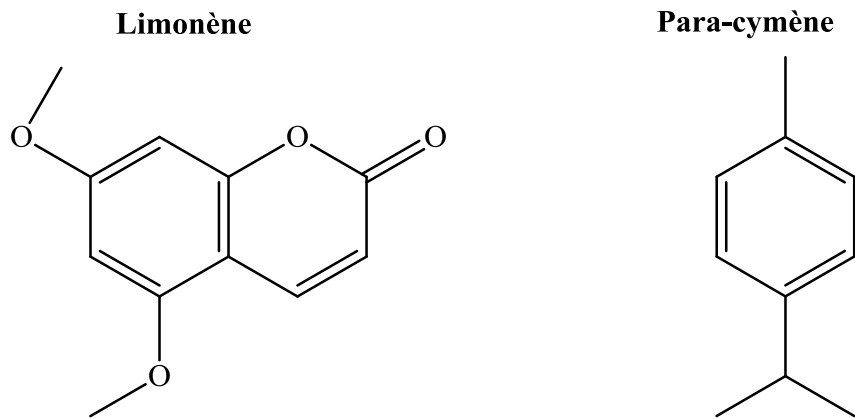
**Figure 134:** Composition chimique de la poudre de la feuille de chénopodium ambrosioïde.

### I.1.1. Compositions monoterpènes

L'huile essentielle de *Dysphania ambrosioides* contient jusqu'à 70% d'ascaridole, du limonène, du P-Cymène, et de plus petites quantités de nombreux autres monoterpènes et dérivés monoterpéniques ( $\alpha$  pinène, myrcène, terpinène, thymol, camphre, trans-isocarveol). L'Ascaridole (1,4-peroxido-p-menth-2-ène) est un composé plutôt rare parmi les épices ; une autre plante présentant des similitudes par sa composition

en peroxydes monoterpéniques est le boldo. L'ascaridole est toxique, présente une saveur piquante peu agréable et est un explosif sensibles aux chocs à l'état pur.

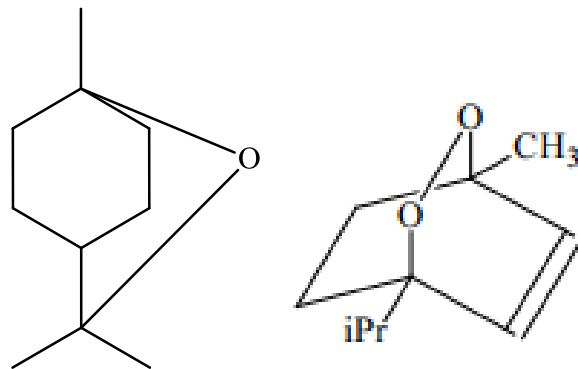
- limonène (30 %) , p-cymène [18]



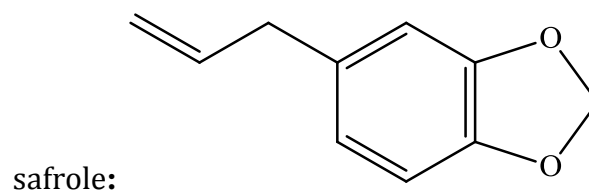
### I.1.2. Compositions oxydes terpéniques

- 40 – 80 % : 1,8 cinéole, ascaridole [18]

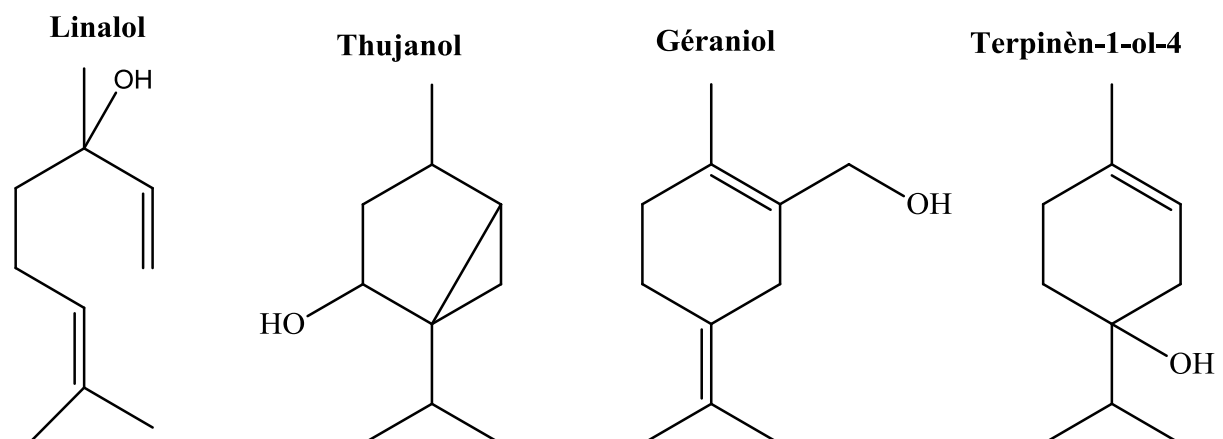
**1,8 cinéole**



### I.1.3. Compositions éther-oxydes

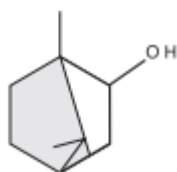


### I.1.4 Compositions en monoterpénols [18]

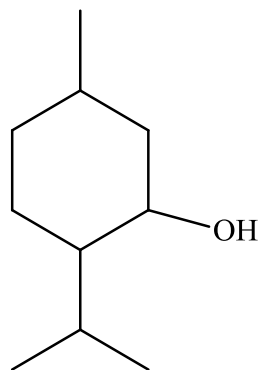




**bornéol**



**Menthol**



### I.2. Préparation de la poudre de feuilles de la chénopodium.

Tout d'abord, la plante de la chénopodium Ambrosioïdes a été préparée selon la procédure suivante des feuilles de chénopodium Ambrosioïdes collectées pour l'analyse ont été lavées par l'eau distillée et séchées au soleil pour maintenir un poids constant. Les feuilles séchées ont été broyées en poudre en utilisant un broyeur électrique.

### I.3. Préparation de la matière active

On mélange 1 g de la poudre issue du broyage, avec environ 50 ml d'eau distillée, pendant 10 minutes, puis le mélange est filtré, la phase liquide est considérée comme étant le principe actif, utilisé pour piéger, par chélation, le métal lourd étudiée.

### I.4. Suivi analytique de la concentration de l'ion mercure ~~métal lourd~~

La solution contaminée par le mercure est analysée au cours du processus de chélation par voie électrochimique, en utilisant une électrode à pâte de carbone (CPE).

## II. Partie expérimentale

### II.1. Appareillages

Les expériences électrochimiques ont été menées en utilisant un potentiostat voltalab (PGSTAT 100 modèle, Eco Chemie B.V., Utrecht, les pays bas) contrôlé par le logiciel voltalab master 4. La cellule électrochimique utilisée, est constituée d'une cuvette de 150 ml de capacité, muni de 3 électrodes, une électrode de travail (CPE) à la surface de laquelle aura lieu les réactions électrochimiques (oxydation et réduction; l'électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl) prise comme électrode de référence (ER) et une plaque de platine de 1 cm x 1cm de surface est utilisée comme contre électrode (EC).

### II.2. Réactifs

La solution standard a été préparée à partir de solutions du chlorure de mercure. Ce produit est de marque Fluka. La solution a été préparée avec de l'eau bidistillée. La Pâte de carbone a été fournie par (carbone, Lorraine, ref. 9900, français). Tous les produits chimiques étaient de qualité analytique et utilisés sans autre purification.

### II.3. Procédure



Les électrodes à pâte de carbone a été préparée en mélangeant entièrement la poudre de graphite dans un petit mortier jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Par la suite, la pâte est insérée manuellement dans la cavité cylindrique du corps de l'électrode (surface géométrique d'environ  $0,22 \text{ cm}^2$ ). Le contact électrique est établi avec une barre de carbone [19].

La procédure de travail initial consistait à étudier la réaction électrochimique sur CPE dans une solution contenant à une concentration fixe d'ions mercureux. La solution étalon de métal lourd ( $\text{Hg}^{2+}$ ) a été ajoutée dans la cellule électrochimique contenant 100 ml d'électrolyte support (NaCl). Le mélange de la solution a été maintenu pendant 20 s à circuit ouvert et désoxygénée par barbotage de l'azote gazeux pur avant chaque mesure électrochimique. La voltamogramme à onde carrée a été enregistré dans la gamme de -1,5 V à 1,5 V et la vitesse de balayage est de 100 mV/s, alors que la voltamétrie à onde carrée a été entreprise au potentiel 50 mV d'amplitude 2 mV et de durée 0,1 s. Les conditions optimales ont été établies pour mesurer les courants de pics, en fonction de tous les paramètres. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

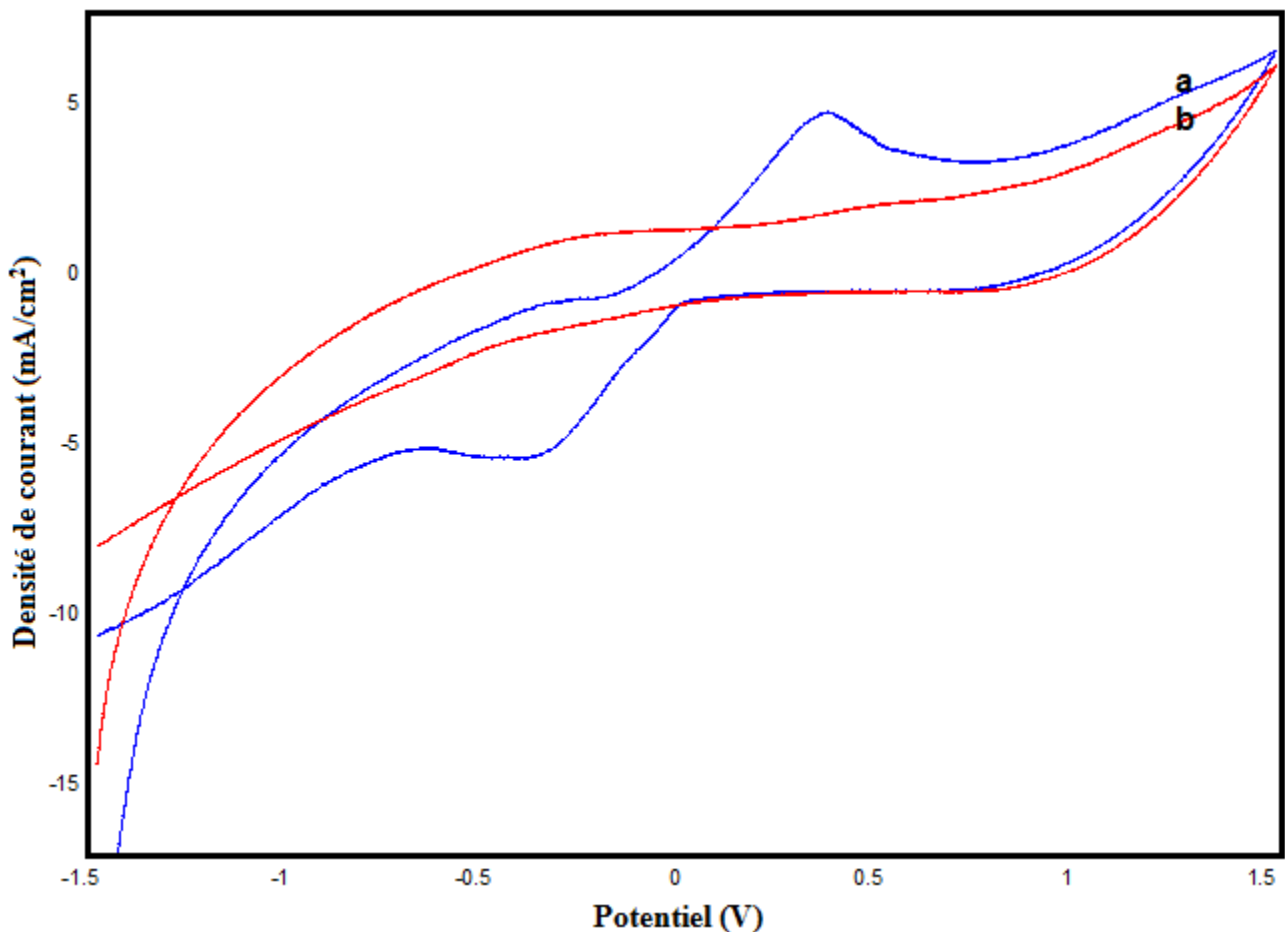
### III. Résultats et Discussion

#### III.1. Détection des ions $\text{Hg}^{2+}$

##### III.1.1. Analyses électrochimiques de surface

Après le processus de préconcentration qui a eu lieu dans un bécher, contenant une solution de chlorure de mercure maintenue à une agitation régulière, l'électrode chargée du métal à analyser est placée dans la cellule électrochimique, le voltamogramme enregistré présente deux pics redox, le premier vers environ 0,35V est un pic de réduction du  $\text{Hg}^{2+}$ , le second pic est observé à -0,4 V lors du balayage dans le sens anodique, est un pic d'oxydation. (Fig. 135).

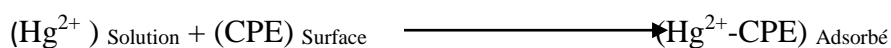
Les deux pics sont symétriques et suffisamment proches l'un de l'autre ce qui suggère qu'il s'agit d'un oxydant et d'un réducteur appartenant au même système redox.



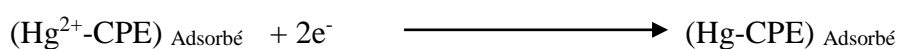
**Figure 135:** Voltamogrammes cycliques enregistrés à la surface de l'électrode CPE dans une solution de NaCl à  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  et à la vitesse de balayage de  $100 \text{ mV/s}$ , (a) en absence de  $\text{Hg}^{2+}$ , (b) en présence de  $\text{Hg}^{2+}$ .

Le mécanisme proposé pour le processus de la surface de l'électrode est le suivant :

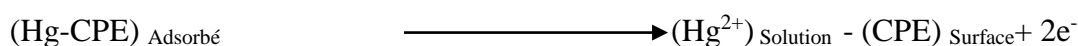
**a- Étape d'accumulation:**



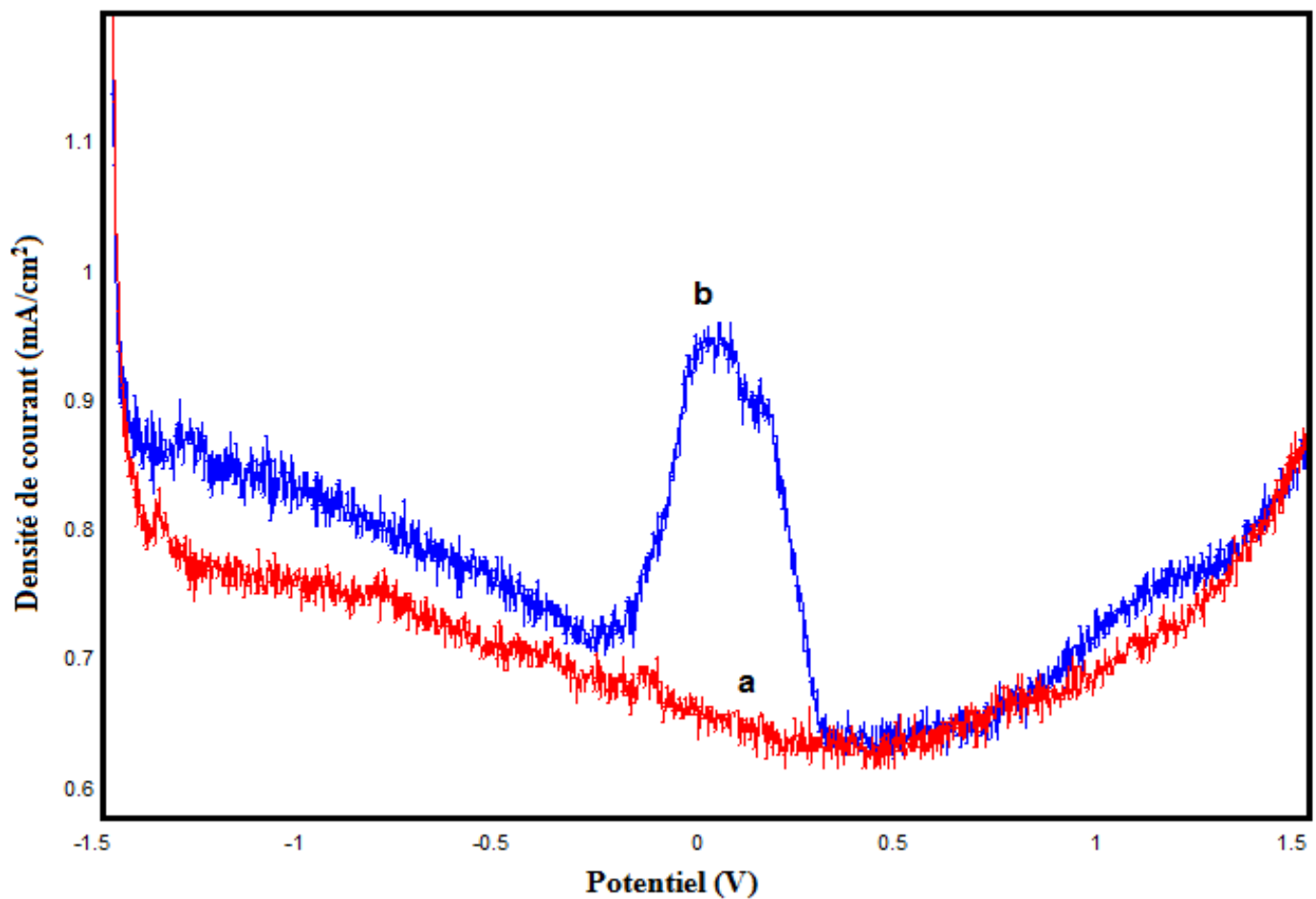
**b- Étape de réduction:**



**c- Étape de ré-dissolution anodique:**



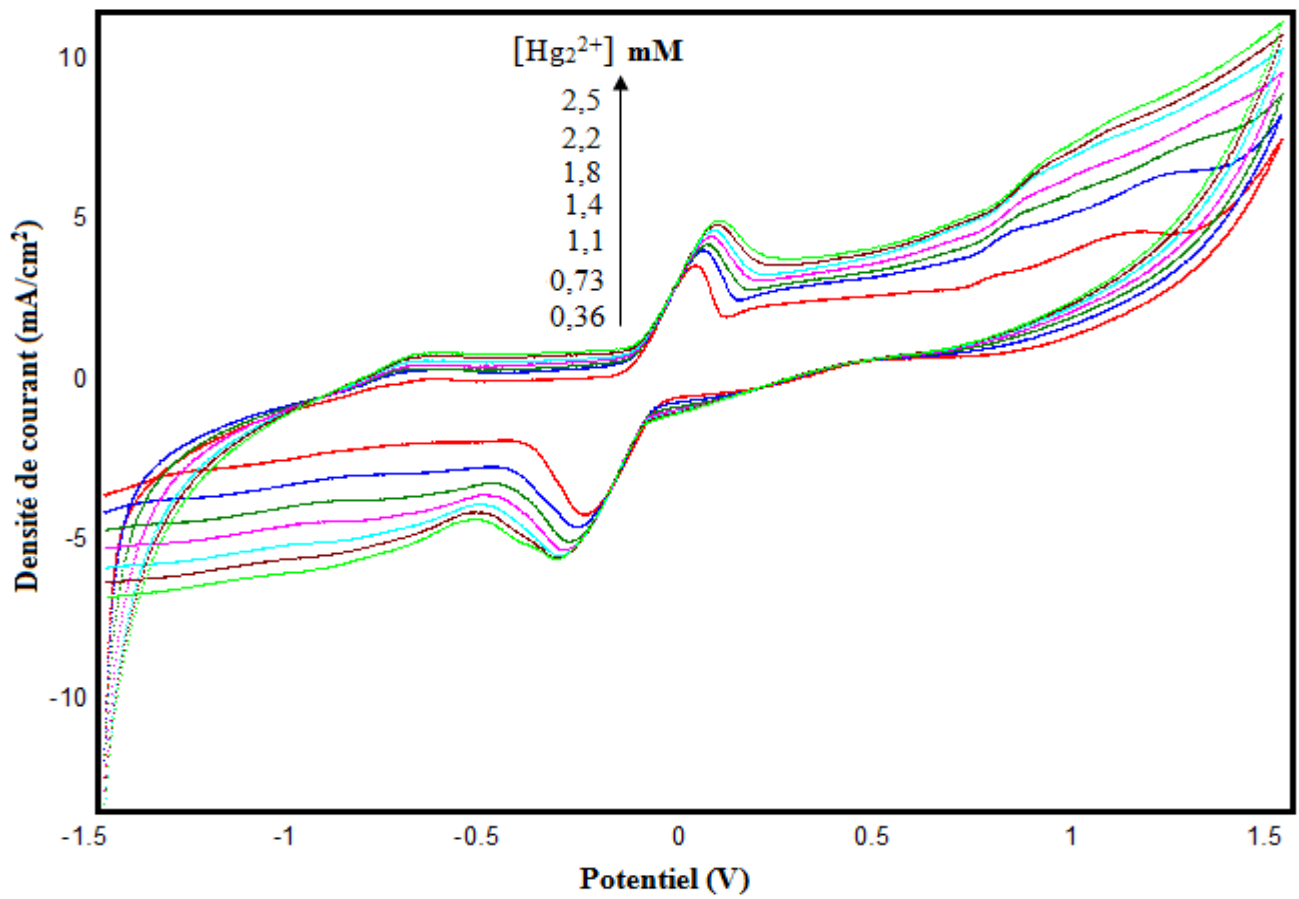
La figure 136 illustre les voltamogrammes à ondes carrées enregistrés respectivement aux surfaces des électrodes CPE en présence et en absence du mercure. L'électrolyte support est une solution de NaCl à  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{pH} = 7$ . Nous constatons que la présence des deux formes oxydée et réduite du mercure se manifeste par l'apparition de deux pics sur le voltamogramme, le premier correspond à l'oxydation de mercure et le second à la réduction de  $\text{Hg}^{2+}$ .



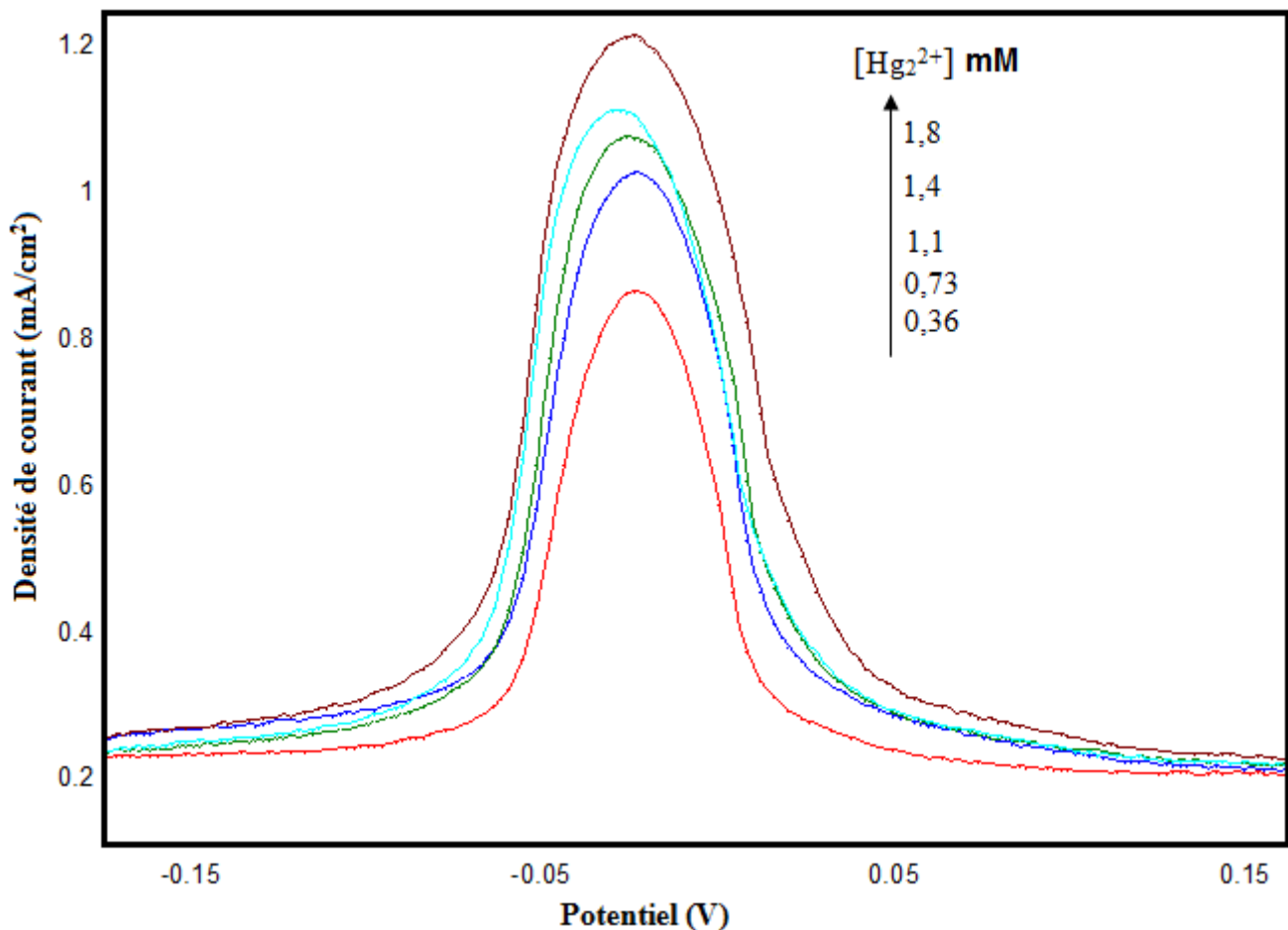
**Figure 136:** Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés à la surface de l'électrode CPE dans une solution de NaCl à 0.1M, (a) en absence de  $\text{Hg}^{2+}$ , (b) en présence de  $\text{Hg}^{2+}$ .

### III.1.2. Influence de la concentration en ions $\text{Hg}^{2+}$

Les figures 137, 138 montrent les voltamogrammes à onde carrée et les voltamogrammes cycliques, enregistrés à la surface des électrodes CPE, en milieu électrolytique NaCl à 0,1M, contenant différentes concentrations en ions  $\text{Hg}^{2+}$ . Nous constatons que les voltamogrammes cycliques présentent deux pics, le premier à environ 0,1 V qui correspond à la réduction des ions  $\text{Hg}^{2+}$  adsorbés à la surface de l'électrode. Par contre le deuxième pic à environ -0,3V est associé à l'oxydation de mercure.



**Figure 137:** Voltammogrammes cycliques enregistrés à la surface de CPE à différentes concentration de Hg<sup>2+</sup> dans une solution NaCl à 0,1M et à la vitesse de balayage de 100 mV/s,.



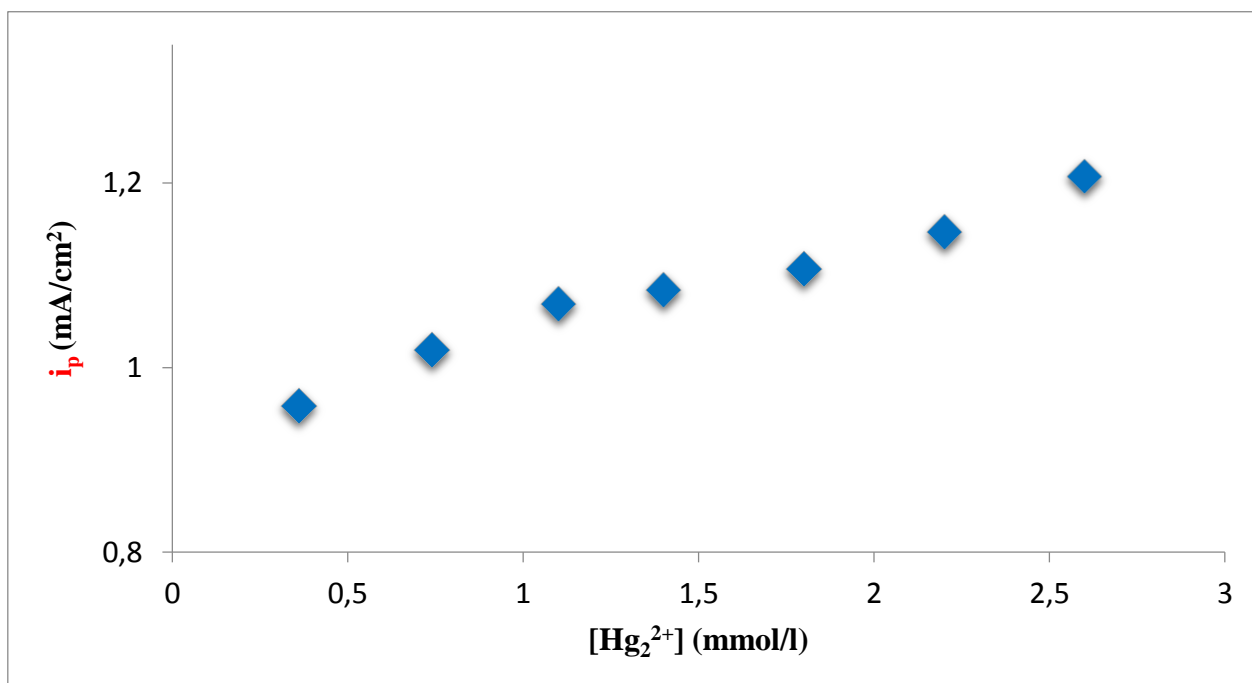
**Figure 138:** Voltammogrammes à onde carrée enregistrées, sur l'électrode CPE, en milieu NaCl (0.1M), à différentes concentrations de mercure.

### III.1.3. Courbe de calibration

Dans les conditions optimales, la variation de l'intensité la densité du courant de pic anodique en fonction de la concentration des ions mercureux contenus dans la solution de la cellule de préconcentration, est représentée sur la figure 139. Cette droite d'étalonnage a été tracée pour des concentrations comprises entre 0,36 et 2,5 mmol/l. Le coefficient de régression linéaire calculé est de l'ordre de 0,9728. L'équation de corrélation du pic de réduction est :

$$i_p = 0,1006 [\text{Hg}_2^{2+}] + 0,9378 \quad (\text{IV})$$

Où  $i_p$  est exprimée en mA/cm<sup>2</sup> et la concentration en mmol/l.

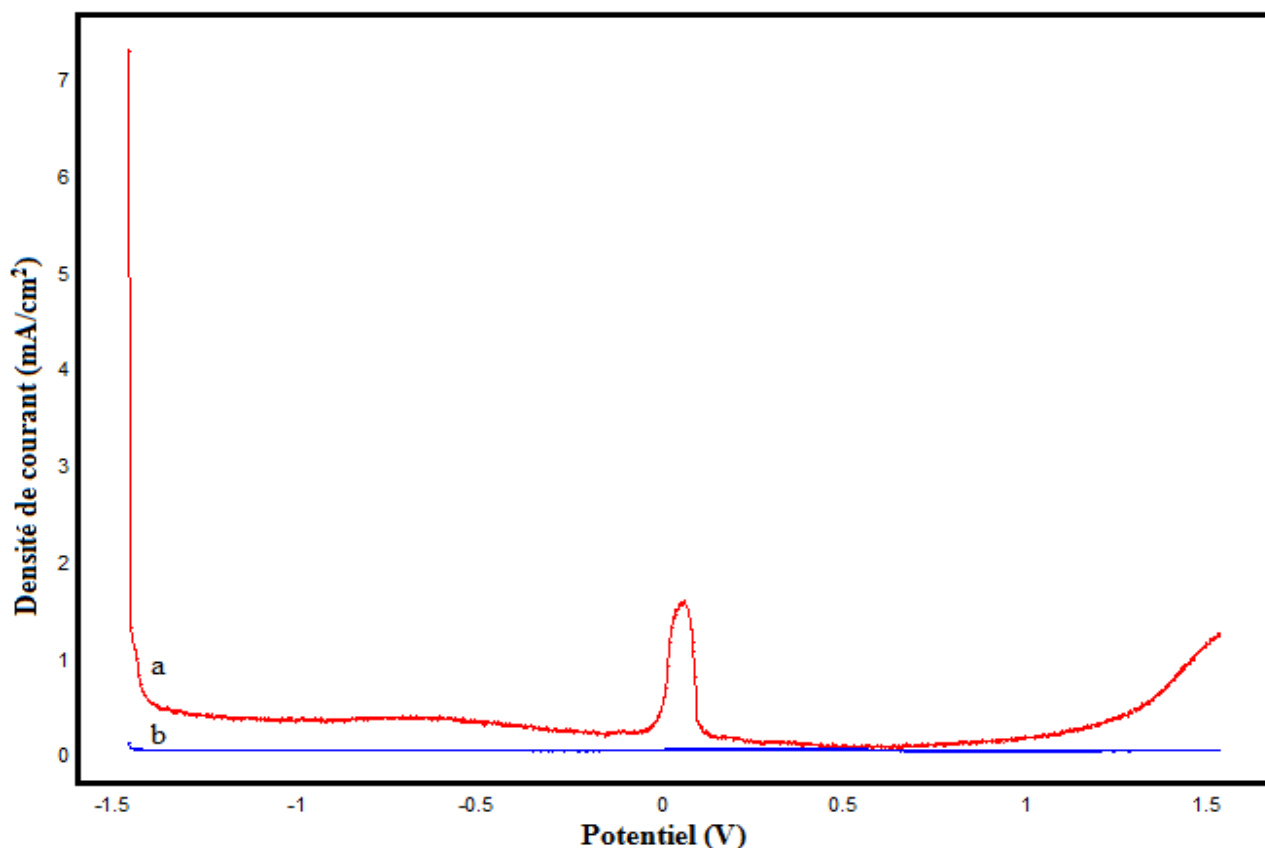


**Figure 139:** Influence de la concentration des ions Hg<sup>2+</sup> sur l'intensité des pics à l'électrode à pâte de carbone dans les conditions optimales.

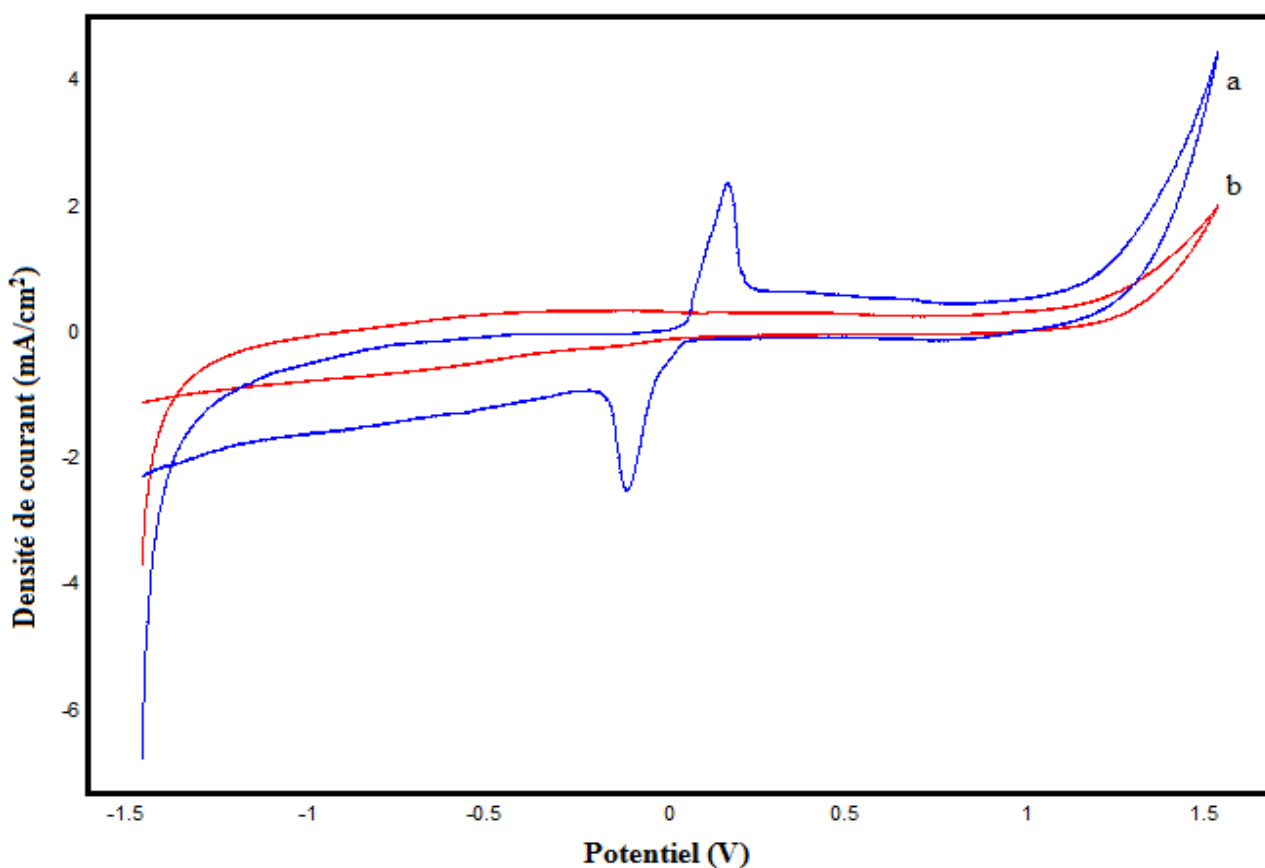
D'après Miller et Miller [20], le seuil de détection (DL) et la quantification limite sont égaux à  $8,1420 \cdot 10^{-7}$  M et  $2,71401 \cdot 10^{-6}$  M respectivement.

### III.1.4. Traitement par la chénopodium ambrosioides L.

Les voltammogrammes SQW et le VC enregistrés à la surface de l'électrode de CPE, après imprégnation de l'électrode dans une solution contenant Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> avant et après traitement à la chénopodium ambrosioides L, sont illustrés par les figures 140 et 141. Une baisse considérable de la densité de courant des deux pics anodiques et cathodiques, a été observée, ce qui suggère que la plante de chénopodium a un pouvoir complexant très puissant du mercure.



**Figure 140:** Voltamogrammes SQW obtenu enregistré à la surface de l'électrode CPE, dans une solution 0.1M NaCl chargée par les ions de  $Hg^{2+}$ . a- avant ajoute de l'extrait du chénopodium, b- après ajoute de l'extrait du chénopodium.



**Figure 141:** Voltamogrammes cycliques obtenu enregistré à la surface de l'électrode CPE, dans une solution 0.1M NaCl chargée par les ions de  $Hg^{2+}$ , a- avant ajoute de l'extrait du chénopodium, b- après ajoute de l'extrait du chénopodium.

### III.2. Etude du pouvoir antioxydant de l'extrait des feuilles du chénopodium

Historiquement le terme antioxydant a été utilisé pour désigner les substances chimiques qui empêchent les réactions avec l'oxygène. Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, les propriétés des antioxydants ont été largement étudiées pour leur utilisation dans les procédés industriels afin de réduire par exemple, la corrosion des métaux, le durcissement du caoutchouc ou encore la polymérisation des carburants dans les moteurs à explosion. En biologie, les premières recherches sur les antioxydants concernent la limitation de l'oxydation des acides gras insaturés qui cause les rancissements. Les recherches sur l'action de la vitamine E dans la limitation de l'oxydation des lipides, ont démontré son rôle dans l'élimination des molécules contenant un atome d'oxygène actif avant que ces dernières n'attaquent pas les cellules.

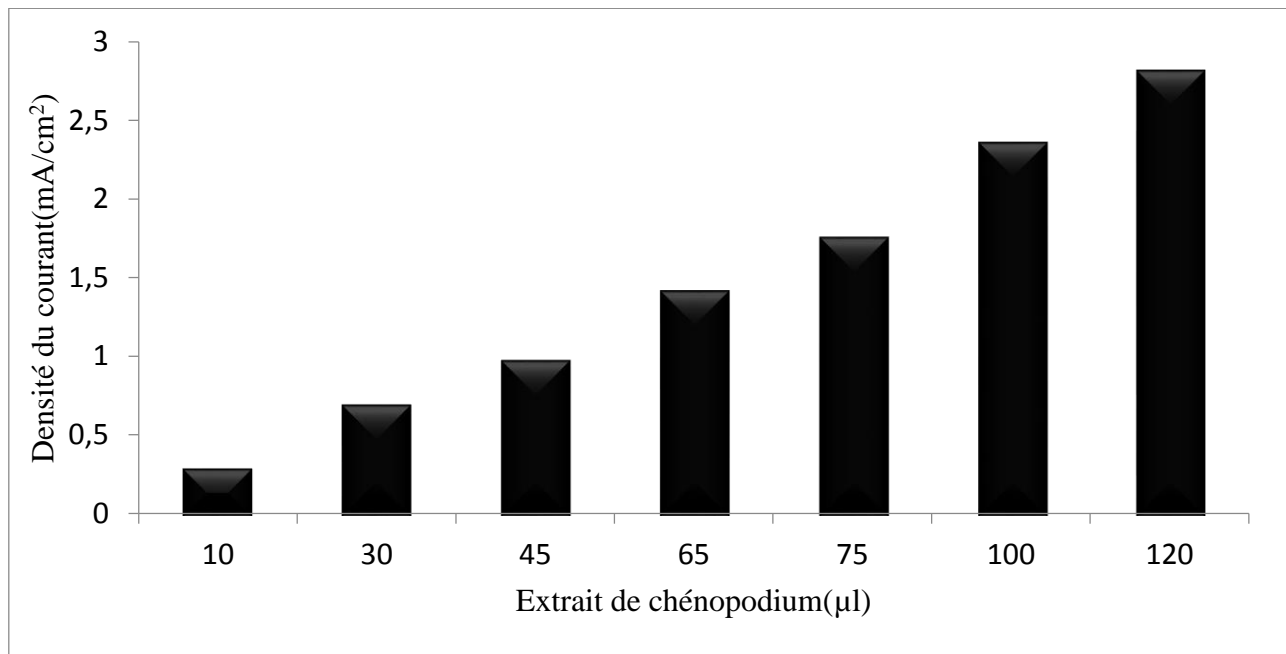
Une dernière approche pour apprécier le stress oxydant consiste à évaluer la capacité antioxydante totale. Cette évaluation bénéficie d'un panel de méthodes qui sont basées sur l'efficacité du milieu à inhiber l'effet des radicaux libres et plus généralement des molécules pro-oxydantes [21]. Par exemple, le test FRAP (Ferric Reducing Ability of Plasma) analyse la capacité à réduire les ions  $Fe^{3+}$  pour former  $Fe^{2+}$  ; le test TRAP (Total Radical-trapping Antioxydant Parameter) évalue la capacité à éliminer les radicaux libres générés par une substance introduite dans le milieu. D'autres acronymes tels que TEAC (Trolox Equivalent Antioxydant Capacity), ORAC (Oxygen Radical Adsorbance Capacity), TOSC (Total Oxidant Scavenging Capacity) cachent autant de méthodes mises en place généralement pour déterminer l'état antioxydant dans le plasma. Elles se différencient par les systèmes antioxydants ciblés, par les espèces génératrices de radicaux libres et par le système de détection. Cependant, une équipe de chercheurs s'est orientée sur la détection in vivo, directement à la surface de la peau [22,23] ont ainsi évalué le pouvoir réducteur global par voltammétrie cyclique. Cette technique est basée sur la capacité qu'ont tous les composés LMWA à donner un électron et à agir ainsi comme agents réducteurs. Il a donc été posé comme hypothèse que la mesure du pouvoir réducteur du fluide biologique homogène ou des tissus reflétait l'activité antioxydante totale découlant de tous les acteurs du système. En réalisant cette détection électrochimique, ils ont non seulement accès à une évaluation de la capacité antioxydante totale globale mais également à une détection, à une identification et à une quantification plus spécifique de groupes antioxydants impliqués en fonction du potentiel d'oxydation et de l'intensité des pics d'extraction qui est prélevé et analysée, après trente minutes d'incubation, par voltammétrie cyclique. Cette analyse peut être également faite directement : la solution d'extraction contient alors du fer chélaté (cytochrome c) sous sa forme oxydée, qui est réduit par l'antioxydant. La mesure de potentiel du couples rédox est suivi par le potentiométrie ce qui permet, par la loi de Nernst, d'évaluer le niveau d'espèces réductrices sécrétées [24].

Le présent travail consiste à développer de nouvelles méthodes efficaces, rapides, peu coûteuses et ne nécessitant pas de préparations préalables des échantillons. Il s'agit d'une méthode électrochimique basée sur le tracé de courbes intensités - potentiels, qui permet d'étudier le phénomène d'oxydation qui a lieu à la surface d'une électrode conçue spécialement pour ce travail. Ce système a été testé pour l'évaluation de la capacité antioxydante de l'extrait des feuilles du chénopodium.

### III.2.1. Détermination du pouvoir antioxydant du chénopodium

Un antioxydant peut être défini comme une substance qui, présente à de faibles concentrations comparées à celles des substrats oxydables, prévient significativement ou retarde l'initiation du processus d'oxydation. Ce sont donc des régulateurs du taux de pro-oxydants dans l'organisme [25].

La figure 142 illustre l'évolution de la densité de courant du pic attribué à l'oxydation de l'extrait des feuilles du chénopodium, à la surface de l'électrode de pâte de carbone. Nous constatons que les densités de courant d'oxydation croissent avec la concentration de l'extrait des feuilles du chénopodium.



**Figure 142:** Evolution de la capacité oxydante du chénopodium avec la concentration

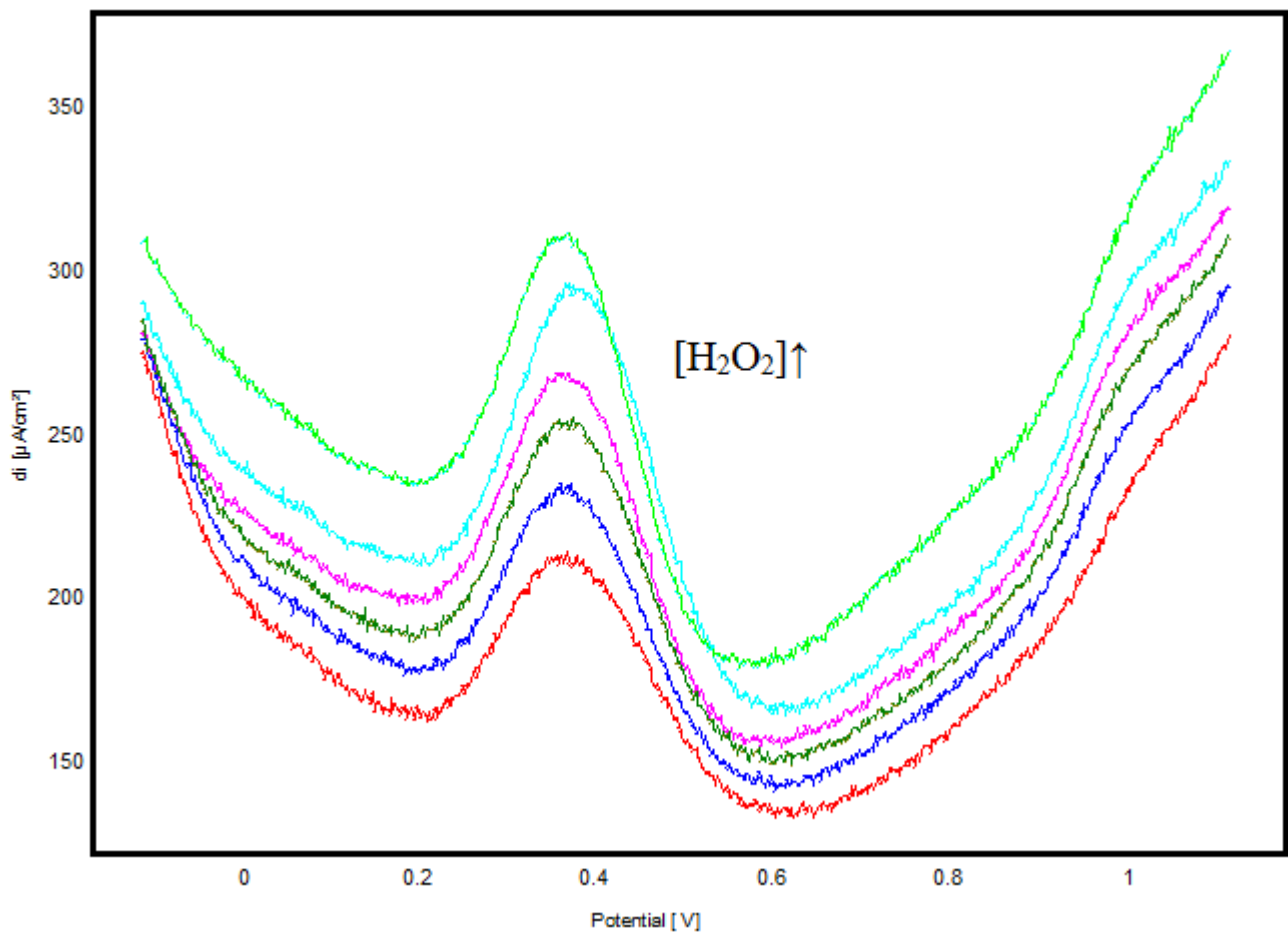
### III.2.2. Courbe de calibration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La courbe de calibration de l'électroanalyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été tracée selon le protocole suivant :

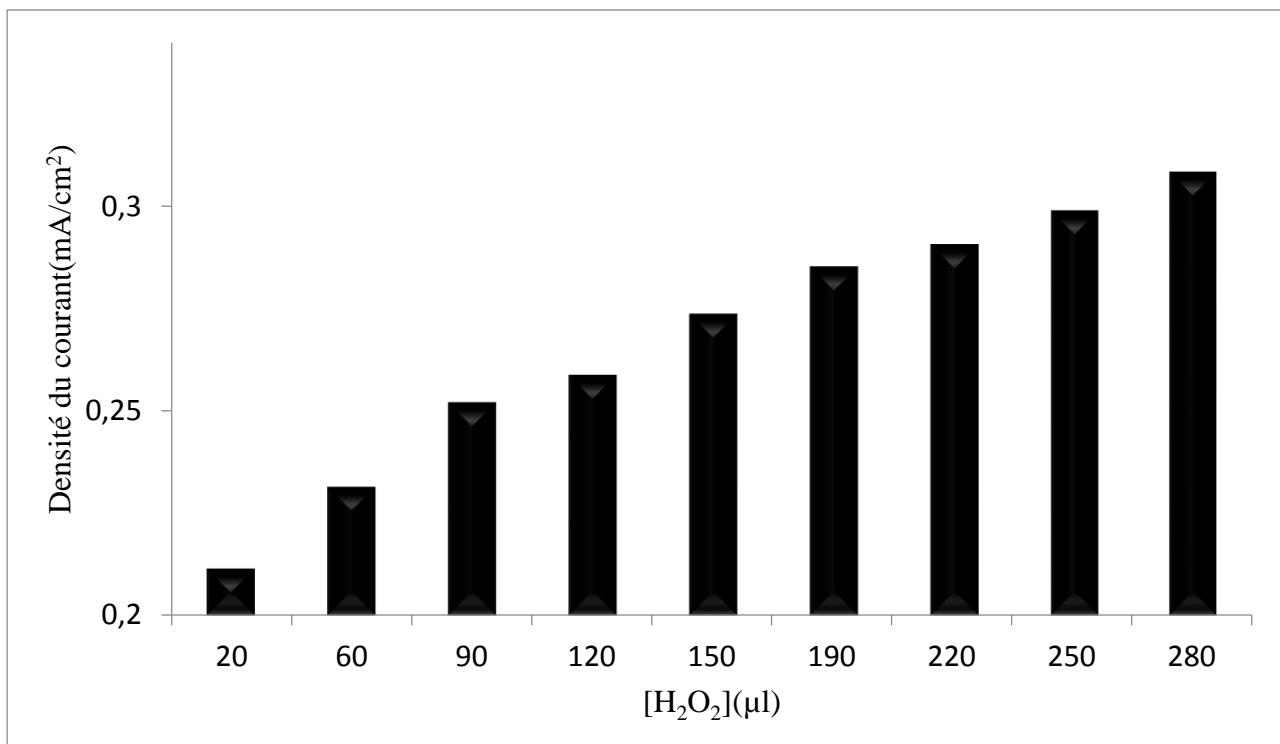
- ✓ Des concentrations différentes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont ajoutées dans la cellule de mesures électrochimiques contenant la solution électrolytique de 0,1M de NaCl,
- ✓ Après chaque ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nous enregistrons le voltamogramme à onde carrée relatif à la réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la surface de l'électrode à pâte de carbone graphite.
- ✓ On prélève la densité de courant correspondant au pic qui apparait sur le voltamogramme. Sur la figure 143 nous rapportons l'évolution de la variation de la densité de courant de réduction en fonction de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Nous constatons que les densités de courant de réduction croissent avec la concentration du peroxyde d'hydrogène (Figs.143 et 144).





**Figure 143:** Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés sur CPE, dans une solution 0.1M NaCl contenant le peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations.



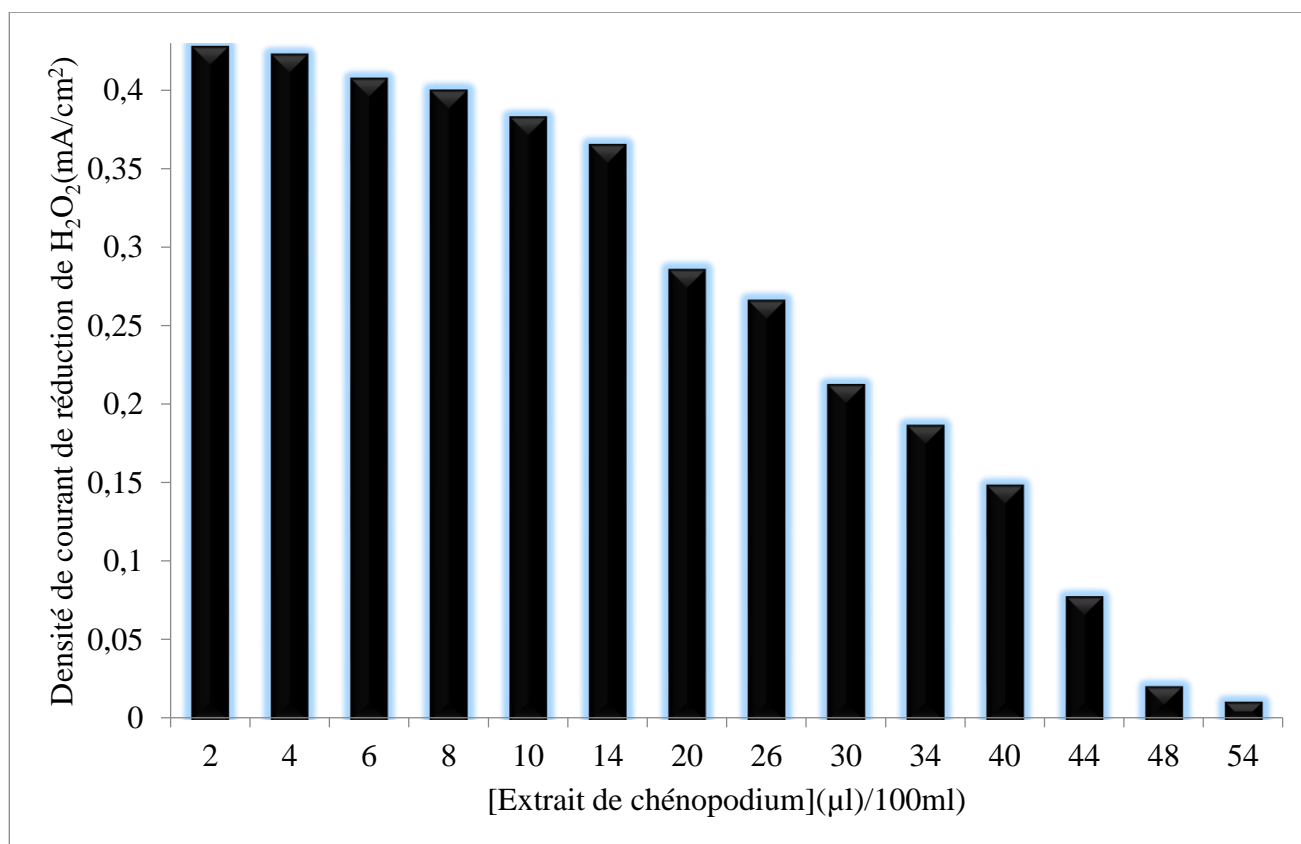
**Figure 144:** Courbe de calibration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur CPE dans une solution 0.1M NaCl.

### III.2.3. Inhibition de la réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par l'extrait des feuilles de chénopodium

Dans le but d'inhiber l'effet nocif de peroxyde d'hydrogène, nous avons ajouté des concentrations bien déterminées de l'extrait des feuilles de chénopodium, dans la cellule de mesure contenant le peroxyde d'hydrogène afin d'analyser sa réduction par l'électrode CPE.

La figure 145 montre l'évolution du courant de réduction du peroxyde d'hydrogène, dont la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est de 300 µl/100ml, avec la concentration de l'extrait des feuilles de chénopodium. Nous constatons que, les densités de courant de réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> baissent considérablement lorsque la concentration de l'extrait des feuilles de chénopodium croît, ce qui revient à dire que l'extrait de chénopodium inhibe la réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Nous constatons que pour inhiber totalement 300 µl/100ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nous avons besoin de 54 µl/100ml de l'extrait des feuilles de chénopodium.



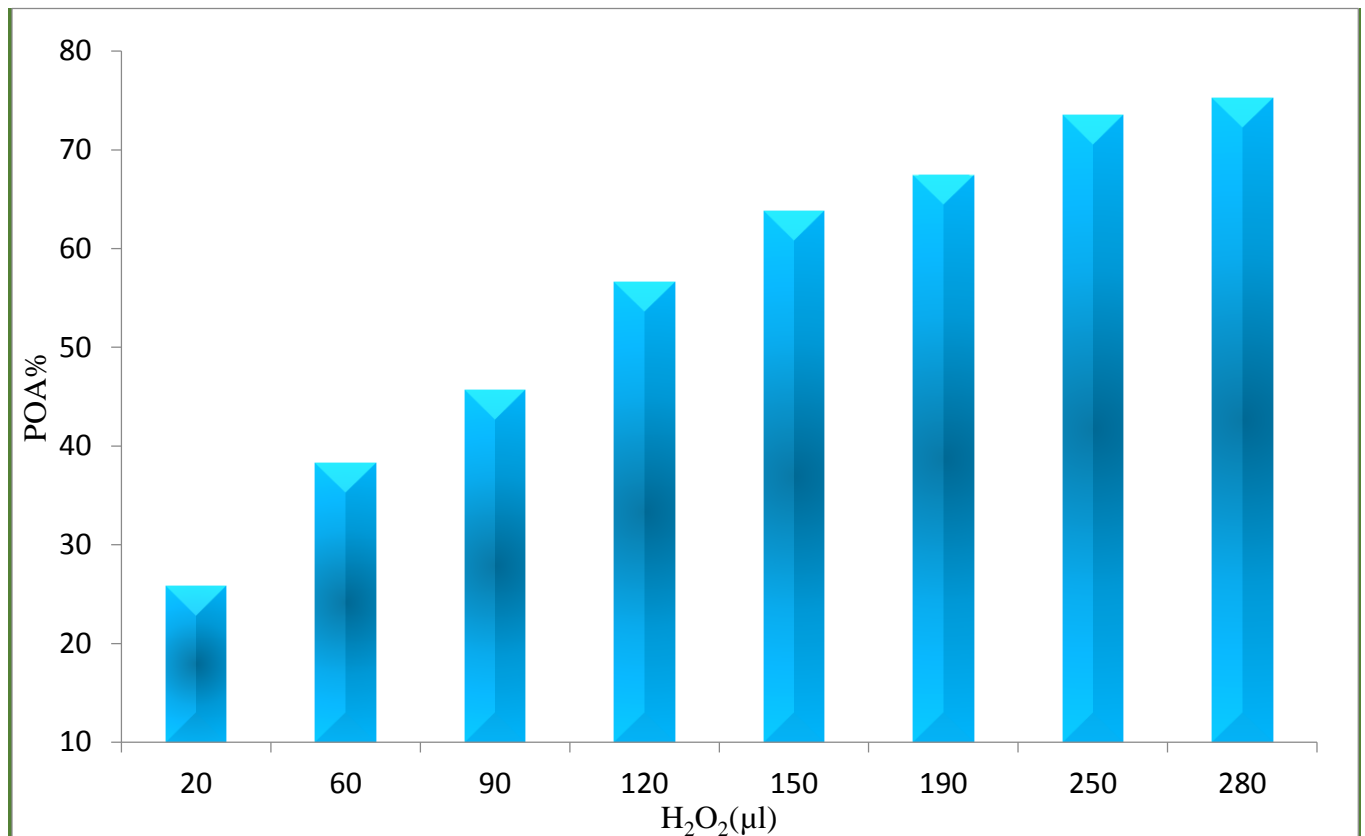
**Figure 145:** Evolution de la densité de courant de réduction de 300 µL/100ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec la concentration de l'extrait de chénopodium.

Le pouvoir anti oxydant des aliments (PAO) est déterminé à partir de l'expression :

$$\text{PAO}(\%) = \frac{i_{p,H_2O_2} - i_{(p,H_2O_2+\text{denrée alimentaire})}}{i_{p,H_2O_2}} \times 100$$

Avec  $i_{p,H_2O_2}$  est la densité de courant de réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et  $i_{(p,H_2O_2+\text{denrée alimentaire})}$  est la densité de réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence de l'échantillon étudié.

En fixant la concentration de l'extrait de chénopodium (35µl), nous constatons que le PAO croit avec l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ce qui suggère que la capacité antioxydante de l'extrait de chénopodium augment en présence du peroxyde d'hydrogène (fig.146).



**Figure 146:** Evolution du PAO du chénopodium avec la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Conclusion

L'électrode CPE a prouvé une efficacité remarquable vis-à-vis de la réduction du peroxyde d'hydrogène. La capacité oxydante de l'extrait de chénopodium étudiées, dissout dans la solution tampon de 0,1M de NaCl, a été entreprit sur l'électrode CPE.

L'étude menée pour déterminer le pouvoir antioxydant de chénopodium est basée sur l'inhibition de l'effet électrochimique de l'eau oxygénée, l'extrait des feuilles de chénopodium montré une efficacité considérable d'inhibition du pic de réduction de l'eau oxygénée, ainsi une grande capacité de chélation de mercure a l'état de trace.

- [1] J. Bellekhdar La pharmacopée marocaine traditionnelle, médecine arabe ancienne et savoirs populaires, Ibiss press. ISBN : 2-910728-03-X, (1997) pp.358-359.
- [2] E. Okuyama, K. Umeyama, Y. Saito, M. Yamazaki, M. Satake Chem. Pharm., Bull. 41(1993), 1309-1311.
- [3] A. Gadano, A.Guni, M.A. Carballo, Journal of Ethnopharmacology. 103 (2006), 246-251.
- [4] M.P. De Santayana, E. Blanco, R. Morales, Journal of Ethnopharmacology. 98 (2005), 1-19.
- [5] R. Kumar, A.K. Mishra, N.K. Dubey, Y.B. Tripathi, International Journal of Food Microbiology. 115 (2007), 159-164.
- [6] F. França, E.L. Lago, P.D. Marseden, Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical. 29 (1996), 229- 232.
- [7] A.Cruz, S.A. Khader, E. Torrado, A. Fraga, J.E. Pearl, J. Pedrosa, A.M. Cooper, A.G Castro., J. Immunol. 177 (2006), 1416-1420.
- [8] F. Kiyuchi, Y. Itano, N. Uchiyama, G. Honda, A. Tsubouchi, J. Nakajima-shimada, T. Aoki, J. Nat. Prod. 65 (2002), 500-512.
- [9] M. Hmamouchi, M. Lahlou, A. Agoumi, Fitoterapia. 71 (2000), 308-314.
- [10] D. McDonald, K. Vancrey, P. Harisson, P.K. Angachari, J. Rosenfield, C. Warren, G.Sorger, Journal of Ethnopharmacology. 92 (2004), 215-221.
- [11] Y. Pollack, R. Segal, J. Golenser, Parasitol. Res. 76 (1990), 570-572.
- [12] O.A. Olajide, S.O. Awe, J. M. Makinde, Fitoterapia. 68 (1997), 529-532.
- [13] M. Elhourri, A. Amechrouq, M. El idrissi, A. Boughdad, ScienceLib Editions Mersenne. 6 (2014), N°140118 ISSN 2111-4706.
- [14] M. El idrissi, M. Elhourri, A. Amechrouq, A. Boughdad, J. Mater. Environ. Sci. 5 (2014), 989-994.
- [15] M. El Idrissi, M. Elhourri, A. Amechrouq, A. Lemrhari, World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences. 5 (2016), 28-40.
- [16] I. Christe, S. Leeds, M. Baker, F. Keedy, VadgamaP (1993). Anal ChimActa 272:145-150.
- [17] P. Franchomme, R. Jollois, D. Penoel, L'aromathérapie exactement. Bayeux : Roger Jollois, 2001. – 490p
- [18] M. Faucon, Traité d'aromathérapie scientifique et médicale. – 2e ed. Paris : Sang de la Terre, 2015. – 879p.
- [19] D. Baudoux, Aromathérapie scientifique médicale Niveau 1, Collège international d'aromathérapie, 2016 – 230p.
- [20] J.C. Miller, J.N. Miller, Analyst, 113 (1988) 1351–1356.
- [21] G. Bartosz (2003). Total antioxydant capacity. Dans Spiegl H, Adances in clical chemistry(Vol.37). San Diego : Elsenier Science.
- [22] R. Kohen, M. Oron, A. Zelkowicz, E. Kanevsky, S. Farfour et U. Wormser (2004). Low molecular weight antioxidants released from the skin's epidermal layers: an age dependent phenomenon in the rat. Exp. Gerontol., 39,67-72.
- [23] R. Kohen, E. Vellaichamy, J. Hrbac, I. Gati et O. Tirosh (2000). Quantification of the overall reactive oxygen species scavenging capacity of biological fluids and tissues. Free Radical Biol. Med., 28,871-879.

[24] R. Kohen (1999). Total antioxydants : their role in aging and in oxidative stress- New approaches for their evaluation. Biomed. Pharmacother., 53, 181-192.

[25] L. HEDHILI : maitre-assistant à l'institut préparatoire aux etudes d'ingénieurs de Nabal.Tunisie.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

La contamination de l'environnement et l'exposition humaine à de forts taux de métaux lourds ont considérablement augmenté ces 50 dernières années en raison de leur utilisation croissante dans les processus technologiques et les produits industriels. Il est donc essentiel de connaître leur évolution lorsqu'ils subissent les contraintes du milieu et également de mettre au point des méthodes de détection efficace et compétitives d'un point de vue économique.

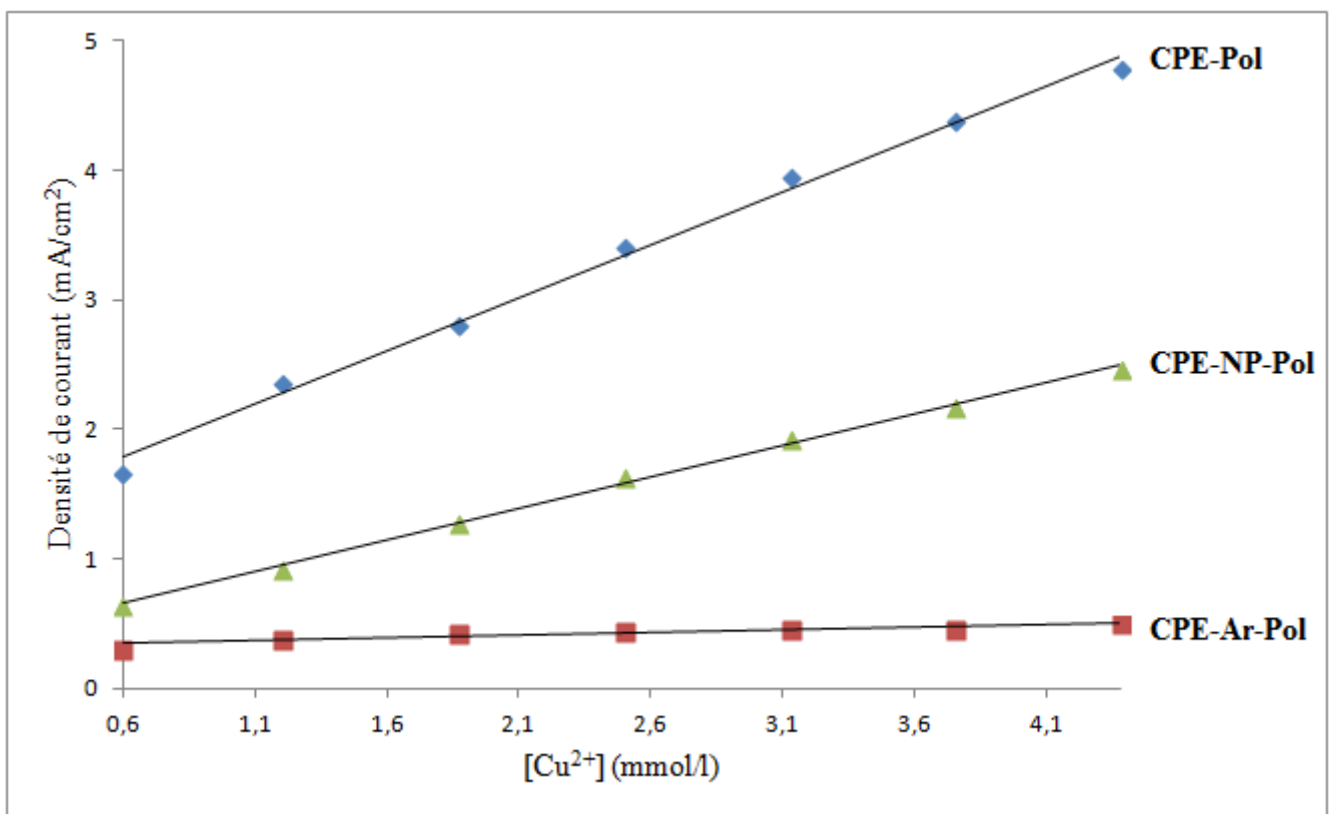
De nos jours les recherches sont fortement menées pour la détermination des méthodes de détection des métaux lourds voire leur élimination.

Il s'agit des électrodes à pâte de carbone normale et modifiées par argile/ et ou phosphates recouvertes par un polymère de caprolactame, pour protéger la surface de la dissolution, mais aussi pour examiner l'activité du polymère organique. L'activité électrochimique intrinsèque des électrodes, ainsi que l'effet de la cinétique de l'incorporation des composites ont été évalués par voltamétries cyclique, à ondes carrée, résistance de polarisation, la structure et la morphologie des surfaces ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB).

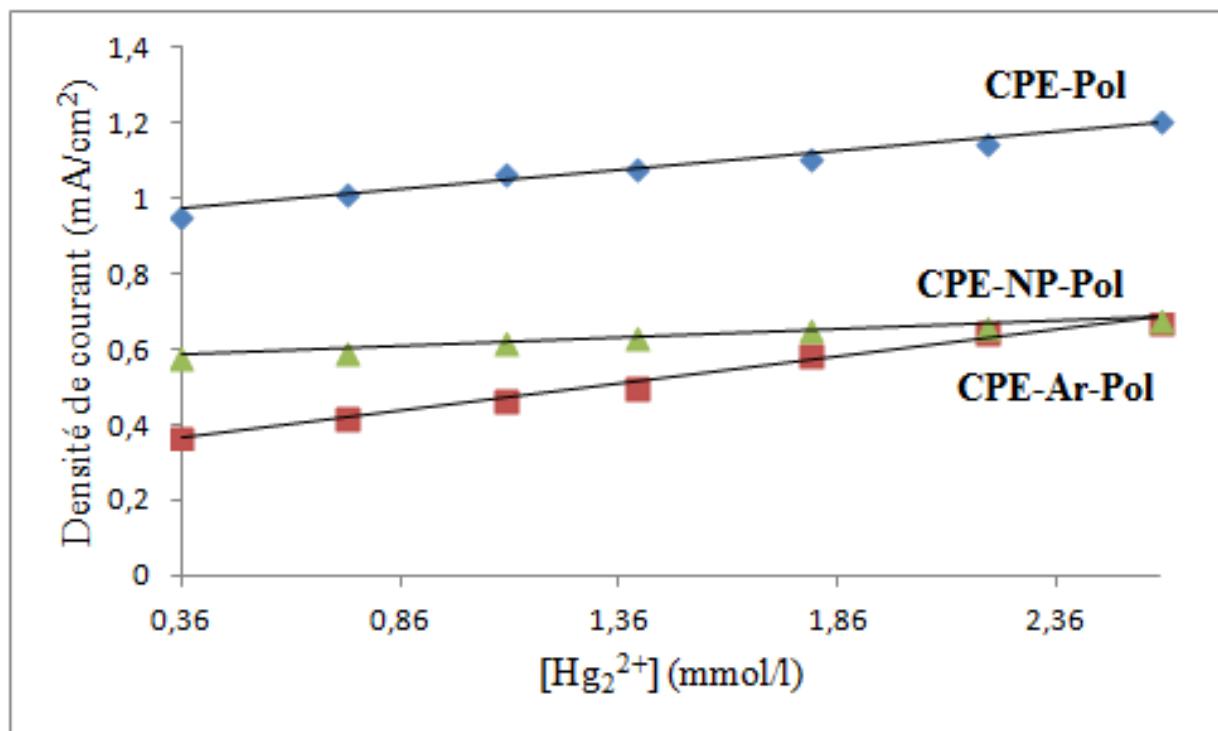
En conclusion, nous avons pu mettre à profit le pouvoir adsorbant des métaux lourds étudiés par nos électrodes modifiées, qui ont prouvé une grande performance pour la détection du cuivre, du mercure, et du plomb, contenues dans des milieux aqueux synthétiques.

Les conditions expérimentales optimisées ont été décrites par la variation de temps de préconcentration, la vitesse de balayage et le pH de la solution de préconcentration. L'intensité du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé augmente avec la durée d'accumulation jusqu'à atteindre une limite à partir de laquelle le profil du pic change. Il devient plus large et l'intensité de son maximum reste constante. De même, pour un temps de préconcentration, inférieur à celui nécessaire pour atteindre l'équilibre, l'augmentation de la concentration de la solution analysée a été suivie d'un accroissement du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé.

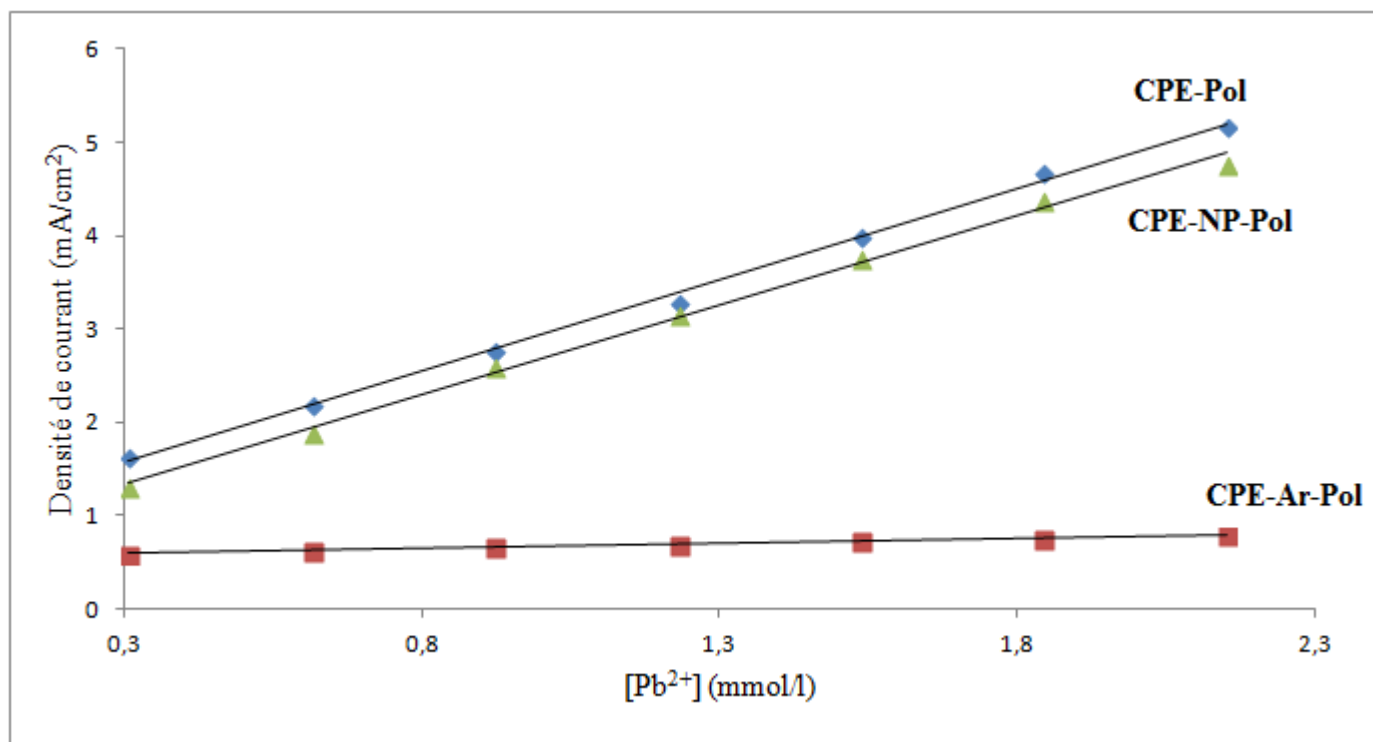
Nous avons pu constater qu'avec l'électrode à pâte de carbone graphite revêtue par le polymère, la hauteur des pics obtenus pour l'analyse électrochimique du plomb, cuivre et mercure est plus importante que sur l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par le phosphate naturel/ et ou l'argile, dans les mêmes conditions (Figure 147, 148, 149) , par conséquent ce capteur (CPE-Pol) est plus efficace pour étudier ces métaux lourds suivie par l'électrode CPE-NP-pol et finalement CPE-Ar-Pol.



**Figure 147:** Influence de la concentration de cuivre sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par SQW sur CPE-pol, CPE-Ar-pol et CPE-NP-pol.



**Figure 148:** Influence de la concentration de mercure sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par SQW sur CPE-pol, CPE-Ar-pol et CPE-NP-pol.



**Figure 149:** Influence de la concentration de plomb sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par SQW sur CPE-pol, CPE-Ar-pol et CPE-NP-pol.

La méthode proposée pour la détection de ces polluants est caractérisée par la simplicité. Les modificateurs ne sont pas solubles dans l'eau, non toxique et non polluante. Le carbone et les particules du modificateur forment une pâte homogène.

Dans un autre sens, nous avons entrepris une étude dans le 5<sup>ème</sup> chapitre consacré à la préparation d'une nouvelle électrode à pâte de carbone graphite, destinée pour la chélation du mercure par l'extrait des feuilles du chénopodium, le comportement électrochimique du mercure a été évalué par les méthodes électrochimiques.

La méthode proposée pour la chélation de ce métal est caractérisée par la simplicité d'invention. Les résultats obtenus montrent que la méthode proposée (SQW) rapide et meilleure que les méthodes conventionnelles.

Au cours de ce travail, nous pouvons dire que les méthodes de dosage sont fiables, efficaces et répétables. Par ailleurs, cela ne nous empêchera pas d'améliorer les méthodes utilisées. Il nous semble indispensable de mettre en place des systèmes fiables, efficaces et peu coûteux.