



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE



Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal

Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques

Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Santé

THESE

Présentée

Pour l'obtention du

Doctorat National

Par

Hind SAADANE

Discipline : Chimie Physique

Spécialité : Chimie Analytique et Electrochimie

Développement d'un dispositif électrochimique pour la reconnaissance moléculaire spécifique en diagnostic clinique et la détermination bioanalytique du pouvoir antioxydant et étude de la corrosion des alliages Co-Cr, Ti et Ti-Ni en milieu fluoré.

Soutenue le 08/01/2022 à 10h00 devant la commission d'examen:

Pr. Hassan OULFAJRITE	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc	Président
Pr. Mohamed BERKANI	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc	Rapporteur
Pr. Abdessamad TOUNSI	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.P. Béni-Mellal, Maroc	Examineur
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

« N'essayez pas de devenir un Homme qui a du succès mais qui a de la valeur »

Albert Einstein.

Je dédie cette thèse:

A mes chers parents, A ma sœur, A mes frères, A ma famille, A mes amis, A tous ceux qui m'aiment.

Témoignage d'affection...

Hind SAADANE

Remerciements

Voici donc enfin venu le temps de remerciements...

C'est avec un grand plaisir de rédiger ces lignes pour remercier très chaleureusement toutes les personnes ayant participé, de près ou de loin, à cette fabuleuse expérience. ☺

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 (Maroc).

Je tiens à remercier, tout d'abord mon Directeur de thèse, le Professeur Abdelilah CHTAINI qui a dirigé ce travail. Je lui exprime ma gratitude pour l'encadrement qu'il m'a réservé, pour ses conseils constructifs, ses encouragements continuels. Merci pour son soutien, sa gentillesse, sa disponibilité et pour l'attention avec laquelle il a suivi la préparation de ce travail. Son enthousiasme m'a montré que le monde de la recherche pouvait être un univers passionnant... Je souhaite qu'il reçoive à travers ces lignes toutes les marques de ma reconnaissance. Mille Mercis.

J'exprime toute ma gratitude au Professeur Salah eddine EL QOUATLI qui a co-encadré ce travail. Il a toujours été disponible, à l'écoute de mes nombreuses questions, et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils et ses encouragements sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail. Cette thèse lui doit beaucoup. Pour tout cela Merci.

Je ne peux manquer de remercier toute l'équipe dirigeante de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal en l'occurrence le Professeur et Doyen Said MELLIANI.

Je présente mes vifs remerciements et mon profond respect à tous les membres du jury :
le Professeur Abdessamad TOUNSI pour m'avoir fait l'honneur d'étudier méticuleusement cette thèse. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour sa disponibilité.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Mohamed BERKANI et au pour avoir mobilisé son temps et ses compétences pour examiner ce travail.

J'exprime ma vive reconnaissance au Professeur Hassan OULFAJERITE, pour avoir accepté de présider le jury.

Je remercie vivement tous les enseignants de la Faculté des Sciences et Techniques, en particulier la Professeure Rachida NAJIH et le Professeur Abderrafia HAFID pour tous leurs précieux conseils et pour leurs expériences qu'ils ont daignés partager avec moi.

J'exprime ma gratitude à toute l'équipe d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques au sein de laquelle j'ai effectué tous mes travaux.

Je suis extrêmement reconnaissante à mes amis (es) qui m'ont soutenue et encouragée à tout moment, Merci pour leur esprit d'amitié.

Enfin je tiens à remercier ma famille pour son soutien tout au long de mes années d'étudiante, cette réussite lui appartient également, un grand Merci pour son encouragement et son amour.

Résumé

L'essor des capteurs électrochimiques n'est plus à démontrer. Véritables outils d'analyse, ces dispositifs tendent à se miniaturiser afin de répondre aux spécifications actuelles: faibles volumes, temps d'analyse réduit, portabilité, et profitent des potentialités des électrodes à pâte modifiées: sensibilité accrue, capacité de mesure dans des milieux différents. Ce travail de thèse consiste à élaborer des dispositifs électrochimiques génériques et reproductibles à trois électrodes et de caractériser l'ensemble des matériaux utilisés par voltamétries cyclique, à onde carrée et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les structures ainsi obtenues ont été utilisées, dans la première étude, pour inhiber la réaction de réduction du peroxyde d'hydrogène: Radical libre responsable du stress oxydant dans l'organisme humain. Dans la deuxième étude, elles ont été utilisées pour chélater les métaux lourds connus par leur toxicité même à de faibles concentrations.

Dans une autre partie de ce travail, on s'est intéressé à l'étude de l'influence des ions fluorures contenus dans quelques pâtes de dentifrice sur la résistance à la corrosion des alliages dentaires Co-Cr, Ti et Ti-Ni par rapport à la salive artificielle Fusayama-Meyer.

Cette étude a été réalisée au moyen des voltamétries : cyclique, linéaire et à onde carrée et par spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'ensemble des résultats obtenus sont très encourageants et montrent que les capteurs élaborés sont efficaces et peuvent être utilisés ultérieurement dans d'autres applications, ainsi l'étude du comportement des alliages à la corrosion due aux ions fluorures a ouvert des perspectives très importantes.

Mots clés: Stress oxydant - Capteurs électrochimiques - Métaux lourds - Corrosion - Alliages métalliques - Salive artificielle - Dentifrices.

Abstract

The rise of electrochemical sensors is well established. Real analysis tools, these devices tend to be miniaturized in order to meet current specifications: small volumes, reduced analysis time, portability, and take advantage of the potential of modified paste electrodes: increased sensitivity, measurement capacity in different media. This thesis work consists in developing generic and reproducible electrochemical devices with three electrodes and in characterizing all the materials used by cyclic voltammetry, square wave and electrochemical impedance spectroscopy. The structures thus obtained were used, in the first study, to inhibit the reduction reaction of hydrogen peroxide: Free radical responsible for oxidative stress in the human body. In the second study, they were used to chelate heavy metals known to be toxic even at low concentrations.

In another part of this work, we were interested in the study of the influence of the fluoride ions contained in some toothpaste on the corrosion resistance of dental alloys Co-Cr, Ti and Ti-Ni in relation to with Fusayama-Meyer artificial saliva.

This study was performed using voltammetry: cyclic, linear and square wave and by electrochemical impedance spectroscopy.

All the results obtained are very encouraging and show that the sensors developed are efficient and can be used later in other applications, thus the study of the behavior of alloys to corrosion due to fluoride ions has opened up very important perspectives.

Keywords: Oxidative stress - Electrochemical Sensors - Heavy Metals - Corrosion – Metal alloy - Artificial saliva - Toothpastes.

Table des matières

Résumé.....	6
Abstract.....	7
Liste des figures.....	15
Liste des tableaux.....	21
Liste des Abréviations.....	22
Introduction générale.....	23
Chapitre I: Synthèse bibliographique.....	27
A. Radicaux libres et stress oxydant.....	28
I. Radicaux libres.....	28
1. Définition et origine.....	28
II. Espèces réactives de l'oxygène.....	29
III. Sources des espèces réactives de l'oxygène.....	29
1. Apport endogène.....	29
2. Apport exogène.....	30
IV. Rôle physiologique des espèces réactives de l'oxygène.....	31
V. Autres molécules favorisant le stress oxydant.....	32
VI. Implication du stress oxydant dans de nombreuses pathologies.....	33
1. Ischémie-reperfusion.....	33
2. Maladies neurodégénératives.....	34
3. Cancer.....	34
4. Age.....	34
5. Diabète.....	34
6. Athérosclérose.....	34
VII. Systèmes de défense : antioxydants.....	35
1. Définition.....	35
2. Classification.....	35
2.1. Antioxydants enzymatiques.....	35
2.1.1. Superoxyde dismutase.....	35
2.1.2. Catalase.....	35
2.1.3. Glutathion peroxydase.....	36
2.2. Antioxydants non enzymatiques.....	36

2.2.1. Oligoéléments	36
2.2.2. Glutathion	36
2.2.3. Vitamine E et vitamine C.....	36
2.2.4. Vitamine A (famille des caroténoïdes)	37
2.2.5. Polyphénols et flavonoïdes	37
VIII. Ail.....	37
1.Historique.....	37
2. Composition chimique de l’ail.....	38
2.1. Principaux composés actifs	38
2.1.1. Glucides	38
2.1.2. Lipides	39
2.1.3. Composés soufrés	39
2.1.4. Composés azotés.....	39
2.1.5. Enzymes	39
2.1.6. Minéraux et oligo-éléments	39
2.1.7. Vitamines.....	39
2.1.8. Quelques traces de pigments.....	39
2.1.9. Autres composés divers.....	39
B. Généralités sur les polluants métalliques	40
I. Généralités sur les métaux	40
II. Métaux dans l’environnement	40
1.Origine	40
2.Toxicité	42
III. Présentation des métaux lourds analysés	42
1. Fer II (Fe)	42
1.2. Utilisation du fer par l’Homme et dans les cycles biologiques	43
2. Cuivre Cu.....	43
2.1. Généralités et sources	43
2.2. Utilisation du cuivre par l’Homme dans les cycles biologiques et toxicité.....	44
2.3. Effets sur la santé.....	45
IV. Généralités sur l’organométalliques.....	45
1. Complexes	45
V. Principe de la reconnaissance électrochimique	46
C. Biomatériaux et dégradation.....	48
I. Biomatériaux prothétiques dentaires.....	48
II. Biocompatibilité	49

III. Alliages dentaires.....	50
1. Historique	50
2. Composition et microstructure.....	50
2.1. Alliages Cobalt –Chrome (Co-Cr).....	51
2.2. Alliages Titane-Nikel (Ti-Ni)	51
2.3. Alliages de Titane (Ti)	51
3. Propriétés mécaniques	51
IV. Corrosion	52
1. Définition.....	52
2. Types de corrosion des alliages	52
V. Salives	54
1. Salive naturelle.....	54
1.1. Composants de la salive	55
1.1.1. Éléments inorganiques.....	55
1.1.2. Éléments organiques.....	55
1.2. Propriétés physico-chimiques de la salive	55
1.2.1. Température	55
1.2.2. pH.....	55
1.2.3. Pouvoir tampon.....	55
1.3. Facteurs de variation du débit salivaire.....	56
2. Salive artificielle	56
2.1. Solution de Ringer	56
2.2. Solution de Fusayama	56
2.3. Salive AFNOR.....	57
D. Mode de détection et de conversion des substances chimiques par voie électrochimique	57
I. Généralités sur les électrodes modifiées.....	57
II. Procédures de modification des électrodes	59
1. Modification de la surface des électrodes solides	59
1.1. Modification covalente	59
1.2. Modification par adsorption.....	59
1.2.1. Adsorption physique.....	60
1.2.2. Adsorption Chimique	60
1.3. Modification par film polymérique ou modification multicouches	61
2. Modification directe : les électrodes à pâte de carbone.....	62
2.1. Electrodes à pâte de carbone à liant non conducteur	62
2.2. Electrode à pâte de carbone à liant conducteur	62

3. Electrodes métalliques	63
3.1. Electrodes à base des métaux purs	63
3.2. Electrodes à base de métaux supportés ou additionnés	63
4. Les électrodes non métalliques	64
Conclusion	64
Références bibliographiques.....	66
Chapitre II : Techniques expérimentales	73
I. Généralités.....	74
1. Electrochimie.....	74
2. Grandeurs caractéristiques.....	75
2.1. Potentiel	75
2.2. Charge.....	76
2.3. Courant	76
2.4. Solution.....	76
II. Biocapteurs électrochimiques	77
III. Principe d'une cellule à trois électrodes	77
IV. Facteurs influençant les réactions électrochimiques	78
1. Généralités et paramètres mis en jeu.....	78
1.1. Transport de matière	78
1.2. Transfert d'électron(s) à la surface de l'électrode (Transfert de charge)	78
1.3. Réactions chimiques précédant ou suivant le transfert d'électron(s).....	79
2. Transport de matière	79
3. Flux de diffusion	80
V. Méthodes électrochimiques utilisées	81
1. Voltamétrie	81
1.1. Composants et principes des techniques voltamétriques	81
1.2. Analyses voltamétriques.....	82
1.2.1. Voltamétrie linéaire	83
1.2.2. Voltamétrie cyclique.....	83
1.2.3. Voltamétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry).....	86
2. Spectroscopie d'impédance électrochimique : EIS	86
2.1. Diagramme de Nyquist et circuit équivalent	89
VI. Diffraction des rayons X (DRX)	90
VII. Spectrométrie infrarouge	91
VIII. Microscopie électronique à balayage	92
IX. Surface spécifique d'échange (méthode BET)	93

Références bibliographiques.....	95
Chapitre III : Electrodes à base d'ail pour l'inhibition des effets des radicaux libres.....	97
Introduction.....	98
I. Objectifs de la modification des électrodes.....	98
II. Ail.....	99
1. Poudre d'ail.....	99
2. Ail et stress oxydatif.....	99
3. Composants actifs dérivés de l'ail.....	100
3.1. Alliine.....	100
3.2. Allicine.....	100
3.3. Saponosides.....	100
3.4. Ajoènes.....	101
III. Partie expérimentale.....	101
1. Instrumentation.....	101
2. Préparation de la poudre d'ail.....	101
3. Préparation de l'électrode modifiée CPE-Ail.....	102
4. Préparation de l'électrolyte.....	102
IV. Résultats et discussion.....	102
1. Caractérisation de l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'ail (CPE-Ail).....	102
1.1. Caractérisation électrochimique.....	102
1.2. Effet de la composition en ail.....	103
2. Détermination du pouvoir antioxydant de l'ail.....	105
2.1. Propriétés physiques et chimiques du peroxyde d'hydrogène.....	105
2.1.1. Structure.....	105
2.1.2. Utilisations.....	106
2.1.3. Formation du radical peroxyde : H ₂ O ₂	106
2.1.4. Propriétés physiques.....	106
2.1.5. Propriétés chimiques.....	107
2.2. Expérimentation avec H ₂ O ₂	108
2.2.1. Courbe d'étalonnage de H ₂ O ₂	108
2.2.2. Effet du pH.....	109
2.2.3. Inhibition de la réduction de H ₂ O ₂ par l'ail.....	110
Conclusion.....	114
Références bibliographiques.....	115
Chapitre IV : Capteurs électrochimiques pour la détection des traces de fer et de cuivre.....	118

Introduction.....	119
I. Partie expérimentale	120
1. Appareillage	120
2. Réactifs	120
3. Caractérisation du phosphate naturel.....	120
4. Préparation des électrodes	122
5. Synthèse de la molécule 2-chloroquinoline-3-carbaldehyde	123
5.1. Mode opératoire général.....	123
II. Caractérisation des électrodes	123
1. Caractérisation de l'électrode mère	123
2. Effet du pourcentage massique de la molécule 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde sur le comportement.....	126
III. Chélation des ions Fe^{2+}	128
1. Procédure	128
2. Influence de la concentration en ions Fe^{2+}	129
3. Influence de la vitesse de balayage	130
4. Courbe de calibration du fer	131
5. Surfaces des électrodes vues au microscope optique	132
IV. Chélation des ions Cu^{2+}	133
1. Procédure	133
2. Effet de la concentration en ions Cu^{2+}	133
3. Influence de la vitesse de balayage	134
4. Courbe de calibration du cuivre.....	135
5. Surfaces des électrodes vues au microscope optique	136
Conclusion	137
Références bibliographiques.....	138
Chapitre V :Etude de l'influence des dentifrices fluorés sur l'état de surface des alliages de prothèses dentaires	
Introduction.....	140
I. Rappel sur le fluor	140
1. Intérêt du fluor en odontologie	140
II. Partie expérimentale.....	141
1. Appareillage	141
2. Préparation des électrodes	141
3. Préparation de l'électrolyte	141
III. Résultats et discussion.....	142
1. Effet de NaF	142

1.1. Alliage Co-Cr	142
1.2. Alliage Titane.....	146
1.3. Alliage Ti-Ni	149
2. Effet des dentifrices	152
2.1. Alliage Co-Cr	152
2.2. Alliage Ti.....	154
2.3. Alliage Ti-Ni	156
Conclusion	157
Références bibliographiques.....	158
Conclusion générale et perspectives	159

Liste des figures

Figure I.1: Stress oxydatif d'une cellule saine causée par une attaque de radicaux libres.	28
Figure I.2: Sites de production de ROS au niveau de la chaîne respiratoire.....	30
Figure I.3: Formation et action des principales RONS	32
Figure I.4: Ischémie reperfusion : principales conséquences cellulaires et cliniques en transplantation rénale.	33
Figure I.5: Formules développées de la vitamine C (à gauche) et la vitamine E (à droite).....	37
Figure I.6: Formules de β -carotène (à gauche) et de la vitamine A (à droite)	37
Figure I.7 : Spéciation des ions métalliques dans le milieu naturel.....	41
Figure I.8: Processus de reconnaissance électrochimique par un récepteur constitué par l'assemblage d'un site de complexation et d'un site électroactif.....	46
Figure I.9: Mécanismes de transfert de l'information entre le site de reconnaissance et le centre électroactif d'un récepteur rédox-actif.....	47
Figure I.10: Différents types de corrosion	54
Figure II.1: Schéma des variables affectant le taux de réaction chimique à la surface de l'électrode	75
Figure II.2: Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes	77
Figure II.3: Réactions ayant lieu à la surface de l'électrode	79
Figure II.4: Profil de concentration pour différents temps d'expérience, avec la représentation de l'état transitoire.	80
Figure II.5 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.	82
Figure II.6: Fonction imposée.	83
Figure II.7: Voltamogramme cyclique d'un couple redox diffusant en solution.	84
Figure II.8: SWV : (a) Profil des rampes de potentiel et (b) Profile du voltamogramme obtenu ($I=f(E)$)	86
Figure II.9: Principe de l'application d'une perturbation en potentiel pour la spectroscopie d'impédance électrochimique.	87
Figure II.10: Représentation de l'impédance électrochimique dans le plan complexe (A) de Bode et (B) de Nyquist pour un système faradique.	88
Figure II.11: (a) Représentation schématique de l'interface électrode/électrolyte au cours des mesures par SIE (b) diagramme de Nyquist et (c) Circuit équivalent de Randels	90
Figure II.12: Principe de la loi de Bragg.....	91

Figure II.13: Schéma du principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.	92
Figure II.14: Schéma du principe d'un microscope électronique à balayage.....	93
Figure II.15: Schéma du principe de la méthode BET.....	94
Figure III.1: Réduction du stress oxydant et de l'hypertension par les divers composants de l'ail	99
Figure III.2: Structure de l'alliine.	100
Figure III.3: Structure de l'allicine	100
Figure III.4: Structure du E-ajoène (à gauche), du Z-ajoène (à droite).....	101
Figure III.5: Protocole de préparation de l'électrode à pâte de carbone modifiée.....	102
Figure III.6: Voltammogrammes cycliques enregistrés en milieu NaCl à 0,1 mol/l à 100 $mV.s^{-1}$ sur CPE et sur CPE-Ail.....	103
Figure III.7: Voltammogrammes cyclique enregistrés sur CPE-Ail en milieu NaCl à 0,1 mol/l à 100 $mV.s^{-1}$	104
Effet du pourcentage massique d'ail dans la pâte de Carbone Graphite.	104
Figure III.8: Voltammogrammes à onde carrée enregistrés sur CPE-ail en milieu NaCl à 0,1 mol/l à 100 $mV.s^{-1}$. Effet du pourcentage massique d'ail dans la pâte de Carbone Graphite.	104
Figure III.9: Effet de la teneur en ail dans la pâte de Carbone Graphite sur la densité de courant du pic d'oxydation	105
Figure III.10: Voltammogrammes cycliques enregistrés pour CPE-ail dans une solution de NaCl à 0,1M contenant H_2O_2 à différentes concentrations.....	108
Figure III.11: Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur le pic de sa réduction sur CPE à pH neutre.....	109
Figure III.12: Effet du pH sur les densités de courant de réduction de H_2O_2 à différentes valeurs de sa concentration.....	110
Figure III.13: Voltammogrammes cycliques enregistrés respectivement sur a-CPE et b- CPE-30% Ail dans une solution NaCl à 0,1M contenant 120 μ l H_2O_2	110
Figure III.14: Voltammogrammes à ondes carrées enregistrés respectivement pour a-CPE et b- CPE-30% Ail dans une solution NaCl à 0,1M contenant 120 μ l de H_2O_2	111
Figure III.15: Diagrammes de Nyquist enregistrés respectivement pour CPE (courbe a) et CPE-Ail (courbe b) dans une solution de NaCl à 0,1M contenant 120 μ l de H_2O_2	112
Figure III.16: Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur l'intensité du pic de réduction, respectivement, par : a- CPE-Ail et b- CPE dans NaCl 0,1M.....	113

Figure III.17: Evolution de l'AOC de l'ail en fonction de la concentration de H ₂ O ₂	114
Figure IV.1: Micrographie en surface du phosphate naturel et sa composition chimique déterminée par EDX.....	121
Figure IV.2: Spectre de diffraction des rayons X du phosphate naturel après traitement à 900°C.....	121
Figure IV.3: Spectre d'adsorption infrarouge de phosphate naturel traité à 900°C.....	122
Figure IV.4: Structure de la molécule 2-chloroquinoline-3-carbaldehyde utilisée pour la modification de la CPE-PN.....	122
Figure IV.5: Schéma réactionnel de la synthèse de la molécule 2-chloroquinoline-3-carbaldehyde.....	123
Figure IV.6: Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s, en milieu Na ₂ SO ₄ 0.1M à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur (a) CPE-PN ; sur (b) CPE-PN-molécule.	124
Figure IV.7: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés sur les électrodes, (a) CPE-PN et (b) CPE-PN-molécule en milieu Na ₂ SO ₄ (0,1M)	125
Figure IV.8: Diagrammes d'impédance de Niquist enregistrés sur les électrodes, CPE-PN	125
et pour CPE-PN-molécule en milieu Na ₂ SO ₄ (0,1M)	125
Figure IV.9: Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s, en solution Na ₂ SO ₄ (0,1M) sur l'électrode CPE-PN modifiée par différents % en masse de la molécule 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde.	126
Figure IV.10: Influence du pourcentage massique de la molécule organique 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde sur le comportement de la CPE-PN dans Na ₂ SO ₄ (0,1M).....	127
Figure IV.11: Voltamogrammes à ondes carrées (SWV's) enregistrés dans Na ₂ SO ₄ sur l'électrode CPE-PN modifiée successivement par différents % en masse de la molécule 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde dans Na ₂ SO ₄ (0,1M).	127
Figure IV.12: Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s, après accumulation dans Na ₂ SO ₄ (0,1M) contenant les ions Fe ²⁺ (2,51.10 ⁻³ mol/l) sur les électrodes, (a) CPE-PN et (b) CPE-PN-molécule.	128
Figure IV.13: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés après accumulation dans la solution contenant les ions Fe ²⁺ (2,51.10 ⁻³ mol/l) sur les électrodes, (a) CPE-PN et (b) CPE-PN-Molécule 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde.....	129
Figure IV.14: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur CPE-PN-Molécule à 100 mV/s, après accumulation dans la solution contenant les ions Fe ²⁺ (a) 3,6 .10 ⁻⁴ ; (b) 1,07.10 ⁻³ et (c)2,51.10 ⁻³ mol/l...	129
Figure IV.15: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés sur la CPE-PN-Molécule, après accumulation dans la solution contenant les ions Fe ²⁺ (3,6 .10 ⁻⁴ ; 1,07.10 ⁻³ et 1,79.10 ⁻³ mol/l).	130

Figure IV.16: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur CPE-PN dans Na_2SO_4 (0,1M) contenant les ions Fe^{2+} ($2,10^{-3}$ mol/l) à différentes vitesses de balayage.	130
Figure IV.17: Influence de la vitesse de balayage sur les intensités du pic d'oxydation dans une solution Na_2SO_4 (0,1M) contenant Fe^{2+} ($2,51.10^{-3}$ mol/l).	131
Figure IV.18: Courbe de calibration du fer.....	132
Figure IV.19: Images obtenues par microscopie optique avec grossissement de 4/0,10 (a) CPE-PN, (b) CPE-PN-molécule après accumulation dans la solution contenant Fe^{2+} ($2,51.10^{-3}$ mol/l).....	133
Figure IV.20: Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s sur les électrodes (a) CPE-Molécule et (b) CPE-Molécule-ions Cu^{2+} mis en solution Na_2SO_4 (0,1M) à 100 mV /s.....	133
Figure IV.21: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés sur les électrodes a-CPE-Molécule, b- CPE-Molécule+ ions Cu^{2+} mis en solution ($4,38.10^{-3}$ mol/l).	134
Figure IV.22: Voltammogrammes cycliques, enregistrés, dans une solution Na_2SO_4 (0,1M) contenant Cu^{2+} ($4,38.10^{-3}$ mol/l) à différentes vitesses de balayage sur CPE-PN-Molécule.	134
Figure IV.23: Influence de la vitesse de balayage sur les intensités du pic d'oxydation dans une solution Na_2SO_4 (0,1M) contenant Cu^{2+} ($4,38.10^{-3}$ mol/l).....	135
Figure IV.24: Courbe de calibration du cuivre.	136
Figure IV.25: Images obtenues par microscopie optique avec grossissement de 4/0,10 (a) CPE-PN et (b) CPE-PN- Molécule, après accumulation dans la solution contenant Cu^{2+} ($4,38.10^{-3}$ mol/l).	136
Figure IV.26: Procédure de chélation des métaux.....	137
Figure V.1: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour l'alliage Co-Cr à la vitesse de balayage 100mV/s dans un milieu salivaire, (b) sans NaF, (a) contenant 0.6 g de NaF.....	142
Figure V.2: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur l'alliage Co-Cr à la vitesse de balayage 100mV/s dans un milieu salivaire, (a) sans NaF, (b) contenant 0,1g NaF, (c) 0,2g NaF, (d) 0,3g NaF et (e) 0,4g NaF.....	143
Figure V.3: Courbes de polarisations enregistrées sur l'alliage Co-Cr à 100 mV/s en milieu salivaire contenant NaF.....	143
Figure V.4: Evolution de l'intensité du courant de corrosion de l'alliage Co-Cr en fonction de la concentration de NaF (g/100ml).	144
Figure V.5: Courbes des résistances de polarisation enregistrées sur l'alliage Co-Cr en milieu salivaire.....	145
Figure V.6: Evolution de la résistance de l'alliage Co-Cr en fonction de la concentration de NaF.	145
Figure V.7: Diagrammes d'impédance enregistrés pour l'échantillon Co-Cr en milieu salivaire, (a) sans NaF, (b), (c), (d), et (e) contenant respectivement 0,1; 0,3g ; 0,5g et 0,7g de NaF.	146

Figure V.8: Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s pour l'échantillon Ti en milieu salivaire, (a) sans NaF, (b) contenant 0,6g de NaF.....	146
Figure V.9: Courbes de Tafel enregistrées à 100 mV/s pour l'échantillon Ti en milieu salivaire en absence et en présence de différentes concentrations de NaF.....	147
Figure V.10: Evolution de l'intensité de courant de corrosion du Ti grade 2 en fonction de la concentration de NaF(g/100ml).	148
Figure V.11: Potentiel abandon de l'échantillon Titane grade 2 dans un milieu salivaire en absence et en présence de NaF.	148
Figure V.12: Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100mV/s pour l'alliage Ti-Ni à la vitesse de balayage 100mV/s en milieu salivaire, (a) sans NaF, (b) , (c), (d), (e), (f), (g), (h) et (i) contenant respectivement 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 et 0,8g de NaF.	149
Figure V.13: Courbes de Tafel enregistrées en milieu salivaire en absence et en présence de NaF sur l'échantillon Ti-Ni à vitesse de balayage 100mV/s.....	149
Figure V.14: Evolution de l'intensité du courant de corrosion du Ti-Ni en fonction de la concentration de NaF (g/100ml).	150
Figure V.15: Courbes des résistances de polarisation des trois alliages en milieu salivaire contenant 0,1g de NaF: (a) Co-Cr, (b) Ti-Ni et (c) Ti.	151
Figure V.16: Les diagrammes d'impédance enregistrés pour les trois alliages (a) Co-Cr, (b) Ti et (c) Ti-Ni en milieu salivaire contenant 0,1g de NaF.....	151
Figure V.17: Comportement électrochimique des alliages étudiés à la corrosion dans un milieu salivaire contenant 0,1g de NaF.	152
Figure V.18: Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s pour l'alliage Co-Cr en milieu salivaire (a) sans dentifrice, (b), (c), (d) et (e) contenant respectivement 1g du dentifrice 1, dentifrice2, dentifrice3 et dentifrice4.	152
Figure V.19: Courbes de polarisation enregistrées sur l'échantillon Co-Cr en milieu salivaire en absence et en présence des pâtes de dentifrice.....	153
Figure V.20: Effet des quatre échantillons de dentifrice sur le courant de corrosion de l'alliage Co-Cr en milieu salivaire.	153
Figure V.21: Courbes des résistances de polarisation de l'alliage Co-Cr en milieu salivaire, (a) sans dentifrice, (b), (c), (e) et (f) contenant respectivement 1g du dentifrice 1, dentifrice 2, dentifrice 3 et dentifrice 4.	154

Figure V.22: Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s pour l'alliage Ti en milieu salivaire, (a) sans dentifrice, (b), (c), (d) et (e) contenant respectivement 1g du dentifrice1, dentifrice2, dentifrice 3 et dentifrice 4.	154
Figure V.23: Courbes des résistances de polarisation de l'alliage Ti en milieu salivaire, (a) sans dentifrice, (b), (c), (d) et (e) contenant respectivement 1g du dentifrice1, dentifrice 2, dentifrice 3 et dentifrice 4	155
Figure V.24: Variation de la résistance de polarisation de l'alliage Ti en milieu salivaire, (a) sans dentifrice, (b), (c), (d) et (e) contenant respectivement 1g du dentifrice1, dentifrice2, dentifrice3 et dentifrice4.	155
Figure V.25: Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s pour l'alliage Ti-Ni en milieu salivaire, (a) sans dentifrice, (b), (c), (d) et (e) contenant respectivement 1g du dentifrice1, dentifrice2, dentifrice 3 et dentifrice 4.	156
Figure V.26: Diagrammes d'impédance enregistrés pour l'alliage Ti-Ni en milieu salivaire, (a) sans dentifrice, contenant 1g du (b) dentifrice1, (c) dentifrice2, (d) dentifrice 3 et (e) dentifrice 4.	156

Liste des tableaux

Tableau I.1: Liste des principales RONS	31
Tableau I.2: Composition chimique du titane ``commerciallement pur`` selon la norme DIN 17850	51
Tableau I.3: Propriétés mcaniques des alliages étudiés.....	52
Tableau I.4: Composition de la salive Ringer en g/l.....	56
Tableau I.5: Composition de la salive Fusayama en g/l	56
Tableau I.6: Composition de la salive AFNOR en mmol/l	57
Tableau III.1: Descriptif des propriétés physiques du Peroxyde d'Hydrogène.....	107
Tableau IV.1: Composition chimique du phosphate naturel	120
Tableau IV.2: Effet de la vitesse de balayage sur la densité de courant du pic d'oxydation.	131
Tableau IV.3: Electroanalyse du fer	132
Tableau IV.4: Effet de la vitesse de balayage sur la densité de courant du pic d'oxydation.....	135
Tableau IV.5: Electroanalyse du cuivre	136
Tableau V.1: Composition de la salive Fusayama en g/l.....	141
Tableau V.2: Les paramètres électrochimiques de corrosion de l'alliage Co-Cr en milieu salivaire en absence et en présence de NaF.....	144
Tableau V.3: Paramètres électrochimiques de corrosion du Titane grade 2 en milieu salivaire en absence et en présence de NaF.....	147
Tableau V.4: Paramètres électrochimiques de corrosion de l'alliage Ti-Ni en milieu salivaire en absence et en présence de NaF.....	150

Liste des Abréviations

Abréviatiion	Désignation
ROS	Reactive Oxygen Species
RNS	Reactive Nitrogen Species
RONs	Reactive Oxyge and Nitrogen Species
SOD	SuperOxyde Dismutase
XO	Xanthine oxydase
NOX	Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate Oxydase
ATP	Adénosine TriPhosphate
AMP	Adénosine MonoPhosphate
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
GPX	Glutathion Peroxydase
GSH	Glutathion réduit
GSSG	Glutathion oxydé
Ti-Cp	Titane Commercialement Pur
IUPAC	International Union of Pure Applied Chemistry
SEA	Surface EletoActive
ER	Electrode de Référence
ET	Electrode de Travail
CE	Contre Electrode
CDL	Capacité de la Double Couche
AC	Courant Alternatif
VQ	Valeur Quotidienne
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
CV	Voltamétrie Cyclique
SQW	Square Wave Voltametry (Voltamétrie à Onde Carrée)
EIS	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
CPE (EPC)	Electrode à pâte de Carbone
CPE-NP	Electrode à pâte de Carbone-Phosphate Naturel
AOC	Capacité AntiOxydante

Introduction générale

Les avancées technologiques dans des domaines différents tels que la médecine, la pharmacie, l'alimentaire et l'agriculture augmentent la demande de dispositifs pour la traçabilité ou la détection de produits plus ou moins toxiques. De plus, la diversité de ces produits dans l'écosystème qui nous entoure et la découverte de polluants néfastes pour la santé et pour l'environnement, amènent à la conception de capteurs miniaturisés et portables permettant une détection rapide et efficace.

De nos jours, le terme d'antioxydants est de plus en plus usité pour exalter les bienfaits de nombreux produits alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques. Compléments alimentaires yaourts, et crèmes anti-âge pour la peau se targuent ainsi de propriétés antioxydantes censées conférer moult bénéfices au consommateur qui est devenu acteur de sa santé. Pour mieux comprendre ce nouvel attrait commercial pour ces molécules réductrices dont l'efficacité est sujette à caution, il est nécessaire de se tourner vers une étape-clé de la recherche biomédicale et électrochimique.

La course au renforcement de l'efficacité des traitements médicaux antioxydants a pris un tournant décisif dans les années 1960. C'est à cette période qu'a été réellement prise en considération l'hypothèse de D. Harman, publiée dès 1956 dans le *Journal of Gerontology*, qui postulait que la dégradation des constituants cellulaires était due à l'action de radicaux libres et d'espèces oxydantes générées au sein de notre organisme. Cette théorie, liée au désormais célèbre « paradoxe de l'oxygène », a dès lors entraîné un engouement pour le développement de nombreux protocoles, thérapies et régimes alimentaires visant à maintenir l'équilibre métabolique entre oxydants d'une part et molécules antioxydantes nutritionnelles ou endogènes d'autre part. Toute rupture de cet équilibre donne naissance à une détérioration des composants cellulaires à cause d'attaques radicalaires et oxydantes. Ce processus biologique, dénommé « stress oxydant », est aujourd'hui connu comme principal précurseur de nombreuses pathologies telles que les cancers, le diabète, les maladies cardiovasculaires et neurodégénératives et bien d'autres encore. Dans un souci constant d'amélioration de la qualité de vie, il apparaît d'un intérêt majeur d'être en mesure de détecter et doser les espèces oxydantes et antioxydantes présentes dans l'organisme, non seulement pour mieux prévenir les situations de stress oxydant mais également pour comprendre le mécanisme des pathologies qui en découlent. La médecine a donc besoin de méthodes analytiques fiables et simples d'utilisation pour parvenir à répondre à ces enjeux majeurs en termes de santé publique.

A l'heure actuelle, la détection des molécules antioxydantes et des radicaux libres passe par des appareillages souvent onéreux, volumineux et complexes en utilisant des méthodes standards, robustes et sensibles telles que : l'analyse par spectrométrie d'émission atomique, la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS), les méthodes colorimétriques etc. Cependant la plupart de ces

méthodes ne peuvent être utilisées que dans un laboratoire d'analyse. Elles sont coûteuses et nécessitent une main-d'œuvre qualifiée. De plus, des analyses en laboratoire sous-entendent des étapes d'échantillonnage, de stockage et de pré-conditionnement des échantillons à tester pouvant être astreignantes.

Comparativement, l'électrochimie apparaît comme une solution alternative crédible pour proposer des méthodes de mesures bien moins coûteuses alliant simplicité, rapidité, sensibilité et spécificité. Dans le domaine de l'analyse en biologie clinique, les capteurs électrochimiques ont reçu un intérêt grandissant depuis la deuxième moitié du vingtième siècle. Bien que l'adaptation à une échelle industrielle reste limitée à quelques exemples particuliers, tels que les capteurs à glucose ou les sondes lambda, la quête de l'amélioration de leurs performances analytiques, notamment leur sélectivité et leur sensibilité, est toujours d'actualité. Le renforcement des normes de sécurité, la recherche de diagnostics toujours plus précoces, le souci d'une meilleure traçabilité des procédés industriels et l'évolution des mentalités des citoyens exigent des mesures de plus en plus précises et fiables de concentrations de plus en plus faibles, voire à l'état de traces. Pour répondre à cette problématique qui bien souvent tient du défi, l'élaboration de capteurs tire profit d'une large panoplie de fonctionnalisations de surface d'électrodes qui leur confèrent de nouvelles propriétés. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans un projet de longue haleine dédié à l'élaboration de capteurs électrochimiques à antioxydants et d'autres pour la détection des traces de métaux toxiques en milieux environnementaux ou même thérapeutiques pour la suite de cette étude.

Les alliages métalliques représentent une grande partie des matériaux de restauration dentaire, notamment l'or qui est l'un des plus anciens à être utilisé en dentisterie. Ces dispositifs destinés à rester au contact du milieu buccal pour un temps plus ou moins long, doivent donc être biocompatibles et stables. Le comportement en milieu buccal des biomatériaux utilisés en orthopédie dento-faciale repose sur un mécanisme à double sens : les effets du biomatériau sur le milieu (biocompatibilité) mais également les effets du milieu sur le biomatériau (biodégradation).

La biocompatibilité inclut la résistance à la corrosion et la tolérance des tissus aux alliages utilisés. Elle correspond à l'aptitude d'un biomatériau à remplir pleinement la fonction pour laquelle il a été conçu, sans porter atteinte à la vitalité du milieu biologique dans lequel il est inséré.

La biodégradation est définie comme la dégradation des caractéristiques d'un biomatériau créée par l'environnement biologique dans lequel il fonctionne. L'origine de la dégradation peut être d'ordre électrochimique (corrosion) ou d'ordre biologique, par attaque microbienne, principalement (biocorrosion ou corrosion bactérienne).

Cette thématique pluridisciplinaire est à l'origine de notre motivation pour aborder ce travail de recherche. Les mécanismes de transfert des charges de la zone biosensible vers le transducteur sont

complexes et mettent en jeu des phénomènes électrochimiques à l'origine des limites de détection ultra-basses que nous avons observées. Les résultats et l'étude fondamentale présentés dans ce rapport devraient déboucher à court terme sur des applications telles que le diagnostic précoce de maladies graves ou bien permettre de générer des dispositifs miniaturisés pour la détection de toxines à des concentrations extrêmement faibles dans les fluides. D'un autre côté, nous avons étudié quelques matériaux métalliques utilisés en orthodontie et qui sont sujets à la dégradation par les phénomènes de corrosion. Ces phénomènes peuvent être accentués par une multitude de facteurs tels que le polymétallisme buccal, les variations de pH, l'humidité, les changements de température, les bactéries et les champignons, le traitement orthodontique, la réactivité des dentifrices et des bains de bouche etc... La tendance à la dissolution des métaux devient alors très élevée dans le milieu buccal. Donc l'objectif de cette deuxième partie du travail est d'étudier l'influence de quelques pâtes de dentifrice, bien précisément les ions fluorures, sur la résistance à la corrosion des alliages dentaires Ti, Ti-Ni et Co-Cr utilisés pour la fabrication des prothèses dentaires fixes et amovibles métalliques. C'est grâce à des techniques électrochimiques que nous avons obtenu des résultats de bon augure.

Ce travail s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre introduit les notions de stress oxydant, radicaux libres et leurs conséquences sur l'organisme. Nous nous sommes intéressés, ensuite, aux systèmes de défense: les antioxydants. Par la suite, nous avons rappelé aussi les différents modes de modifications des électrodes solides et à pâte de carbone de même leurs utilisations en électrochimie. Et finalement, ce chapitre a été achevé par une synthèse bibliographique sur les alliages utilisés en odontologie et les notions de biocompatibilité et de corrosion.

Le deuxième chapitre présente de manière synthétique et non exhaustive les principes et les méthodes électrochimiques et physiques relatives dans la littérature et utilisées au cours de ce travail. Dans le troisième chapitre, nous avons proposé un procédé nouveau, qui permet de mesurer le pouvoir antioxydant de l'ail en un temps record.

Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse d'une molécule organique, non toxique, que nous estimons avoir des propriétés chélatrices de cuivre et de fer(II) par les méthodes électrochimiques.

Le dernier chapitre vise à étudier le comportement de trois alliages dentaires: le Co-Cr, le Ti-Ni et le Ti, en milieu salivaire contenant les ions fluorures. Pour évaluer, en suite, l'effet des dentifrices fluorés sur ces alliages.

Pour conclure, nous avons dressé un certain nombre de constats associés à ces résultats tout en proposant des perspectives.

Chapitre I:

Synthèse bibliographique

Ce premier chapitre a pour but d'introduire le contexte général de ce travail de thèse par une revue bibliographique sur le stress oxydant, les radicaux libres et leurs conséquences sur l'organisme.

Ensuite, il se poursuit avec une description des systèmes de défense au niveau de l'organisme: les antioxydants et un rappel sur les différents modes de modifications des électrodes solides et à pâte de carbone avec une présentation brève de leurs domaines d'utilisation en électrochimie.

Enfin, ce chapitre s'achève par la présentation de quelques alliages métalliques utilisés en odontologie et les notions de biocompatibilité et de corrosion.

A. Radicaux libres et stress oxydant

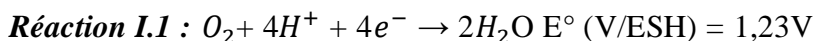
Cette première partie de chapitre est consacrée à une description générale des radicaux libres et de leur implication dans le stress oxydant. Outre les pathologies liées à ce dernier, les molécules antioxydantes sont aussi présentées.

I. Radicaux libres

1. Définition et origine

C'est en 1956 que le stress oxydant est évoqué pour la première fois quand le chercheur américain Denham Harman émet l'hypothèse que le vieillissement peut être accéléré par une accumulation de dommages cellulaires et moléculaires provoqués par les espèces réactives de l'oxygène (ROS : *Reactive Oxygen Species*)[1,2]. Par la suite, la notion de stress oxydant devient plus globale [3] et peut désormais être définie comme un déséquilibre local entre ROS et défenses antioxydantes, ayant pour conséquence la dégradation de composants cellulaires (lipides, protéines, glucides, ADN) [4]. Le stress oxydant est une des conséquences du paradoxe de l'oxygène [5]. En effet, il est indispensable au fonctionnement de notre organisme mais est aussi la première cause de stress oxydant.

Dans toutes les cellules du corps humain se trouvent les mitochondries, un composant cellulaire (ou organite) dont le rôle physiologique primordial est de produire l'énergie indispensable au métabolisme cellulaire. Lors de la respiration mitochondriale, l'oxygène est réduit en eau selon la réaction I.1 :



Cependant, une réduction incomplète du dioxygène entraîne la génération de molécules très réactives, les espèces réactives de l'oxygène. Les ROS regroupent tous les radicaux libres dérivés de O_2 ainsi que quelques composés non radicalaires ayant des propriétés fortement oxydantes. De par leur forte réactivité et bien que certaines ROS soient nécessaires au fonctionnement métabolique, ces molécules oxydantes sont à même de détériorer certains composants de la cellule et de l'endommager.

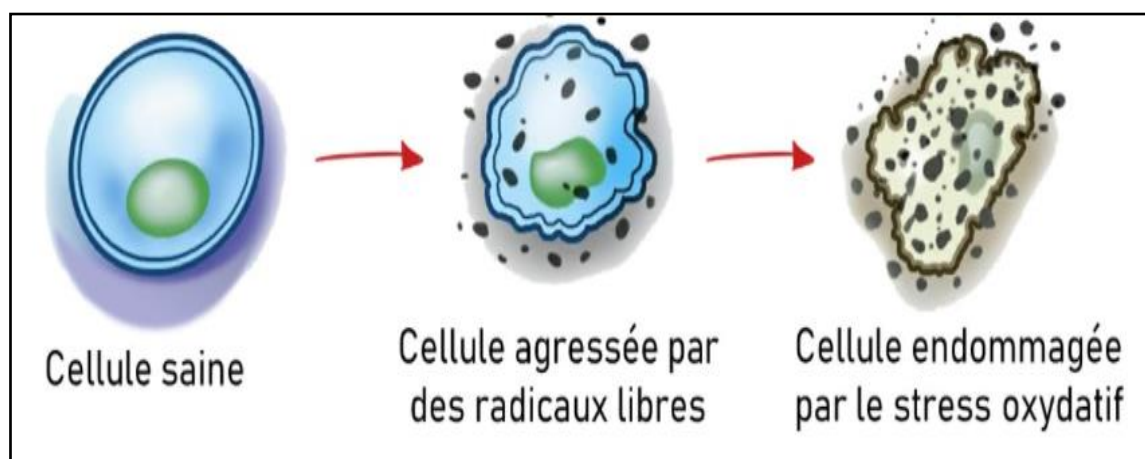


Figure I.1 : Stress oxydatif d'une cellule saine causée par une attaque de radicaux libres.

II. Espèces réactives de l'oxygène

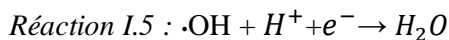
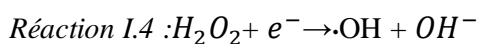
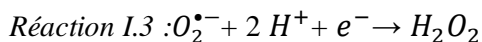
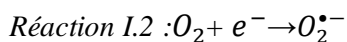
Parmi les ROS, on dénombre une majorité de radicaux libres. Un radical libre est une espèce chimique oxydante possédant un électron célibataire, ce qui la rend très fortement réactive. Cette réactivité est cependant variable suivant la nature du radical et des biomolécules qui en sont la cible. Généralement, sa durée de vie est extrêmement courte (de l'ordre de la milliseconde voire de la nanoseconde)[6].

En 2001, les espèces réactives de l'azote (RNS : *Reactive Nitrogen Species*) ont été définies comme un sous-groupe d'oxydants [7]. Ceci a amené certains auteurs à introduire la notion de RONS (RONS : *Reactive Oxygen and Nitrogen Species*) pour englober l'ensemble des espèces réactives oxydantes, radicalaires ou non.

III. Sources des espèces réactives de l'oxygène

1. Apport endogène

La réaction de réduction de l'oxygène dans la chaîne respiratoire mitochondriale (où 85% de l'oxygène est métabolisé) s'effectue selon le mécanisme réactionnel suivant [8]:



Au cours de ce mécanisme, sont libérées deux formes de radicaux libres (réactions I.2 et I.4): le radical anion superoxyde $O_2^{\bullet -}$ et le radical hydroxyle $\bullet OH$. Lors du cycle respiratoire, les réactions ont une cinétique très lente et se font majoritairement en régime d'activation d'où la conversion de 2 à 5 % d'oxygène en ROS [9,10]. Différents systèmes enzymatiques présents dans les cellules de notre organisme comme la SOD, la XO et la NOS produisent en permanence des ROS. D'autres cellules produisent des ROS telles que les neurones, les cellules endothéliales ou les cellules du système immunitaire, qui utilisent le peroxyde d'hydrogène comme armes létales contre les bactéries. Des radicaux libres sont également produits au cours de réactions biochimiques [10] telles que l'oxydation de la dopamine, l'adrénaline ou l'hydroquinone, dont l'un des produits de réaction est le radical anion superoxyde $O_2^{\bullet -}$.

Le peroxydosome, autre organelle cellulaire intervenant dans la détoxification du foie et des reins, est aussi une source importante de H_2O_2 du fait des nombreuses réactions enzymatiques qui s'y produisent. Il se dismute normalement au niveau local par l'action de la catalase mais une faible partie peut s'échapper et atteindre d'autres parties de la cellule [11]. Des carences ou des excès d'ions métalliques ou des ischémies (diminution de l'apport sanguin artériel à un organe) sont également sources d'espèces

pro-oxydantes. Une anomalie génétique aboutissant à un mauvais codage protéinique peut de même accroître la production de radicaux libres [12].

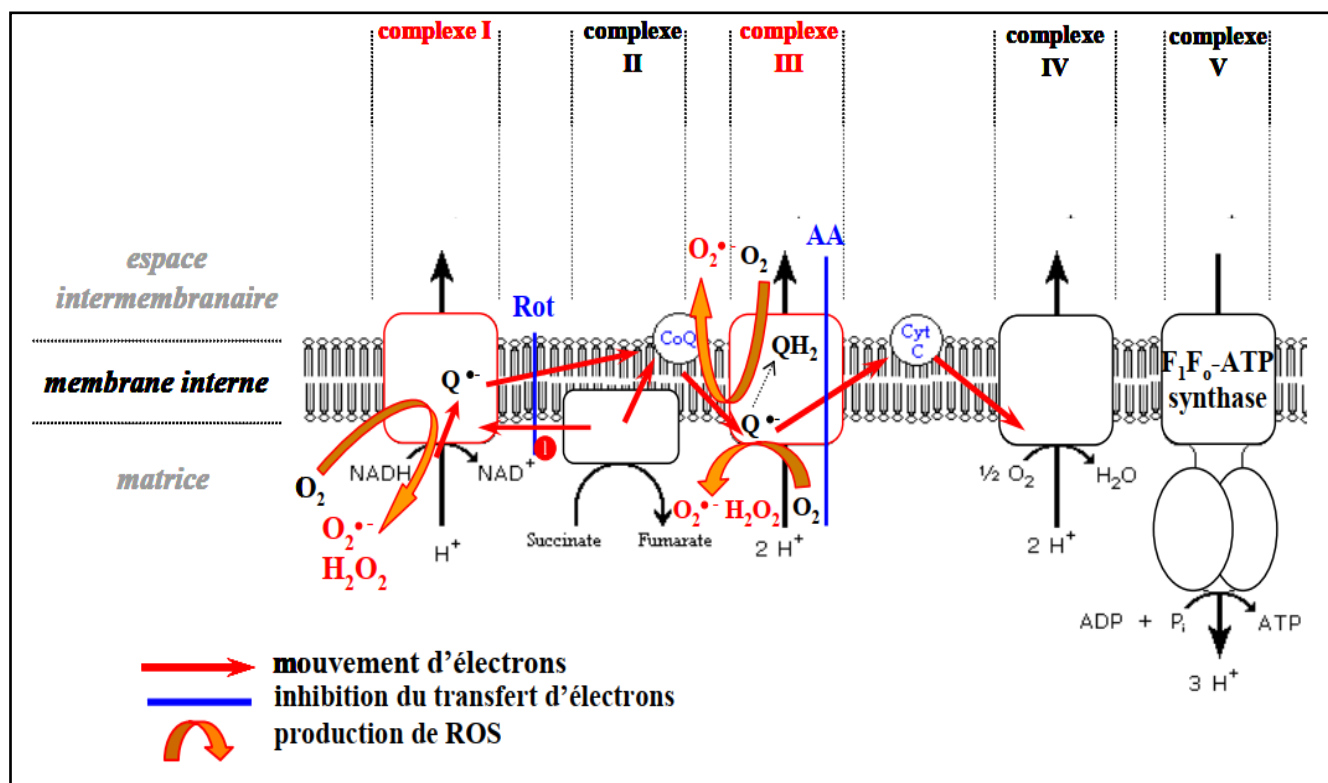


Figure I.2: Sites de production de ROS au niveau de la chaîne respiratoire.

2. Apport exogène

L'environnement dans lequel nous vivons tout comme notre mode de vie sont à l'origine d'une augmentation de la production de ROS dans notre organisme et sont générateurs du stress oxydant. Nous pouvons citer [5-7, 9, 13] :

- Le tabagisme et l'alcool.
- Le stress intellectuel ou émotionnel.
- La prise de médicaments et de la pilule contraceptive.
- La pratique trop intense ou mal gérée d'un sport.
- L'exposition aux rayons UV, aux ultrasons, aux micro-ondes et à des champs magnétiques.
- L'exposition aux métaux lourds.
- Le contact avec des agents cancérogènes.
- La pollution.

Le tableau I.1 dénombre les principales RONS, issues de la respiration mitochondriale et de la réaction de ces radicaux avec des entités biochimiques cellulaires [14].

Tableau I.1: Liste des principales RONS

Formule	Nom	Potentiels standards et couples redox ^[15]	Formation	Principaux effets délétères	Commentaires
$O_2^{\cdot-}$	Radical anion superoxyde	$E^\circ O_2^{\cdot-}/H_2O_2 = 0,93 V$ $E^\circ O_2^{\cdot-}/O_2^{\cdot-} = -0,33V$	2% de l'oxygène réduit lors de la respiration mitochondriale Réaction avec O_2 catalysée par la NOX* ou la XO*	Oxydation de : SOD* Cytochrome C** Acide ascorbique Fe^{3+} Glucides	Durée de vie $\approx 10 s$ Peu réactif vis-à-vis des molécules biologiques ^[16] Précurseur de $\cdot OH$ via la réaction d'Haber-Weiss (réaction I.8) Forme du ONOO \cdot en réagissant avec NO \cdot
HO_2^{\cdot}	Radical perhydroxyle	$E^\circ HO_2^{\cdot}/H_2O_2 = 1,48 V$	Forme protonée de $O_2^{\cdot-}$ (pKa $HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-} = 4,8$)	Oxydation des lipides	Sa dismutation forme du H_2O_2
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène	$E^\circ O_2/H_2O_2 = 0,3V$ $E^\circ O_2^{\cdot-}/H_2O_2 = 0,93 V$ $E^\circ HO_2^{\cdot}/H_2O_2 = 1,48 V$ $E^\circ H_2O_2/OH = 0,3 V$ $E^\circ H_2O_2/H_2O = 1,32 V$	Dismutation de $O_2^{\cdot-}$ sous l'action de la SOD* Réduction électronique de O_2	Dégradation des protéines Libération de fer Inactivation d'enzymes Oxydation d'ADN, de lipides ou de thiols Oxydation des glucides	Précurseur de $\cdot OH$ et de HOCl Soluble dans l'eau, il pénètre facilement dans la cellule Dangereux même à faible concentration
$\cdot OH$	Radical hydroxyle	$E^\circ H_2O_2/OH = 0,3 V$ $E^\circ \cdot OH/H_2O = 2,34 V$	Réaction de Fenton (réaction I.6) Réaction de Haber-Weiss (réaction I.8) Rayons X ou γ	Oxydation de : Hémoglobine** Cystéine*** Albumine** Lipides Glucides	Courte durée de vie $\approx 1ns$ ROS la plus réactive
$NO\cdot$	Monoxyde d'azote radicalaire		Réaction entre l'arginine*** et O_2 sous l'action de la NOs** ^[17]	Oxydation de l'ADN Inhibition de la respiration mitochondriale	Peu réactif mais peut se combiner avec $O_2^{\cdot-}$ pour former du ONOO \cdot , un RONS très toxique ^[18,20] ou avec H_2O_2 pour former NO_2^{\cdot} ou NO_3^{\cdot}
$RO\cdot$	Radical alkoxyde		Produit de réaction de $O_2^{\cdot-}$ ou de $\cdot OH$ avec une biomolécule RH		
RO_2^{\cdot}	Radical peroxyde	$E^\circ RO_2^{\cdot}/RO_2H = 1.00 V$	Oxydation des lipides		Très réactif

Les potentiels standards sont donnés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

* La SOD (superoxyde dismutase), la XO (xanthine oxydase), la NOX (nicotinamide adénine dinucléotide phosphate oxydase) et la NOs (NO synthase) sont des enzymes.

** Le cytochrome C, l'hémoglobine et l'albumine sont des protéines.

*** L'arginine et la cystéine sont deux des vingt principaux acides aminés constitutifs des protéines.

D'autres RONS ne figurent pas dans ce tableau du fait d'un rôle plus mineur (l'oxygène singulet O_2 , l'ozone O_3 , le dioxyde d'azote $\cdot NO_2$, l'acide hypochloreux HOCl).

IV. Rôle physiologique des espèces réactives de l'oxygène

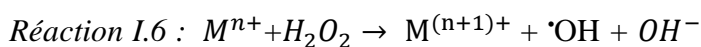
Il est important de souligner que les ROS n'ont pas qu'un rôle délétère pour l'Homme. En effet, grâce à leur haute réactivité même à faibles concentrations, elles jouent un rôle dans l'apoptose des cellules cancéreuses, dans la réponse immunitaire [2] et font office de messenger dans la génération des enzymes antioxydantes [14].

Elles jouent également un rôle bénéfique dans la synthèse de l'ADN, des hormones stéroïdes, des acides gras insaturés et dans la biosynthèse des mitochondries. Leur capacité oxydante est utilisée également dans des fonctions de signalisation et de transcription essentielles pour le fonctionnement normal et la survie des cellules [21]. Par exemple, l'implication du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dans le cycle de Krebs, la croissance, la dépolarisation membranaire ou la régulation du calcium a été récemment démontrée [22].

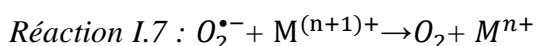
Les RNS présentent aussi un rôle ambivalent puisqu'on les retrouve comme signaux pour activer la vasodilatation et réguler la tension artérielle [23]. Elles peuvent aussi contribuer à l'interruption de la chaîne d'oxydation des lipides, jouant ainsi le même rôle qu'un antioxydant. Le $\bullet\text{NO}$ est impliqué dans le système nerveux et les phénomènes de transmission de la douleur, dans les processus de sommeil et de thermorégulation... etc [18-20]. Le peroxyxynitrite ONOO^- , RNS très toxique, joue aussi un rôle dans la signalisation cellulaire [24].

V. Autres molécules favorisant le stress oxydant

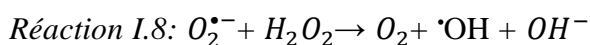
Les ROS et les RNS ne sont pas les seules molécules à participer au stress oxydant. Certains métaux de transition (Fe, Cu, Cr...) réduisent le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , molécule oxygénée stable, en une ROS beaucoup plus réactive selon la réaction de Fenton [25, 26]:



Dans les conditions physiologiques normales, les métaux de transition sont sous leur forme ionique libre $M^{(n+1)+}$ et ne participent pas à la réaction de Fenton. Cependant, quand ils sont exposés aux ROS, notamment le radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$, ils se réduisent selon la réaction I.7:



En combinant les réactions I.6 et I.7, on obtient la réaction d'Haber-Weiss (réaction I.8) conduisant à la formation du très réactif radical hydroxyle $\text{OH}\bullet$ à partir du peroxyde d'hydrogène [27, 28]:



La figure I.3 récapitule l'origine des principales ROS et RNS ainsi que leurs effets biologiques.

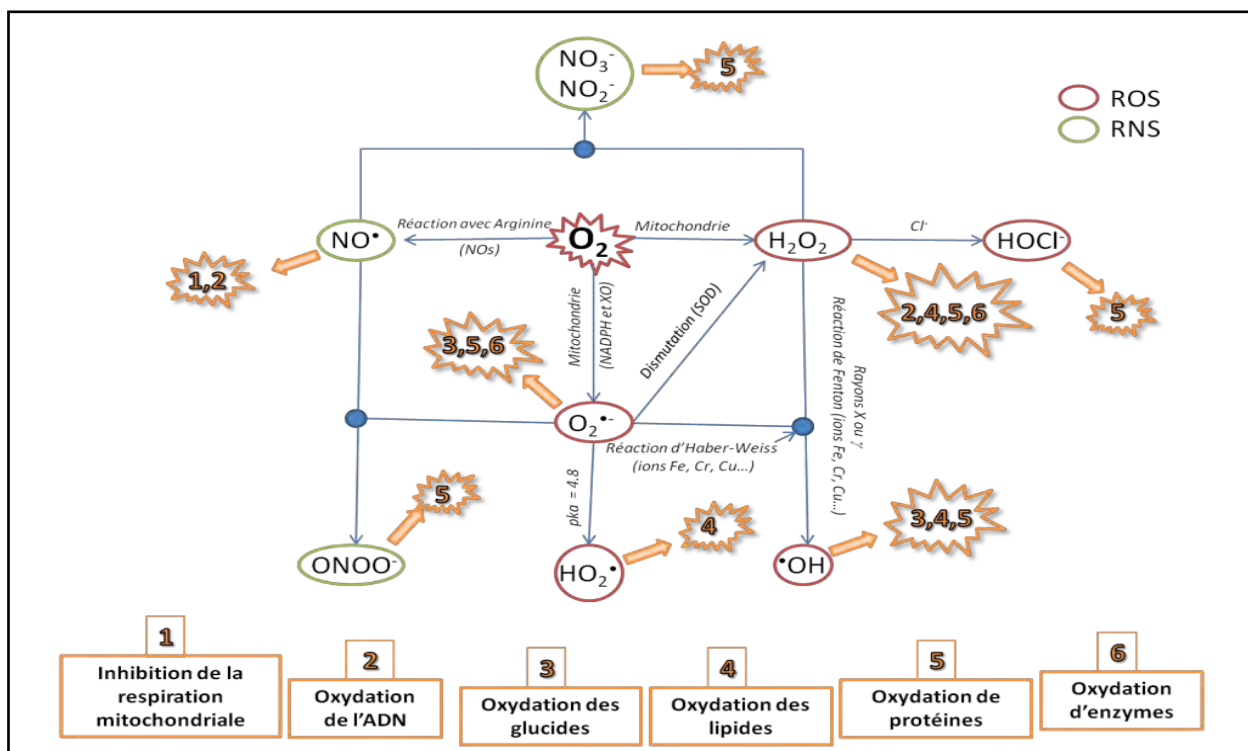


Figure I.3: Formation et action des principales RONS

VI. Implication du stress oxydant dans de nombreuses pathologies

Lorsque des espèces à caractère oxydant et/ou un débordement des systèmes de défenses antioxydants sont produites d'une manière excessive, elles favorisent la pathogenèse de nombreuses maladies. Elles sont impliquées dans l'ischémie/réperfusion, les maladies neurodégénératives, les cancers, le diabète, l'infarctus, l'hypertension mais aussi dans la formation des lésions vasculaires de l'athérosclérose [29, 30].

1. Ischémie-reperfusion

L'ischémie-reperfusion a beaucoup été décrite au niveau du cœur [31]. Lors de l'ischémie, le glucose sanguin chute comme la glycolyse, la phosphorylation oxydative et la production d'ATP. La déplétion en ATP provoque d'une part une accumulation de l'AMP responsable d'une accumulation d'hypoxanthine et d'autre part une diminution de l'activité de la pompe Na^+/K^+ ATPase nécessaire au maintien du gradient d'ion sodium et potassium entre la cellule et le compartiment extracellulaire. Ce maintien n'étant plus assuré, une dépolarisation membranaire a lieu provoquant une entrée massive de Ca^{2+} dans la cellule à l'origine de la formation des ROS au niveau de la mitochondrie et de l'activation d'une protéase calcium dépendante comme la calpaïne [32, 33]. Les ROS associées à la calpaïne, vont convertir la xanthine déshydrogénase en xanthine oxydase dont l'accepteur final d'électron est l'oxygène générant des anions superoxydes et H_2O_2 [34].

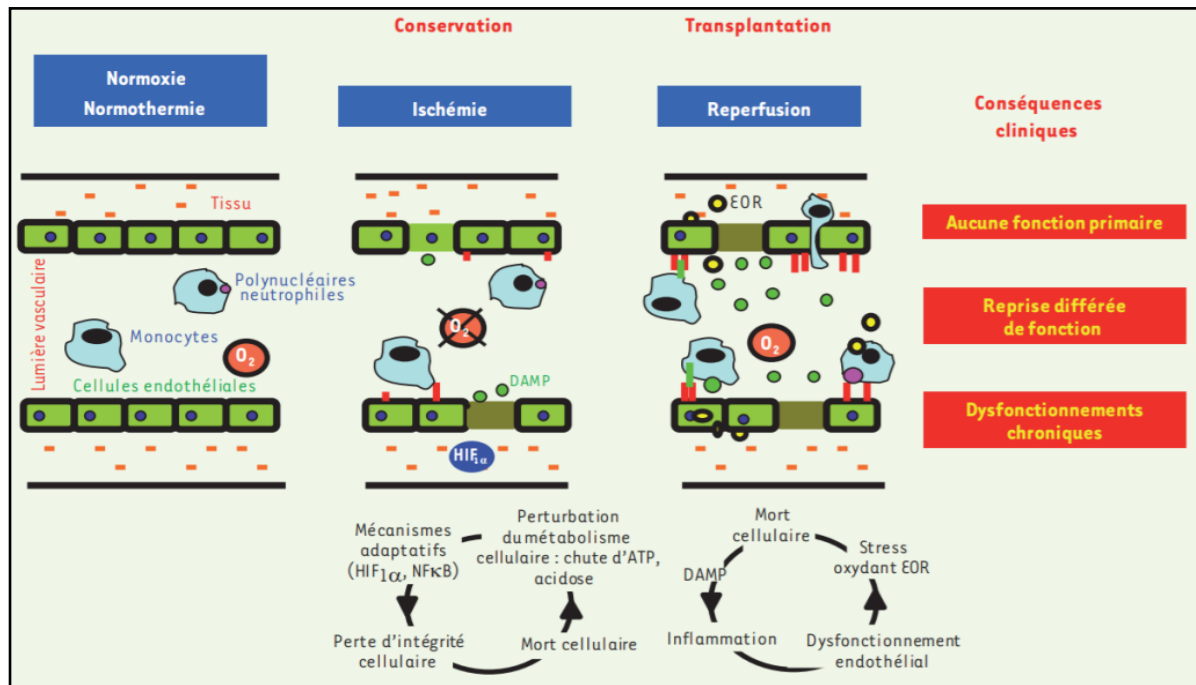


Figure I.4: Ischémie reperfusion : principales conséquences cellulaires et cliniques en transplantation rénale.

DAMP : damage-associated molecular pattern (motifs moléculaires associés aux dégâts).

$HIF_{1\alpha}$: hypoxia inducible factor 1α .

$NF\kappa B$: nuclear factor κB .

EOR : espèces réactives de l'oxygène.

2. Maladies neurodégénératives

Des études ont montré dans des cerveaux de patient souffrant de la maladie d'Alzheimer beaucoup de marqueurs du stress oxydant étaient retrouvés et il a été montré qu'ils aggravent les symptômes associés à la maladie [35-37]. Dans la maladie de Parkinson, c'est la dégénérescence des neurones dopaminergiques de la substance noire qui est responsable de la pathologie. L'auto-oxydation de la dopamine produit des anions superoxydes et du peroxyde d'hydrogène dans cette même zone cérébrale. Ces neurones dopaminergiques soumis à de fortes concentrations en ROS peuvent dégénérer si les défenses antioxydantes ne sont pas suffisantes [34].

3. Cancer

Les espèces réactives semblent également jouer un rôle non négligeable dans la cancérogenèse, puisqu'elles peuvent être responsables de mutation dans l'ADN, ce qui constitue un facteur de risque dans l'initiation et le développement du cancer [38]. Les radicaux libres interviennent dans l'activation de pro-carcinogènes en carcinogènes créant des lésions de l'ADN, amplifiant les signaux de prolifération et inhibant des gènes suppresseurs de tumeurs comme p53 [39].

4. Age

Il existe deux théories qui expliquent le vieillissement, l'une génétique et l'autre métabolique. La première rend compte de la diminution des télomères aux cours de la réplication cellulaire et la seconde de l'accumulation des déchets métaboliques produits par l'organisme. Les marqueurs du stress oxydant sont élevés chez les personnes âgées [40] [41]. Le vieillissement diminue les défenses antioxydantes et augmente la production par les mitochondries de radicaux [42] [43].

5. Diabète

Lors de la pathologie diabétique, l'hyperglycémie constitue un stress oxydant [44]. Elle est responsable de l'augmentation de la glycolyse qui par accroissement du potentiel de la membrane mitochondriale augmente la formation de radicaux. De plus, elle inhibe la glyceraldéhyde-3 phosphate déshydrogénase ce qui aboutit à la formation du cofacteur de l'homéostasie redox [45].

6. Athérosclérose

Le mot athérosclérose a été proposé en 1904 par Félix Marchand à partir des mots de racine grecque « athéré » qui signifie bouillie et « skléros » qui signifie dur. L'organisation mondiale de la santé (OMS) décrivait l'athérosclérose en 1958 comme « une association variable de remaniement de la couche interne des artères de gros et moyen calibre. Elle consiste en une accumulation focale de graisses (les lipides), de glucides complexes (les sucres), de sang et de produits sanguins, de tissu fibreux et de dépôts calcaires. Le tout est accompagné de modification de la structure interne de l'artère [46].

L'athérosclérose est donc responsable de la formation de plaques qui se développent à l'intérieur de l'artère et vont augmenter de volume. A un stade évolué, ces plaques peuvent boucher l'artère. Très souvent, des phénomènes inflammatoires et sanguins précipitent les événements car la plaque d'athérome peut rapidement générer la formation de caillots de sang qui vont obturer l'artère.

VII. Systèmes de défense : antioxydants

1. Définition

Pour lutter efficacement contre les dommages oxydants, l'organisme est équipé de plusieurs systèmes de défense, tels que les antioxydants. Un antioxydant est 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 prooxydants dans l'organisme [47].

2. Classification

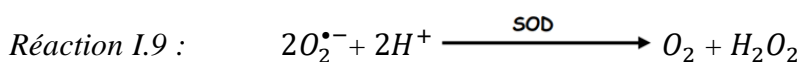
On distingue deux grandes familles d'antioxydants : enzymatiques et non-enzymatiques.

2.1. Antioxydants enzymatiques

Les antioxydants enzymatiques sont considérés comme la première ligne de défense de notre organisme contre les radicaux libres. Les principaux sont: le superoxyde dismutase, la catalase et la glutathion peroxydase.

2.1.1. Superoxyde dismutase

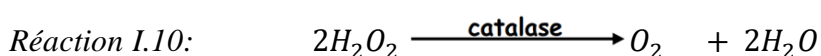
Ce type d'antioxydant favorise la dismutation spontanée du radical superoxyde en peroxyde d'hydrogène, selon la réaction suivante :



Le peroxyde d'hydrogène formé peut être à son tour éliminé par deux autres enzymes : la catalase et la glutathion peroxydase.

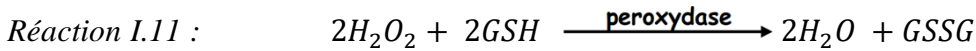
2.1.2. Catalase

C'est une enzyme héminique composée de quatre chaînes polypeptidiques. Son site catalytique permet l'élimination du peroxyde d'hydrogène, présent à haute concentration, selon la réaction globale suivante :



2.1.3. Glutathion peroxydase

Au contraire, la glutathion peroxydase, sélénium dépendante, possède une forte affinité pour le peroxyde d'hydrogène et, par conséquent, catalyse l'élimination de H_2O_2 même présent à de très faibles concentrations.



2.2. Antioxydants non enzymatiques

Contrairement aux enzymes antioxydantes, la plupart de ces composants ne sont pas synthétisés par l'organisme et doivent être apportés par l'alimentation.

Ils jouent le rôle de piéger les entités oxydantes en captant leur électron libre, en formant des entités stables. Les principales molécules sont :

2.2.1. Oligoéléments

Le fer (Fe), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le manganèse (Mn) et le sélénium (Se) sont des métaux essentiels dans la défense contre le stress oxydant. Toutes les enzymes antioxydantes requièrent un cofacteur pour maintenir leur activité catalytique. Par exemple, la SOD mitochondriale a besoin de manganèse, la SOD cytosolique de cuivre et de zinc, la catalase de fer et la GPx de sélénium. Cependant, certains oligoéléments, notamment le fer, lorsqu'ils sont en excès dans l'organisme et sous leur forme réduite, peuvent avoir une action prooxydante (réaction de Fenton, d'Haber-Weiss).

2.2.2. Glutathion

Le glutathion réduit (GSH), réduit le peroxyde d'hydrogène et/ou les peroxydes organiques grâce à la réaction catalysée par la glutathion peroxydase. Il peut aussi réduire les radicaux formés par l'oxydation des vitamines E et C, baissant ainsi les niveaux de peroxydation lipidique. Le rapport glutathion réduit/glutathion oxydé (GSH/GSSG) est souvent utilisé comme un marqueur du stress oxydant car plus le flux d' H_2O_2 est important, plus le glutathion réduit est consommé et le glutathion oxydé est augmenté.

2.2.3. Vitamine E et vitamine C

Les vitamines E (α -tocophérol) et C (acide ascorbique) semblent être les plus importants dans la lutte contre le stress oxydant. La vitamine E étant liposoluble, elle se fixe aux membranes et peut ainsi isoler les radicaux libres empêchant la propagation des réactions de peroxydation lipidique.

La vitamine C, hydrosoluble, se trouve dans le cytosol et dans le fluide extracellulaire, elle peut capter directement l' $O_2^{\bullet-}$ et l' OH^{\bullet} . Elle peut aussi réduire le radical α -tocophérol et ainsi permettre une meilleure efficacité de la vitamine E.

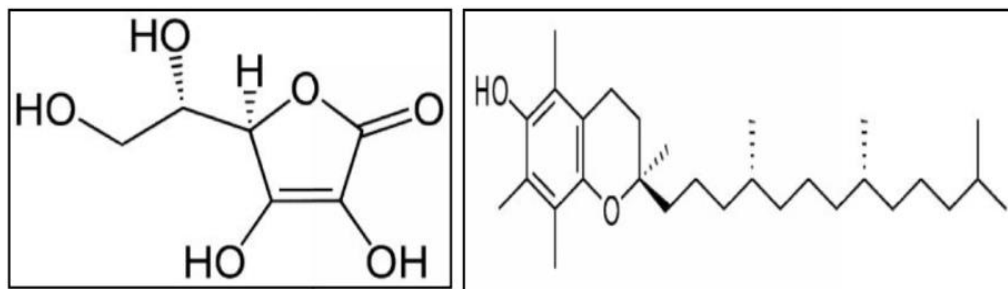


Figure 1.5 : Formules développées de la vitamine C (à gauche) et la vitamine E (à droite)

2.2.4. Vitamine A (famille des caroténoïdes)

Le précurseur de la vitamine A est le β -carotène. Les caroténoïdes piègent les molécules d'oxygène singulet formées par les radiations solaires. Grâce à leur longue chaîne carbonée, riche en doubles liaisons, ils sont également de bons piègeurs de radicaux peroxydes. Une molécule de caroténoïde peut piéger plusieurs espèces radicalaires avant d'être détruite.

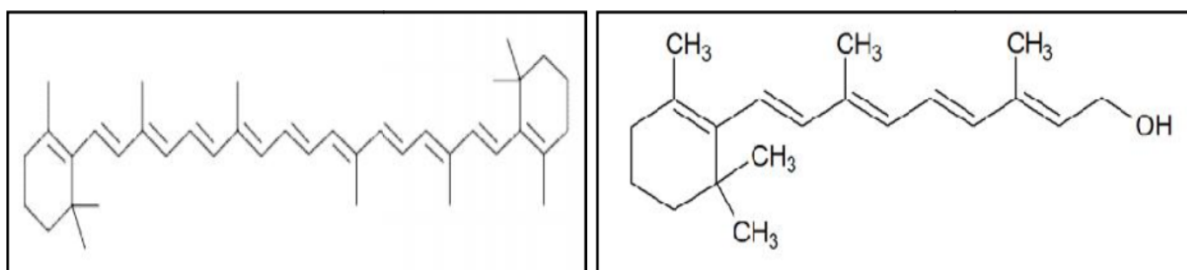


Figure 1.6: Formules de β -carotène (à gauche) et de la vitamine A (à droite)

2.2.5. Polyphénols et flavonoïdes

Les flavonoïdes appartiennent à la famille des Polyphénols. Ce sont des composés ubiquistes que l'on retrouve dans les plantes (thé, raisin, cacao, blé, orge, maïs, fruits et légumes...). Ils attirent l'attention depuis quelques années à cause de leurs propriétés antioxydantes. En effet, ils sont capables de piéger des radicaux libres, d'inhiber la peroxydation lipidique en réduisant les radicaux hydroxyl, superoxyde et peroxy. Ils sont aussi capables de piéger les ions métalliques, car ils ont des propriétés chélatrices [48].

VIII. Ail

1. Historique

Depuis bien longtemps, l'Homme traite ses maux avec les plantes. Parmi celles-ci, l'ail, bien connu dans les différents continents, comme possédant de nombreux bienfaits en passant par le traitement de l'insuffisance veineuse, l'hypertension, l'action antibactérienne, et bien d'autres.

Considérée aussi bien comme sacrée, magique ou protectrice selon certains, cette herbe a aussi été méprisée à cause de sa forte odeur. La Chine est le plus gros producteur mondial d'ail. En Europe, les cultures sont concentrées dans les pays méditerranéens (Espagne, France, Italie).

D'un point de vue botanique, la plante que nous connaissons sous le nom d'ail est en réalité une des trois cents espèces du genre *Allium*. Son nom complet est l'ail cultivé, de son nom scientifique *Allium sativum* [49]. Il s'agit d'une plante herbacée bulbeuse de la famille des Alliaceae (anciennement classée sous les Liliaceae) où sont aussi classés les oignons, l'échalote, la ciboulette ou encore le poireau.

L'ail semble être originaire d'Asie Centrale car il constitue un des plus anciens signes de l'écriture asiatique. Dès 3200 à 2800 avant J-C., on retrouve cet aliment dessiné dans les fresques des pyramides de l'Égypte Ancienne. Ses propriétés médicinales sont vite reconnues. Dans la médecine égyptienne, on lui attribuait une vingtaine de propriétés pour soigner ou apaiser les maladies cardiaques; les maux de tête, de gorge; les morsures ou encore les tumeurs. On retrouve ces propriétés dans le codex Ebers qui est un livre médical datant de 1500 avant J-C. En Italie, l'armée l'utilisait comme vermifuge dès le 1^{er} siècle après J-C. En Grèce, les athlètes des premiers jeux olympiques mâchaient de l'ail parce qu'on lui prêtait des propriétés stimulantes. En Inde, il servait d'antiseptique pour les blessures et les ulcères. En Angleterre, l'ail est utilisé dès le 16^{ème} siècle pour ses vertus aphrodisiaques avérées ou supposées; les marins s'en servaient pour lutter contre les séquelles dues au scorbut. En France, Pasteur étudie ses vertus antibiotiques en 1858. Pendant les deux guerres il est utilisé comme antiseptique contre la gangrène. Bon nombre de propriétés pharmacologiques et thérapeutiques lui sont encore aujourd'hui attribuées.

2. Composition chimique de l'ail

2.1. Principaux composés actifs

Le bulbe d'ail frais est composé approximativement de 65% d'eau (contre plus de 85% pour la plupart des légumes frais), 28% de glucides, 2,3% de composés soufrés, 2% de protéines, 1,2% d'acides aminés et 1,5% de fibres. La consommation de 100 grammes d'ail cru apporte 149 calories [50] [51].

Il existe de nombreux composés actifs dans le bulbe d'ail, comme l'alliine, l'allicine, les thiosulfates, les sels minéraux, les protéines, les lipides, les glucides ou encore les vitamines [52].

2.1.1. Glucides

Monosaccharides (fructose, glucose), des disaccharides (saccharose, lactose), des trisaccharides (raffinose), des tétrasaccharides (tétrafructose, scorodose), des polysaccharides (amidon, dextrine, inuline, fructosane) et autres comme le D-galactane, l'arabinose, pectines, D-fructane.

2.1.2. Lipides

Acides gras (acide linoléique, acide linolénique, acide oléique, acide palmitique), des triglycérides, des phospholipides (phosphatidylcholine, phosphatidylsérine, phosphatidyléthanolamine), des prostaglandines (prostaglandine A, prostaglandine E, prostaglandine F).

2.1.3. Composés soufrés

Alliine, allicine et les dérivés d'Allicine.

2.1.4. Composés azotés

Des acides aminés essentiels (la lysine, la thréonine, la valine, la méthionine, l'isoleucine, le tryptophane, la phénylalanine, la leucine, l'histidine), ainsi que des autres acides aminés comme l'arginine, l'acide aspartique, la sérine, la glutamine, la proline, la glycine, l'alanine et la cystéine.

2.1.5. Enzymes

L'ail possède également des enzymes comme l'hexokinase, l'alliinase, la γ -L-glutamylpeptidase, la γ -L-glutamyltranspeptidase, la lipase, la peroxydase et la polyphénoloxydase.

2.1.6. Minéraux et oligo-éléments

Le phosphate, le potassium, le magnésium, le cuivre, le fer, le manganèse, le zinc et le sélénium. L'ail possède une grande quantité de sélénium contrairement aux autres légumes : Diméthylsélénide, acide méthylesterméthanesulfénosélénoïque, diméthyldisélénide, bis(méthylthio)sélénide, allylméthylsélénide, acide méthylester-2propènesulfénosélénoïque, acide propylester-1 propènesulfénosélénoïque, allylthiométhylthiosélénide [52].

2.1.7. Vitamines

Telles que les vitamines A, B1, B2, B6, C et E.

2.1.8. Quelques traces de pigments

Comme de la chlorophylle, des caroténoïdes, des anthocyanes (ce sont des pigments hydrosolubles qui donnent une coloration rouge violette ou bleue, les quantités de pigments sont faibles dans l'ail, il n'est pas coloré).

2.1.9. Autres composés divers

Des acides comme l'acide phénol, l'acide organique, les saponosides, les flavonoïdes, les phytohémagglutinines, les gibbérellines A3 et A7.

Tous ces composés sont très importants aussi bien biologiquement que pharmacologiquement et peuvent posséder une activité antifongique, antibactérienne, antitumorale, anti-inflammatoire, antihypertensive, antithrombotique ou encore anticholestérolémiant [53].

L'électrochimie est en passe de devenir une nouvelle voie pour la détection des radicaux libres dans un contexte d'évaluation du stress oxydant. En effet, des travaux récents ont démontré la faisabilité d'une mesure simultanée des ROS et des RNS dans des milieux biologiques complexes tels que des cultures de macrophages [54], de synapses [55] et dans des éléments cellulaires, les fibroblastes [56].

B. Généralités sur les polluants métalliques

I. Généralités sur les métaux

L'importance de la disponibilité des métaux pour les microorganismes est bien connue, nombre d'entre eux sont essentiels et associés à des protéines nécessaires à leur croissance et au métabolisme cellulaire [57]. Un certain nombre de métaux, parmi les plus abondants, sont toxiques pour l'environnement et pour les microorganismes. Les sources anthropiques, principalement les mines et les activités industrielles, contribuent à l'accroissement des concentrations en métaux dans l'air et dans les écosystèmes terrestres et aquatiques [58]. La dispersion des métaux dans l'atmosphère liée aux activités anthropiques (industrie métallurgique, incinération des déchets, pratiques agricoles, transport, combustion des énergies fossiles, etc.) est aujourd'hui d'une importance égale sinon supérieure à celle d'origine naturelle (éruptions volcaniques, érosion...). Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air, océan. L'activité anthropique n'a ni créé, ni supprimé des métaux, elle a essentiellement modifié leur distribution, leur spéciation et leur concentration dans les différents compartiments de la biosphère.

II. Métaux dans l'environnement

1. Origine

Comme les autres substances, les métaux sont présents dans notre environnement en quantités plus ou moins importantes, pouvant aller des traces jusqu'au métal pratiquement pur dans certains gisements miniers. Entraînés par les phénomènes naturels dans le géo cycle de la matière [59] (érosion des sols et des roches, transport aérien...), ils peuvent se trouver à des concentrations souvent non négligeables dans les eaux naturelles. Si certains d'entre eux ne présentent aucun danger pour la biosphère et sont même nécessaires à la vie (micro-nutriments comme Zn, Cu, Mn, Fe,...), d'autres, au contraire, sont très toxiques (Pb, Hg, Cd...).

Le développement considérable des activités humaines a entraîné, depuis le début du siècle, une augmentation des besoins en matières premières, y compris en métaux [60]. Cette consommation s'est traduite par une croissance parallèle des rejets dans l'environnement.

L'augmentation des concentrations en cations métalliques dans les eaux naturelles a conduit par le passé à des accidents tristement célèbres, comme celui de Minamata, qui ont fait conscience aux médias de l'importance de ce problème. Depuis cette époque, des législations de plus en plus sévères sont apparues, impliquant le développement de procédés d'épuration de plus en plus sophistiqués, pour éliminer la pollution liée à ce que l'on nomme communément les 'métaux lourds'.

Ce terme, souvent assimilé au caractère toxique d'un métal, désigne en réalité les métaux de transition dont le numéro atomique est supérieur à vingt, sans préjuger de leurs propriétés vis-à-vis des organismes vivants. 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^{n+} , peuvent exister des espèces associées à des anions inorganiques OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , HCO_3^- ,...ou de véritables complexes avec certaines molécules organiques dissoutes, notamment avec celles présentant un caractère chélatant. Parmi ces dernières, citons les substances humiques [61] 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 I.7.

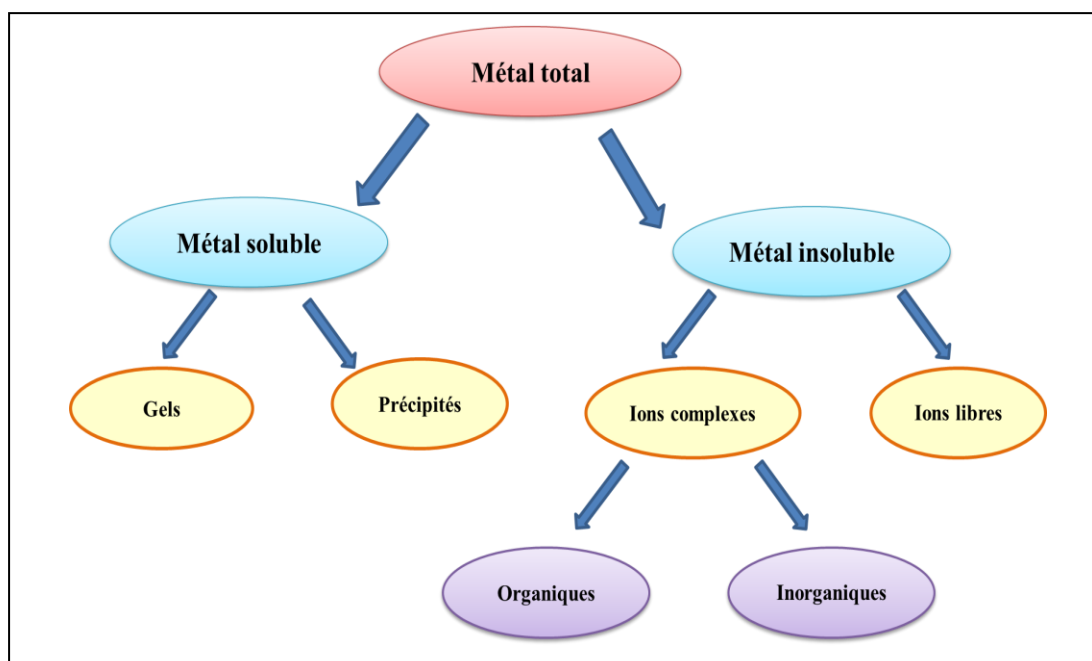


Figure I.7 : Spéciation des ions métalliques dans le milieu naturel

2. Toxicité

Sans entrer dans le détail des mécanismes complexes qui conduisent à la toxicité d'un métal, rappelons que ce caractère est essentiellement lié aux propriétés enzymatiques [62].

Parmi les principaux mécanismes connus, citons :

- Le remplacement du co-facteur par un autre métal,
- La formation de complexes avec les acides aminés constituant les protéines.

Les propriétés de l'enzyme sont alors modifiées et les effets toxiques apparaissent. Comme ce sont généralement les ions libres qui réagissent, les formes complexées ou associées entrent en compétition avec l'enzyme [63]. Ces réactions étant susceptibles de se produire même à de très faibles concentrations, il s'est avéré nécessaire d'imposer, tant pour les eaux potables que pour les rejets, des normes dont les limites sont devenues de plus en plus basses au fil des années. Deux constatations s'imposent à la lecture des teneurs en ions métalliques :

- D'une part, la mise en œuvre des moyens analytiques suffisamment sensibles pour détecter de très faibles concentrations.
- D'autre part, l'obligation de développer des méthodes de traitement performantes pour rester en dessous des limites autorisées par la loi.

III. Présentation des métaux lourds analysés

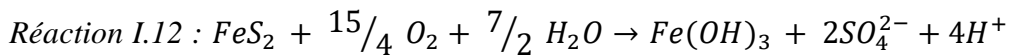
Les métaux lourds étudiés au cours de ce travail sont : le fer (II) et le cuivre.

1. Fer II (Fe)

1.1. Généralités

Le fer est un élément chimique, de symbole « Fe » et de numéro atomique 26. Le noyau de l'atome de fer 56 est l'isotope le plus stable de tous les éléments chimiques, car il possède l'énergie de liaison par nucléon la plus élevée [64]. Le fer est ferromagnétique : les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ [64]. Laissé à l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de l'hématite Fe_2O_3 [65]. L'hématite étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal, contrairement, par exemple, à l'aluminium, qui forme une couche fine d'oxyde imperméable. En solution, il présente deux valences principales : Fe^{2+} (le fer ferreux) qui présente une couleur verte pâle ; Fe^{3+} (le fer ferrique) qui possède une couleur rouille caractéristique.

La source principale de fer dans les gisements du Val du Milluni est la pyrite qui en contact de l'oxygène s'oxyde et au contact de l'eau libre en solution le fer ferrique ainsi que des sulfates et génère de l'acidité :



Cette réaction est au cœur de la génération des drainages acides [66]. En effet, la génération des drainages acides produit des eaux très enrichies en fer et en sulfates. Ces solutions très concentrées débouchent selon les paramètres physico-chimiques sur plusieurs types de minéraux tertiaires : goethite ; jarosite ; schwertmannite ; rozénite et copiapite [67-70].

1.2. Utilisation du fer par l'Homme et dans les cycles biologiques

Les premières preuves de l'utilisation du fer remontent à environ 4000 avant J.C, chez les Égyptiens et Sumériens. Quelques objets comme des pointes de lances, des dagues et des ornements étaient forgés de fer provenant de météorites [64]. L'utilisation du fer est largement appliquée sous forme d'acier dans la construction. Mais, il est aussi utilisé dans l'industrie technologique sous forme de fer métallique et d'oxydes depuis des décennies pour fixer des informations analogiques ou numériques sur des supports appropriés (bandes magnétiques, cassettes audio et vidéo, disquettes). Le fer est un des nutriments qu'on retrouve dans les aliments, parce que cet élément est essentiel pour l'Homme (et les autres organismes) notamment dans la composition de l'hémoglobine du sang qui permet aux globules rouges la fixation et le transport de l'oxygène dans le corps humain. Toutefois, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande de ne pas dépasser 0.3 g/l, parce que ce n'est pas bon pour le système digestif [71].

2. Cuivre Cu

2.1. Généralités et sources

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 diffère au même titre que l'or par la couleur généralement grise des métaux. Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible. Il est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd [72], on le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel [69].

Les modèles chimiques pour les eaux naturelles montrent que le cuivre reste à l'état d'ion Cu^{2+} jusqu'à un pH de 6 unités. Pour la plupart des eaux neutres, $Cu(CO_3)_2^{2-}$ et $CuCO_3$ sont également importants [73], le second est plus important, pour un pH compris entre 7 et 8. Ensuite, à un pH au-dessus de 8, le complexe de dihydroxyde de Cu^{2+} prédomine. Le Cuivre forme aussi plusieurs complexes avec des ligands organiques [74].

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 [75]. Toutefois, dans un milieu réducteur la phase minérale prédominante est le sulfure cuivreux ou chalcosine (CuS).

2.2. Utilisation du cuivre par l'Homme dans les cycles biologiques et 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 t/an.

Ses vertus bactéricides et antifongiques et sa ductilité ont aussi, comme pour le plomb qui est lui bien plus toxique, justifie son utilisation dans les canalisations d'eau et dans certains pays pour les toitures et gouttières. Sa résistance à la corrosion et sa toxicité empêchant la prolifération et la fixation d'algues et d'organismes marins a 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 [76].

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 [77]. 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 [78]. Il est aussi, à dose plus élevée et sous ses formes oxydées, un puissant poison pour l'Homme, causant la maladie de Wilson [78]. Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes $10\mu\text{g.l}^{-1}$ [79]. Pour de nombreux organismes : algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques [77].

Les animaux, dont l'être humain, ont besoin d'une certaine quantité de cuivre dans leur régime alimentaire, mais à des concentrations très élevées 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, voies cutanée et oculaire. Les sels de cuivre sont des agents particulièrement irritants [80]. 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) [81].

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. Les cas d'intoxications par l'eau de boisson correspondent également à des doses élevées, de 35 à 200 mg/l, de cuivre [82]. Les effets toxiques observés sont des vomissements, une léthargie, une anémie profonde liée à une hémolyse intravasculaire, 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.

2.3. Effets sur la santé

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans ce dernier par des phénomènes naturels. L'Homme utilise énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté.

On peut trouver le cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption du cuivre est nécessaire, puisqu'il est un élément essentiel pour la santé. Bien que l'Homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants. La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejetés lors de son application dans l'agriculture.

La concentration en cuivre de l'air est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près de fonderies et transformant des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition. Les gens qui vivent dans des maisons ayant encore des tuyauteries en plomb sont exposés à des niveaux de cuivres plus élevés. En effet, le cuivre peut se retrouver dans l'eau potable par la corrosion des tuyaux.

L'exposition professionnelle au cuivre arrive souvent. Dans l'environnement du lieu de travail, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène.

Il y a des articles scientifiques qui montrent un lien entre l'exposition à long terme à des concentrations élevées de cuivre et un déclin de l'intelligence chez les jeunes adolescents. Les recherches sur ce sujet continuent.

IV. Généralités sur l'organométalliques

1. Complexes

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique (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 : $[MX_xL_l]^z$

M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal).

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

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

L : nombre de ligands de type L coordonnés.

X : nombre de ligands de 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. Elle se fait selon les règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [83].

V. Principe de la reconnaissance électrochimique

Pour réaliser la reconnaissance électrochimique d'une espèce cible, il est nécessaire de doter un récepteur spécifique de cette espèce cible d'une dimension rédox supplémentaire, qui va permettre de mettre en évidence le phénomène de reconnaissance moléculaire, donc de détecter, voire doser, l'espèce cible. En d'autres termes, il faut fonctionnaliser le récepteur moléculaire par une unité signalétique rédox, généralement un groupement caractérisé par un simple transfert monoélectronique et réversible (Figure I.8). La propriété physico-chimique modifiée au cours de la reconnaissance est donc de nature électrochimique (modification de E_{app}°) et cette variation de l'activité électrochimique du récepteur en présence de l'espèce cible peut permettre la détection, voire la quantification de cette dernière.

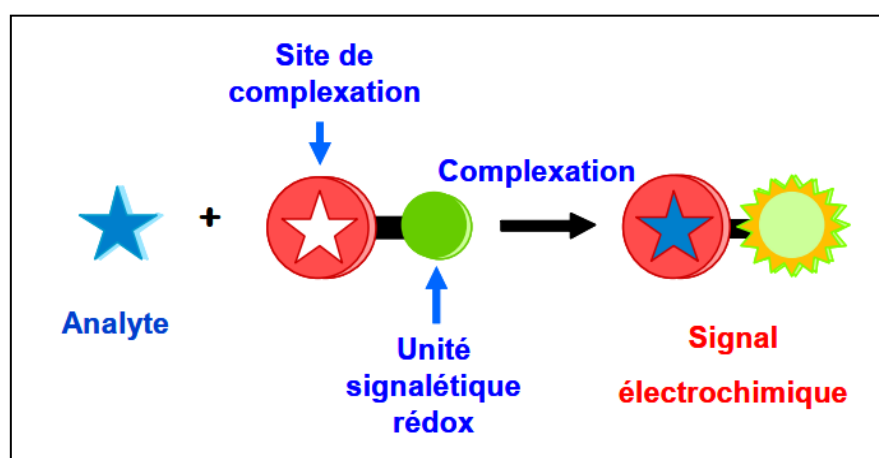


Figure I.8 : Processus de reconnaissance électrochimique par un récepteur constitué par l'assemblage d'un site de complexation et d'un site électroactif.

Dans le récepteur, la connexion entre le site de complexation et l'unité signalétique rédox a une importance capitale sur l'efficacité du système : elle doit permettre de transmettre de manière optimale l'information (complexation de l'espèce cible par le site de complexation) à l'unité signalétique. Dans le cas général d'un récepteur rédox, le transfert de cette information peut s'effectuer selon cinq voies différentes qui sont décrites dans la figure I.9 :

- a) A travers l'espace via des interactions électrostatiques entre l'unité signalétique et l'espèce cible complexée [84] ;
- b) Par formation de liaisons additionnelles entre l'unité signalétique et l'espèce cible complexée [85] ;
- c) A travers un système de liaisons chimiques conjuguées reliant l'unité signalétique au site de complexation [86] ;
- d) Par interférence de l'espèce cible dans la communication entre deux unités signalétiques voisines [87] ;
- e) Par un changement de conformation du récepteur suite à la complexation de l'espèce cible, ce qui induit une perturbation des propriétés de l'unité signalétique [88-89].

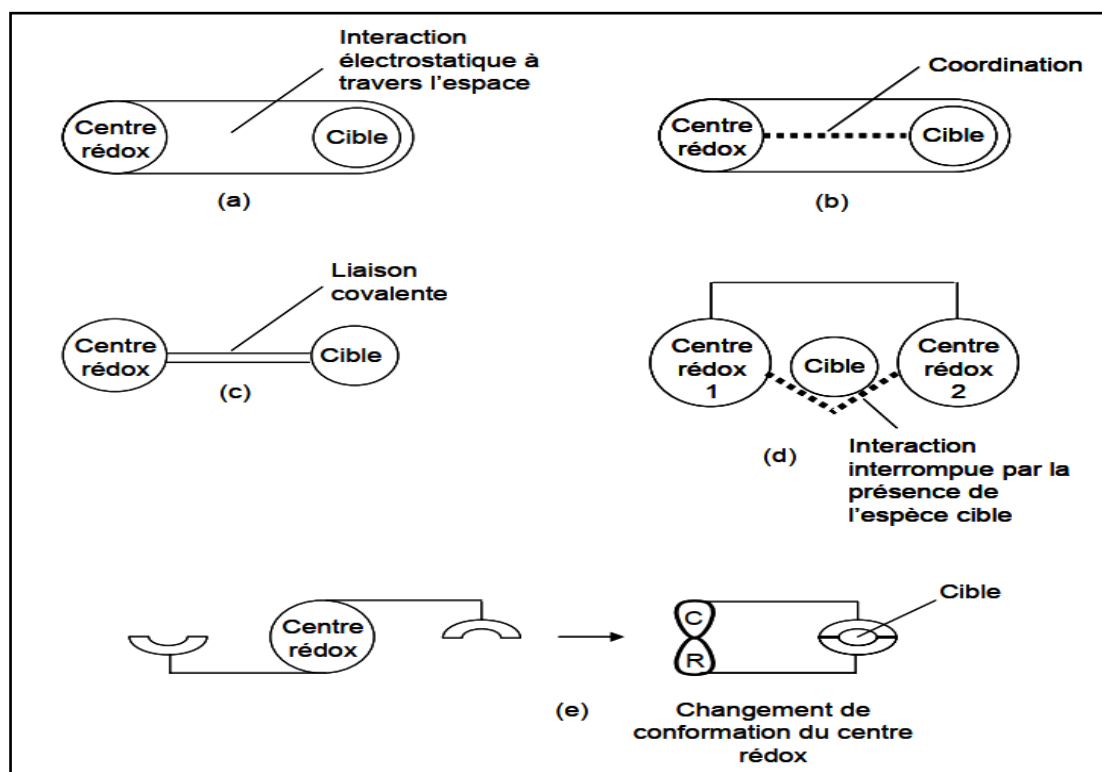


Figure I.9: Mécanismes de transfert de l'information entre le site de reconnaissance et le centre électroactif d'un récepteur rédox-actif.

Conclusion

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 des méthodes électrochimiques a connu un développement important au cours de ces dernières années.

C. Biomatériaux et dégradation

I. Biomatériaux prothétiques dentaires

Les dispositifs médicaux sont réalisés à partir de matériaux aux propriétés très particulières : les biomatériaux. Par définition, il s'agit de matériaux utilisés pour remplacer une partie d'un système vivant ou pour fonctionner en contact intime avec un tissu vivant. Ils doivent donc résister aux effets et aux caractéristiques du milieu biologique dans lequel ils sont insérés et, en retour, ils ne doivent pas produire d'effets néfastes sur ce milieu. La biocompatibilité est la clé de ce comportement. Malheureusement, aucun matériau, fut-il «bio», n'est parfait et l'environnement biologique dans lequel il est inséré et dans lequel il fonctionne, peut provoquer des dégradations plus ou moins sévères de ce biomatériau.

Les principales formes et causes de la dégradation des biomatériaux dentaires sont :

- **La fatigue** : le biomatériau se fissure ou se rompt de façon inattendue après un certain nombre de sollicitations mécaniques plus ou moins périodiques.
- **La corrosion** : le biomatériau (métallique de préférence) s'oxyde et se dégrade, entraînant la libération de produits de corrosion. Il y a aussi l'association de métaux conduisant à la formation de piles galvaniques.
- **L'usure** : le biomatériau subit les effets de frottements répétés contre d'autres matériaux et perd progressivement de sa substance. Les causes principales de la dégradation sont les sollicitations mécaniques (par exemple les contraintes générées par la mastication), les contraintes chimiques (par exemple propriétés spécifiques des substances en contact avec le biomatériau, telles que les aliments ou les médicaments) et les contraintes biologiques (par exemple les fluides biologiques en contact avec le biomatériau).

Quant aux conséquences, on passera en revue :

- **Les altérations fonctionnelles des biomatériaux** : dégradé, le biomatériau ne peut plus remplir correctement la fonction pour laquelle il a été développé et implanté dans l'organisme.
- **Les altérations structurelles** : les dégradations sont telles que la structure de la restauration ou de la prothèse.

• **Les effets biologiques des altérations sur l'organisme** : les composés ou les ions produits par les dégradations peuvent avoir des effets néfastes sur l'organisme, tels que : irritations localisées, réactions allergiques, réactions toxiques et desserrement des prothèses. Il y a aussi l'accumulation des produits de corrosion dans les reins, la rate, etc. Cette approche systématique est indispensable si l'on veut comprendre comment les biomatériaux dentaires interagissent avec le milieu buccal, et pourquoi certains de ces biomatériaux dentaires sont mieux adaptés que d'autres à leur environnement biologique. De cette connaissance dépend le choix optimal du biomatériau en fonction de la situation clinique, et la maîtrise de sa manipulation pour l'amener aux conditions optimales de sa mise en fonction. Trop souvent, ces notions ne sont pas correctement prises en considération ou leur mise en application est négligée, avec comme conséquence la mise en place de biomatériaux dentaires peu compatibles avec la situation clinique ou incapables de préserver leur intégrité à long terme. Les dégradations qui s'en suivent risquent ainsi de mettre en danger la structure même de la restauration ou de la prothèse, et de produire des composés ou des ions dangereux pour la santé.

II. Biocompatibilité

La biocompatibilité correspond à la capacité d'action réciproque entre l'implant et l'organisme où l'implant peut entraîner des réactions inflammatoires, toxiques, allergiques voire métaplasiques, tandis que l'organisme peut entraîner une dégradation physicochimique du matériau avec un relargage d'éléments dans l'organisme.

La composition d'un alliage dentaire peut être exprimée de deux manières différentes : en pourcentage du poids spécifique (densité), ou en quantité d'atomes de chaque élément constituant l'alliage, qui est dans le pourcentage de la masse atomique. La densité et la masse atomique peuvent être très différentes l'une de l'autre, un métal léger contient de nombreux atomes, et un métal lourd ne contient que peu d'atomes. Par exemple, le béryllium (Be), très léger, a une masse atomique à peu près cinq fois plus élevée que son poids spécifique. La masse atomique nous procure une meilleure vision de la quantité d'atomes qui pourrait être libérés et affecter l'organisme. Cependant les fabricants détaillent généralement la composition de leurs alliages en pourcentage du poids spécifique (densité).

Tous les alliages dentaires libèrent des éléments dans la cavité buccale, mais pas forcément en concentration proportionnelle à leur composition. La quantité d'éléments libérés est directement proportionnelle à la diversité des alliages présents dans une même cavité buccale. Un effet galvanique peut se produire entre les différents types d'alliages présents dans le même environnement buccal. Ainsi, les gens doivent assumer les risques constitués par l'usage d'alliages dentaires, et considérer si leur utilisation est bénéfique. Dans la plupart des cas, la quantité d'éléments libérés par les alliages dentaires est bien inférieure à la quantité ingérée par le régime alimentaire. À long terme, les éléments contenus dans notre propre alimentation peuvent eux-mêmes être nocifs à notre santé.

III. Alliages dentaires

1. Historique

Il semble que les amalgames soient très anciens, puisqu'on en trouve des traces sur des dents fossiles d'Hommes préhistoriques (probablement des goudrons ou résines enfoncées dans un trou foré à l'aide des outils qui étaient utilisés pour forer les perles ou coquillages) [90].

Les plombages sont apparus pour la première fois en Chine au IV^e siècle av J-C. Cependant, ce n'est qu'à partir de 1850 que leur usage se répand. Au cours du XIX^e siècle, l'amalgame au mercure remplace progressivement l'amalgame à base d'or aux États-Unis [90].

La prothèse dentaire est la partie de la dentisterie qui s'occupe essentiellement de remplacer les dents absentes. La première prothèse dentaire connue date de 2 600 ans ; c'est une invention étrusque. Elle remplaçait trois incisives supérieures par une dent de vache retaillée et marquée de trait verticaux pour simuler les dents naturelles, fixée aux dents avoisinantes (incisive restante, et canines et prémolaires) par un fil d'or [91].

L'acte prothétique permettra de reconstituer les dents trop délabrées (suite à une carie ou une fracture) grâce à des couronnes, en métal ou en céramique. Il permet également de remplacer des dents manquantes, soit par un moyen fixe (bridge), soit par des appareils amovibles dits châssis métalliques ou stellites. Le dentiste travaille en association avec un prothésiste dentaire. Ce dernier travaille dans un laboratoire, avec un matériel très spécifique.

L'utilisation des alliages à base de métaux non précieux s'est imposée dans la pratique pour remplacer tout d'abord les alliages d'or pour la réalisation de châssis de prothèse adjointe partielle, pour des raisons essentiellement mécaniques, puis pour la confection des couronnes et des ponts, pour des raisons économiques en premier lieu, puis également pour des raisons techniques, comme dans la technique céramo-métallique, qui exige entre autre une résistance élevée à l'affaissement aux hautes températures et une forte rigidité.

2. Composition et microstructure

Plusieurs métaux et alliages sont utilisés en prothèse dentaire. Ils permettent la réalisation de reconstitutions fixées unitaires ou plurales, d'armatures pour prothèse scellée recouverte de cosmétique ainsi que de châssis de prothèse amovible. L'éventail de choix de matériaux est large, allant du métal pur, par exemple le titane, à l'alliage de plusieurs métaux (Titane-Nikel, Cobalt-Chrome, Nickel-Chrome...). Ce large choix implique des différences notoires de comportement, il est donc nécessaire d'avoir une bonne connaissance des matériaux pour faire le meilleur choix en fonction de l'indication et du patient.

2.1. Alliages Cobalt –Chrome (Co-Cr)

Les alliages Cobalt-Chrome sont principalement utilisés en chirurgie cardiovasculaire et orthopédique (le Vitallium par exemple contient : Co : 64% ; Cr : 30% ; Mo : 5% et d'autres substances). Ce dernier n'est absolument attaqué en milieu physiologique et répond à des critères de biocompatibilité [92].

La formulation des alliages Co-Cr est directement liée aux procédés de fabrication. En effet, si la présence du carbone (0,35% en masse) améliore la coulabilité des alliages, elle doit être minimisée dans le cas d'alliage forgés du fait de la formation des carbures qui réduisent la ductilité du matériau.

2.2. Alliages Titane-Nikel (Ti-Ni)

Les alliages Titane-Nikel contiennent 44,5% de Titane, 54,5% de Nickel. Les alliages de titane ont été fréquemment employés dans beaucoup d'applications médicales dues à leur résistance élevée de biocorrosion, leur biocompatibilité et leurs propriétés mécaniques [93]. Les originalités de la métallurgie du titane reposent d'une part sur sa structure cristalline et d'autre part sur le mécanisme de sa transformation allotropique [94].

2.3. Alliages de Titane (Ti)

Le titane employé en odontologie est le plus souvent soit « pur » soit « allié ». Le titane dit « pur » ou « non allié », ou plus exactement titane commercialement pur (Ti-Cp), présente sur le plan chimique des éléments incorporés tels que l'oxygène, le fer, le carbone, l'azote et l'hydrogène. En fonction du pourcentage de ces différents éléments, on distingue quatre types de Ti-Cp. Le tableau I.2 représente la composition chimique de ces types.

Tableau I.2 : Composition chimique du titane ``commercialelement pur`` selon la norme DIN 17850

Composition chimique (% en poids)						
	Fe max	O max	N max	C max	H max	Ti
Grade 1	0.15	0.12	0.05	0.06	0.013	Reste
Grade 2	0.20	0.18	0.05	0.06	0.013	Reste
Grade 3	0.25	0.25	0.05	0.06	0.013	Reste
Grade 4	0.30	0.35	0.05	0.06	0.013	Reste

3. Propriétés mécaniques

Le tableau I.3 représente les propriétés mécaniques des alliages étudiés au cours de ce travail.

Tableau I.3 : Propriétés mécaniques des alliages étudiés

Alliage	Résistance à la traction (Mpa)	Limite d'élasticité (Mpa)	Module d'élasticité (Mpa)	Allongement (%)	Dureté HRB	Température de fusion (°C)
Co-Cr	780	500	206 000	4 à 5	90	1400
Ti-Ni	875	400-500	70000-98000	4 à 10	814	1240-1310
TiCp2	340	275	110 000	20	150-1250	1670

Le titane commercialement pur offre un excellent équilibre entre solidité et ductilité. Il a une bonne résistance aux chocs et est facile à souder. Il a une bonne résistance à la corrosion dans les environnements fortement oxydants, les milieux alcalins, les solutions salines aqueuses et dans les environnements légèrement réducteurs. La faible densité du titane, le rapport solidité/poids élevé et la résistance à la corrosion en font le matériau idéal pour une large gamme d'applications.

Le Ni-Ti (composition : 50% Nickel, 50%Titane) permet de préparer les canaux sur un contre-angle car c'est un matériau très souple, flexible, il revient à sa forme initiale. Cependant, il a l'inconvénient de casser facilement. C'est un alliage super-élastique.

L'alliage Cobalt-Chrome est hautement résistant à la corrosion. Ses propriétés mécaniques sont excellentes en raison de sa dureté accrue et d'une meilleure résistance à la traction.

Cet alliage a vu son champ d'application dans le domaine médical et celui des soins dentaires s'étendre considérablement, notamment grâce à sa biocompatibilité, sa résistance à l'usure et le fait qu'il soit chimiquement inerte. On l'utilise également pour la fabrication d'éoliennes, d'outils de découpe et d'autres pièces mécaniques exigeant une grande résistance à l'usure.

IV. Corrosion

1. Définition

La corrosion est la dégradation (l'attaque) d'un matériau par le milieu environnant. Elle résulte de l'interaction physico-chimique entre un métal et le milieu. Elle conduit à une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement et du système technique constitué par les deux facteurs.

On distingue globalement deux types de corrosion :

- Corrosion aqueuse : le milieu corrosif est un électrolyte aqueux.
- Corrosion sèche qui se manifeste à haute température, le milieu corrosif est un gaz (O₂, HF, H₂S, ...).

Les processus de corrosion sont des réactions hétérogènes chimiques et électrochimiques.

Mais souvent la corrosion s'effectue par voie électrochimique.

2. Types de corrosion des alliages

Fontana a proposé une classification de la corrosion en huit catégories [95] :

- a) **Corrosion uniforme** : c'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Elle est rencontrée notamment au niveau des métaux exposés aux milieux acides.
- b) **Corrosion par piquûre** : se produit à la surface du métal par la formation de trous étroits (dizaines de micromètre) qui peuvent progresser rapidement en profondeur sous l'effet de certains anions tels que les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince.
- c) **Corrosion intergranulaire** : c'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique.
- d) **Corrosion sélective** : c'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.
- e) **Corrosion caverneuse** : due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique.
- f) **Corrosion érosion** : résulte de l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement de la matière. Elle a lieu souvent sur les matériaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.
- g) **Corrosion galvanique** : elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux et la dégradation du métal le moins résistant s'intensifie. Ce type de corrosion se trouve fréquemment en bouche contenant des alliages différents. Du fait que ce phénomène n'est pas propre à la dentisterie, il constitue une préoccupation majeure pour les électrochimistes et les ingénieurs métallurgistes que pour les dentistes.
- h) **Corrosion par fissuration (sous contrainte)** : Il s'agit d'un type de corrosion tout à fait général qui se produit sous l'action commune d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif. Elle se manifeste sous la forme de fissures qui peuvent être inter granulaires, soit transgranulaires. Les contraintes peuvent être, d'origine interne, provenant des opérations de mises en forme et des traitements thermiques, ou d'origine externe, qui résultent des conditions d'utilisation.

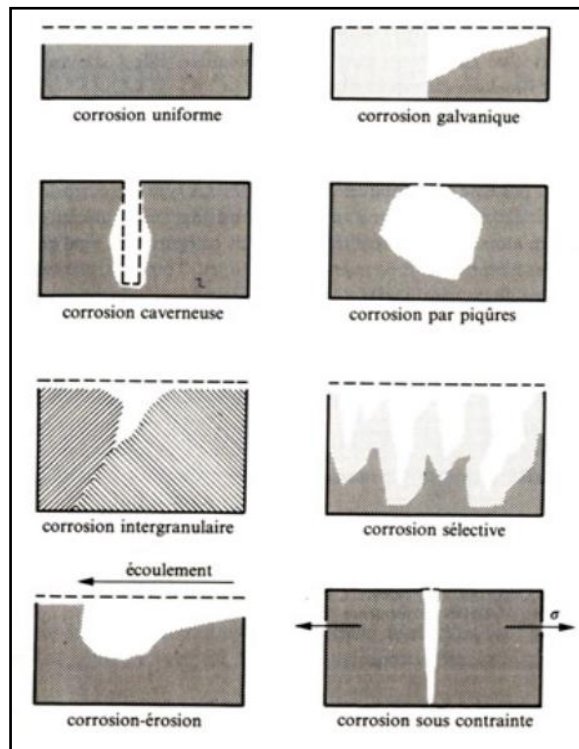


Figure 1.10 : Différents types de corrosion

V. Salives

Pour reprendre Robert [96], il y a deux types de salive, la salive naturelle, dont la qualité varie suivant de multiples facteurs, et la salive artificielle, dont la préparation varie suivant les techniques et les auteurs.

1. Salive naturelle

La salive est composée de sécrétions exocrines muco-séreuses théoriquement claires. Elle est issue de trois paires de glandes salivaires principales, chacune produisant un fluide de viscosité particulière, modifiant ainsi la composition et la texture de la salive totale, en fonction de leur sécrétion individuelle [97].

Ce sont les glandes parotides, les glandes sous-maxillaires (sous mandibulaires) et sublinguales, qui sont responsables de la sécrétion de 92 à 95 % de la salive. Le reste de la sécrétion, 5 à 8% est assuré par des glandes salivaires accessoires disséminées dans la cavité buccale, notamment les joues, le palais et les lèvres.

Chaque glande a un type de sécrétion particulier, variable dans le temps et avec les stimulations, le débit salivaire, et les heures de prélèvement. Le contrôle du flux salivaire se fait d'ailleurs par le système nerveux autonome.

Les méthodes de prélèvement et de dosage peuvent induire des résultats différents en particulier concernant la prolifération bactérienne et les taux protéiques. La composition de la salive est donc très variable.

1.1. Composants de la salive

La salive est un mélange complexe formé par le produit de sécrétion des glandes salivaires majeures et mineures et par le fluide sulculaire, elle contient également des bactéries, des débris alimentaires, et des cellules desquamées. Elle est composée à environ 99.5% d'eau, le reste consistant en divers éléments inorganiques (électrolytes) et organiques (protéines, glycoprotéines, composants plasmiques...).

1.1.1. Éléments inorganiques

Les principaux ions inorganiques de la salive sont : le sodium (Na^+), le potassium (K^+) et l'hydrogencarbonate (HCO_3^-), le chlorure (Cl^-). On trouve également en plus petites quantités le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le phosphate (PO_4^{3-}), le thiocyanate (SCN^-), le fluorure (F^-), l'iodure (I^-) et le nitrate (NO_3^-).

1.1.2. Éléments organiques

Les constituants organiques sont quantitativement peu importants dans la salive. Les protéines représentent l'élément majoritaire du matériel organique des sécrétions salivaires [98]. La concentration en protéines peut varier de 1 à 3 g/l de salive. Ces protéines sont diverses : glycoprotéines, protéines à activité enzymatique, immunoglobines, protéines plasmatiques [98].

1.2. Propriétés physico-chimiques de la salive

1.2.1. Température

La température orale, et donc celle du milieu salivaire, présente d'importantes variations circadiennes. Ses valeurs oscillent entre 36,2 et 37,2 degrés Celsius [99].

1.2.2. pH

La valeur du pH salivaire dépend principalement du dioxyde de carbone excrété dans la salive. Le pH de la salive est en moyenne de 6,8 chez un sujet sain. On observe d'importantes fluctuations du pH dans la salive. On peut observer comme valeurs limites des pH allant de 5,9 à 7,5 [100].

De nombreuses boissons ont un pH très acide (par exemple, le pH d'une boisson au cola peut atteindre 2,6 et celui d'un jus d'orange 3,5). Leur consommation a un effet direct sur le pH salivaire. La salive a la capacité de juguler ces baisses rapides de pH par son pouvoir tampon et son renouvellement.

1.2.3. Pouvoir tampon

Le pouvoir tampon de la salive, stimulée ou non stimulée, met en jeu principalement le système tampon hydrogencarbonate, tandis que les phosphates et les protéines jouent un rôle mineur. Le système tampon hydrogencarbonate agit pendant la prise alimentaire et la mastication lorsque le débit salivaire est important [98].

1.3. Facteurs de variation du débit salivaire

Le débit de la salive peut être influencé par plusieurs facteurs, citons :

- Les variations circadiennes ;
- Les variations circannuelles ;
- La déshydratation et l'hyperhydratation ;
- L'âge est responsable d'une diminution du débit salivaire ;
- Certains médicaments ont un effet sur le débit salivaire.

2. Salive artificielle

Une salive artificielle est un milieu d'essai simulant la salive naturelle. L'immersion des échantillons directement au sein des prélèvements de salive naturelle serait inappropriée à cet usage, pour plusieurs raisons : d'abord la difficulté à se procurer de la salive naturelle en grande quantité et à résoudre les problèmes d'asepsie inhérents à cette procédure. Mais le principal obstacle est la composition complexe et inconstante de la salive naturelle, très fortement variable d'un individu à un autre, et même au sein d'un seul individu. C'est pourquoi on préfère l'utilisation de la salive artificielle, reproductible et basée sur la composition moyenne de la salive naturelle, afin de standardiser les tests.

2.1. Solution de Ringer

C'est en fait une solution dite de Ringer employée initialement comme perfusion. Elle a été employée dans de nombreux tests de corrosion salivaire comme salive artificielle de référence mais, aujourd'hui son utilisation est limitée. Sa composition est représentée dans le tableau I.4 :

Tableau I.4 : Composition de la salive Ringer en g/l

Constituants	NaCl	KCl	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	$NaHCO_3$
Salive de Ringer	9	0,4	0,2	0,2

2.2. Solution de Fusayama

Cette solution est très employée dans de nombreuses études, son pH s'élève à 7,03. Elle est composée comme suit (tableau I.5) :

Tableau I.5 : Composition de la salive Fusayama en g/l [101]

Constituants	KCl	NaCl	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	$Na_2S \cdot 9H_2O$	Urée
Salive de Fusayama	0,4	0,4	0,906	0,690	0,005	1

2.3. Salive AFNOR

Le cahier des charges AFNOR, révision 8, d'octobre 2002 [97] indique la composition suivante pour les réactifs des essais de corrosion (Tableau I.6).

Tableau I.6 : Composition de la salive AFNOR en mmol/l [102]

Constituants	Cl^-	HCO_3^-	PO_4^{3-}	SCN^-	Na^+	K^+
Salive AFNOR	130,5	17,8	3,3	3,4	134,16	20,97

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

I. Généralités sur les électrodes modifiées

Les travaux réalisés ces dernières années se situent essentiellement à l'interface entre la chimie et la physique. Ces derniers temps, différentes stratégies ont été employées pour la modification de l'électrode. 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. Pour autant, les motivations sont communes :

- (i) L'amélioration de la sélectivité et de la sensibilité de la mesure électrochimique.
- (ii) La réduction des problèmes d'adsorption des produits d'oxydation à la surface de l'électrode.
- (iii) La prévention de réactions indésirables rivalisant cinétiquement avec les réactions ciblées.

Sans oublier les motivations d'ordres économique et temporel par le fait que ces méthodes sont moins coûteuses et moins consommatrices de temps par rapport aux autres méthodes analytiques classiques. Pour ces raisons, les électrodes chimiquement modifiées sont largement décrites comme des outils analytiques sensibles et sélectifs et sont adoptées dans différents domaines d'application : analyse en biologie clinique, suivi des procédés agroalimentaires, contrôle de l'environnement...

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 [103-105].

Depuis l'électropolymérisation du pyrrole par Diaz et ses collaborateurs [106], les électrodes modifiées ont été essayées dans des domaines d'applications divers : photosensibilisation, électrochromisme, anti-corrosion [107], batterie et accumulateur de faible poids, et également

électrocatalyse [108, 109]. 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) et ceux ayant des vertus thérapeutiques (antioxydants).

L'accroissement des connaissances dans ce domaine nécessite des efforts de recherche privilégiant à la fois le développement des 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 et d'évaluation d'antioxydant.

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 [110] désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe rédox, catalyseur, complexant, adsorbant,...) a été délibérément fixée. Les premiers dans ce domaine ont été Lane et Hubbard [111] 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 électrochimiques. 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 [112, 113].

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 [114,115]. 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 préconcentration. Pendant cette étape

d'accumulation, l'espèce cible est préconcentrée dans un petit volume à la surface de l'électrode, ce qui permet de mesurer de très faibles concentrations. L'étape de préconcentration 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, elles permettent de contrôler la sélectivité, d'augmenter la sensibilité et leur méthode de préparation va influencer la stabilité du système.

Une électrode de carbone vitreux modifiée avec 4, 4'-Oxydiphenylene Bisdiazoniumtétrafluoroborate a été utilisé comme un capteur voltampérométrique sensible pour les flavonoïdes [116]. Un système de production enzymatique contrôlée de radicaux superoxydes basé sur la xanthine oxydase a été utilisé. L'ajout d'antioxydants facilité par la décomposition du radical en plus de la dismutation spontanée [117]. L'oxydation électrochimique des acides caféïques, chlorogéniques, sinapiques, féruliques et p-coumariques a été étudiée par voltamétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux et modifiée de carbone vitreux [118] La co-immobilisation du cytochrome C et XOD sur électrode d'or modifiée et appliquée à la détermination de la capacité antioxydante de l'ail [119].

II. Procédures de modification des électrodes

Dans ce contexte, les électrodes chimiquement modifiées sont une voie prometteuse pour l'analyse de traces de métaux et des molécules antioxydantes par différentes méthodes électrochimiques : voltamétrie cyclique, voltamétrie à impulsion différentielle, voltamétrie à ondes carrés, chronoampérométrie, chronopotentiométrie, etc...

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

1. Modification de la surface des électrodes solides

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

1.1. Modification covalente

La modification covalente 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. [120] qui ont étudié la liaison de l'ion cobalt (Co^{2+}) par une fonction amide à la surface d'une électrode de carbone vitreux.

1.2. Modification par adsorption

Cette stratégie a été adoptée par plusieurs auteurs [121-123]. 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. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique ou inorganique et le type d'électrolyte [124].

1.2.1. 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 Walls. 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.

1.2.2. 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.

1.3. Modification par film polymérique ou modification multicouches

Une première étude décrivant la préparation électrochimique d'un film conducteur de polypyrrole a été publiée en 1968 [125]. Une étape importante dans le développement des polymères conducteurs s'est produite en 1979 quand Diaz et ses collaborateurs [126] ont montré que les films de polypyrroles synthétisés par électropolymérisation présentaient une conductivité électrique élevée et une bonne homogénéité [127]. Puis, d'autres polymères ont pu être obtenus par voie électrochimique : polyzulène, polythiophène, polyindole [128], polycarbazole [129], polyfluorènes [130]. Les premières électrodes modifiées par des complexes possédant un groupement électropolymérisable ont été décrites par Meyer et ses collaborateurs [131]. 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 [132] et porphyrines [133].

La modification d'une surface d'or par des polymères a suscité beaucoup d'intérêt depuis la première publication de Nuzzo et al. [134]. 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. [135] 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 [136].

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...) [137]. 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 doser le mercure en utilisant la voltamétrie linéaire par redissolution anodique [131]. 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 [132]. 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 [133].

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 [134] ou par des électrodes de diamant dopé au bore [135]. 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' IrO_2 , RuO_2 , SnO_2 et PbO_2 [136].

2. Modification directe : les électrodes à pâte de carbone

L'électrode à pâte de carbone (CPE) fut introduite dès 1958 par R. N. Adams [137], les propriétés de ce type d'électrode dépendent de la pureté des composés utilisés pour préparer la pâte, de la proportion carbone / agent liant [138], de la taille des particules de graphite, du traitement et du mode de renouvellement de la surface de l'électrode [139]. L'électrode à pâte de carbone utilisée est préparée en mélangeant de la poudre de graphite avec de l'huile paraffine en utilisant un mortier et un pilon. La pâte de carbone préparée est encastrée dans un corps d'électrode, comme une seringue en plastique ou un tube de verre. Deux types d'électrodes doivent être envisagés selon le liant assurant la cohésion de la pâte est conducteur ou non conducteur.

2.1. Electrodes à pâte de carbone à liant non conducteur

Les liants utilisés sont généralement les huiles de paraffine ou de silane, le nujol ou le bromoforme. La vitesse de transfert des électrons diminue avec l'addition du liant [140]. Le rapport liant-carbone est déterminé selon la consistance et les propriétés désirées de la pâte. Généralement ces rapports sont de 0.4g de paraffine pour 1.6g de carbone ou 2ml de nujol pour 1g de carbone. Dans le cas de ces électrodes, seule la fraction de composé électroactif se trouvant à l'interface pâte de carbone-électrolyte externe 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 [141]. Yao et al. [142] ont appliqué la méthode décrite par Kuwana [143] en dissolvant directement dans le liant, paraffine, un aldéhyde afin de fixer l'espèce électroactive 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 désirée.

2.2. 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.

3. Electrodes métalliques

Les électrodes métalliques se répartissent elles-mêmes en électrodes métalliques purs d'où un seul constituant, le métal lui-même, et électrodes à plusieurs constituants. Dans les premières 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.

3.1. Electrodes à base des métaux purs

Les métaux tels que le platine, l'argent, l'or, l'acier et le titane sont depuis longtemps utilisés [144] en raison de leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques. Ces électrodes sont très sensibles à des phénomènes d'adsorption. Pour ces électrodes on peut procéder par électrodéposition, pour modifier la surface de l'électrode.

3.2. Electrodes à base de métaux supportés ou additionnés

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. Enfin, 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 [145]. 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. Quelle 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 forces 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.

4. Les électrodes 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 [146]. Le film d'oxyde peut être préparé par oxydation ménagée et contrôlée du métal.

Conclusion

De nombreux efforts sont consacrés à l'étude et au dosage des polluants et des molécules antioxydantes les plus impliquées dans le système de défense antiradicalaire. Même si elles offrent des sensibilités et des sélectivités de mesures satisfaisantes, les méthodes analytiques généralement utilisées, telles que les chromatographies et les spectrométries, nécessitent l'utilisation de matériels coûteux et impliquent des protocoles opératoires compliqués avec des phases de prétraitement longues, rendant la mesure différée dans le temps.

Compte tenu de ce qui en découle, notre équipe s'est proposé d'élaborer des électrodes modifiées pour la détermination du pouvoir antioxydant de l'ail et de présenter une nouvelle génération d'électrodes destinées à la complexation et à la chélation des métaux.

Les matériaux prothétiques odontologiques, en nombre important, sont en constante évolution. Les moteurs de ces changements sont économiques, esthétiques et physiques. Il n'existe pas de matériau parfait, mais des matériaux plus ou moins indiqués pour une situation clinique donnée. Par conséquent, l'alliage convenable, en plus de sa biocompatibilité, devrait pouvoir résister aux conditions, les plus extrêmes qu'il peut être amené à subir en bouche, quelles que soient les conditions individuelles auxquelles il sera confronté.

Dans ce contexte, l'objectif principal de cette partie de travail est l'étude du comportement électrochimique des alliages Titane-Nickel, Cobalt-Chrome et du Titane (grade2) dans un milieu salivaire artificiel, de type *Fusayama Meyer*, et l'évaluation du comportement de corrosion de ces alliages sous l'effet de quelques pâtes de dentifrices les plus utilisées dans la région de Béni Mellal-Khénifra.

Références bibliographiques

- [1] D. Harman, "Aging: a theory based on free radical and radiation chemistry", *Journal of Gerontology*, Vol. 11, 1956.
- [2] D. Harman, "The aging process", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 78, 1981.
- [3] H. Sies, E. Cadenas, "Oxidative stress: damage to intact cells and organs", *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*, Vol. 311, 1985.
- [4] J. Delattre, J.-L. Beaudoux, D. Bonnefont-Rousselot, Tec & Doc Lavoisier (Paris), "Free Radicals and Oxidative Stress: Biological and Pathological Aspects", 2005.
- [5] I. M. Fearon, G. Phillips, T. Carr, M. Taylor, D. Breheny, S. P. Faux, "The role of oxidative stress in smoking-related diseases", *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, Vol. 8, 2011.
- [6] G. Lenaz, C. Bovina, M. D'Aurelio, R. Fato, G. Formiggini, M. L. Genova, G. Giuliano, M. Merlo Pich, U. Paolucci, G. ParentiCastelli, B. Ventura, "Role of mitochondria in oxidative stress and aging", *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 959, 2002.
- [7] T. C. Squier, "Oxidative stress and protein aggregation during biological aging", *Experimental Gerontology*, Vol. 36, 2001.
- [8] L. L. Ji, "Exercise at old age: does it increase or alleviate oxidative stress?" *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 928, 2001.
- [9] E. Cadenas, K. J. A. Davies, "Mitochondrial free radical generation, oxidative stress, and aging", *Free Radical Biology & Medicine*, Vol. 29, 2000.
- [10] A. M. Michelson, "Oxygen radicals", *Agents and Actions. Supplements*, Vol. 11, 1982.
- [11] A. Boveris, N. Oshino, B. Chance, "Cellular production of hydrogen peroxide", *Biochemical Journal*, Vol. 128, 1972.
- [12] M. P. Lehucher-Michel, J. F. Lesgards, O. Delubac, P. Stocker, P. Durand, M. Prost, "Oxidative stress and human disease. Current knowledge and perspectives for prevention", *Presse Médicale*, Vol. 30, 2001.
- [13] G. Arteel, L. Marsano, C. Mendez, F. Bentley, C. J. McClain, "Advances in alcoholic liver disease", *Best Practice & Research, Clinical Gastroenterology*, Vol. 17, 2003.
- [14] B. Halliwell, "Free radicals, reactive oxygen species and human disease: a critical evaluation with special reference to atherosclerosis", *British Journal of Experimental Pathology*, Vol. 70, 1989.
- [15] P. Wardman, "Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 18, 1989.
- [16] B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi, A. B. Ross, "Reactivity of perhydroxyl/superoxide radicals in aqueous solution", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 14, 1985.
- [17] W. K. Alderton, C. E. Cooper, R. G. Knowles, "Nitric oxide synthases: structure, function and inhibition", *Biochemical Journal*, Vol. 357, 2001.

- [18] P. C. Kuo, E. J. Alfrey, N. R. Krieger, K. Y. Abe, P. Huie, R. K. Sibley, D. C. Dafoe, "Differential localization of allograft nitric oxide synthesis: comparison of liver and heart transplantation in the rat model", *Immunology*, Vol. 87, 1996.
- [19] C.-H. Kuo, S.-M. Chen, "Ozonation and Peroxone Oxidation of Toluene in Aqueous Solutions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 35, 1996.
- [20] D. A. Wink, M. Feelisch, J. Fukuto, D. Chistodoulou, D. Jourdeuil, M. B. Grisham, Y. Vodovotz, J. A. Cook, M. Krishna, W. G. Degraff, S. Kim, J. Gamson, J. B. Mitchell, "The cytotoxicity of nitroxyl: possible implications for the pathophysiological role of NO", *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Vol. 351, 1998.
- [21] E. L. Ellis, "The influence of sulfhydryl groups and respiration on the rate of cell division", *Journal of Cellular and Comparative Physiology*, Vol. 4, 1933.
- [22] C. Sayre, S. R. Feaster, "Detection of hydrogen peroxide released by enzyme-catalyzed oxidation of an analyte", Brevet n°2008026102, 2008.
- [23] S. Moncada, "The L-arginine:nitric oxide pathway, cellular transduction and immunological roles", *Advances in Second Messenger and Phosphoprotein Research*, Vol. 28, 1993.
- [24] C. Mallozzi, A. M. Di Stasi, M. Minetti, "Activation of src tyrosine kinases by peroxynitrite", *FEBS letters*, Vol. 456, 1999.
- [25] Madamanchi et al; Oxidative stress and vascular disease. *Arterioscler, Thromb. Vasc.Biol*, 2005.
- [26] Mueller et al; ATVB in focus : redox mechanisms in blood vessels. *Arterioscler, Thromb.Vasc.Biol*; 25(2) , 2005.
- [27] Ceconi et al ;Oxidative in cardiovascular disease :myth or fact? *Arch.Biochem.Biophys.* 420(2), 2003.
- [28] Katsura et al; Coupling among energy failure, loss of ion homeostasis, and phospholipase A2 and C activation during ischemia. *J.Neurochem*; 61(5), 1993.
- [29] S. L. Budd, Mechanism of neuronal damage in brain hypoxia ischemia: focus on the role of mitochondrial calcium accumulation. *Pharmacol.Ther*, 80 (2), 1998.
- [30] O. Sorg, Oxidative stress: a theoretical model or a biological reality? *C.R. Biol*, 327(7), 2004.
- [31] A. V. Rao, B. Balachandran, Role of oxidative stress and antioxidants in neurodegenerative diseases. *Nutr. Neurosci*, 5(5), 2002.
- [32] J. Hardy, D. J. Selkoe, The amyloid hypothesis of Alzheimer's disease: progress and problems on the road to therapeutics. *Science*, 298 (5595), 2002.
- [33] M. P. Mattson, Oxidative stress perturbed calcium homeostasis and immune dysfunction in alzheimer's disease. *J. Neurovirol*, 8(6), 2002.
- [34] L. Migliore, CoppedèF. Genetic and environmental factors in cancer and neurodegenerative diseases. *Mutat. Res*, 512(2-3), 2002.

- [35] Favier A. Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *L'actualité Chimique*, N° 269-270, 2003.
- [36] T. Finkel, N. J. Holbrook, Oxidants, oxidative stress and the biology of ageing. *Nature*, 408 (6809), 2000.
- [37] P. S. Green, J. W. Simpkins, Neuroprotective effects of estrogens: potential mechanisms of action; *Int. J. Dev. Neurosci*, 18, 2000.
- [38] R. S. Sohal, R. J. Mockett, W. C. Orr, Mechanisms of the aging: an appraisal of the oxidative stress hypothesis. *Free Radic. Biol. Med.* 33(5), 2002.
- [39] J. Reiterr, Tand.-X, C. Osuna, E. Gitto, Actions of melatonin in the reduction of oxidative stress; *J. Biomed. Sci*,7, 2000.
- [40] X. Lerverve, Hyperglycemia and oxidative stress: Complex relationship with attractive prospects. *Intensive Care Med*, 29(4), 2003.
- [41] M. M. Berger, Nutritional manipulation of 68 lectrode stress: review of evidence. *Nutrition chimique et métabolisme*, 20(1). 2006.
- [42] R. Salvayre. N. Auge, Rôle de l'oxydation dans la genèse et la progression de l'athérosclérose. Chapman, Eds. Masson : Paris, (14), 2003.
- [43] Pr. Hedhili Lassad: maitre assistant à l'institut préparatoire aux études d'ingénieurs de Nabal. Tunisie.
- [44] Bénédicte PORTET. Recherche bioguidée molécules de molécules antipaludiques d'une plante Guyanaise. Thèse. TOULOUSE, 2007.
- [45] R. Rivlin, Historical perspective on the use of garlic. *Journal of Nutrition*, 131, 2001.
- [46] S.H. Oma, Garlic and Cardiovascular Diseases. *Natural Products*, 2013.
- [47] Suleria, H.A.R , et al, Garlic (*Allium sativum*): diet based therapy of 21st century—a review. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, vol 5, 2015.
- [48] N. Trefeil, L'ail (*Allium sativum*) : Botanique, composition chimique, propriétés antioxydantes. Thèse : Pharmacie : Limoges, 1997.
- [49] M. Corzomartinez, N. Corzo, M. Villamiel, Biological properties of onions and garlic. *Trends in Food Science & Technology*, vol 18, 2007.
- [50] D.R. Lovley, J.R. Lloyd, Microbes with a mettle for bioremediation. *Nat. Biotechnol* 18 ,2000.
- [51] A. Gelabert, O. Pokrovsky, J. Viers, J. Schott, A. Boudou, Feurtetmazel, Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation. *Geochimicaet Cosmochimica Acta*, 70, 2006.
- [52] A.E. Martell, The influence of natural and synthetic ligands on the transport and function of metal ions in the environment, *Pure Appl. Chem*, 44, 1975.
- [53] J.L. Vignes, 'Données industrielles économiques géographiques sur des produits inorganiques et métaux'. 5 ème édition, SESDIC, Cachan, 1993.

- [54] D. Giannissis, ' Etude des interactions des substances humiques avec les cations des métaux lourds', Thèse, Rennes, 1986.
- [55] J.A. Oleszkiewicz et V.K. Sharma, ' Simulation and inhibition of anaerobic processes by heavy metals', *Review Biol. Wastes*, 31, 1990.
- [56] H. Babitch et G. Stotzky, ' Influence of chemical speciation on the toxicity of heavy metals to the microbiota'. *Aquatic toxicology* Nriagu, 33, 1983.
- [57] Mahan, B.H. Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S.A, 1987.
- [58] Jr. Hurlbut , C.S. et C. Klein, *Manual de Mineralogía de Dana*. Editorial Reverté, Barcelona, 564, 1982.
- [59] J.D. Rimstidt, et D.J. Vaughan . Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5), 2003.
- [60] J.M. Bigham et D.K. Nordstrom, Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. In: C.N, J.L. Alpers, Jambor et D.K. Nordstrom (Eds.), *Sulfate Minerals Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C, 2000.
- [61] , J.L. Jambor, D.K. Nordstrom, et C.N. Alpers, Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. In: C.N, J.L. Alpers, Jambor et D.K. Nordstrom (Eds.), *Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Washington, D. C, 2000.
- [62] R.E. Stoffregen, C.N. Alpers, et J.L. Jambor, Alunite-Jarosite Crystallography, Thermodynamics, and Geochronology. In: C.N. J.L. Alpers, Jambor et D.K. Nordstrom (Eds.), *Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C, 2000.
- [63] F.Velasco, A. Alvaro, S. Suarez, J.M. Herrero, et I. Yusta, Mapping Fe-bearing hydrated sulphate minerals with short wave infrared (SWIR) spectral analysis at San Miguel mine environment, Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 87(2), 2005.
- [64] O.P.S, Guías para la Calidad del Agua Potable. Criterios relativos a la salud y otra información de base. *Publicación científica 506. Organización Panamericana de la Salud*, Washington, 350, 1987.
- [65] H.K. Wedepohl, The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1995.
- [66] F.J. Millero, The physical chemistry of estuaries. In: T. Church (Ed), *Marine Chemistry in the Coastal Environment*. ACS Symposium Series 18. American Chemical Society, 1975.
- [67] Callender, E. Geochemical effects of rapid sedimentation in aquatic systems: minimal diagenesis and the preservation of historical metal signatures. *Journal of Paleolimnology*, 23(3), 2000.
- [68] R.J. Garrels, et C.L. Christ, *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper and Row, New York, 1965.

- [69] Anonyme, Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial santiagoLtda., Lima, 2800, 2007.
- [70] J.E. Fergusson, The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, 1.Pergamon Press, Oxford, 1990.
- [71] G.S. Plumlee, et T.L. Ziegler, The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, 2003.
- [72] J.O. Leckie, et J.A. Davis, Aqueous environmental chemistry of copper. In: J.O. Nriagu (Ed.), Copper in the Environment. Wiley, New York, 1975.
- [73] HSDB – Copper, Hazardous Substances Data Banks National Library of Medicine, 2002.
- [74] OMS IPCS - Environmental Health Criteria n°200: copper. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety, 1998.
- [75] Hopper S.H. and Adams H.S. – Copper poisoning from vending machines. Public Health Rep,73, 1958.
- [76] Prof. J.-C. Bünzli, Chimie de coordination, Chimie de coordination-2005/6 Ch.1.
- [77] Saji, T., Chem. Lett, 13, 1986.
- [78] P. D. Beer, P. Gale, Z.Chen, M . Drew, , J. A. Heath, M. Ogden, , H. R.Powell, , Inorg. Chem. 36, 1997.
- [79] P. D. Beer, C. Blackburn, J. F Mc Aleer , H. Sikanyika, Inorg. Chem, 29, 1990.
- [80] , P. D. Beer, Z. Chen, , M. Drew, G. B. ; P. A. J. Gale, Chem. Soc., Chem. Com, 1995.
- [81] P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, Coord.Chem. Rev., 1999
- [82] P. D. Beer, Z. Chen, A. Grieve, J.Haggitt, Chem. Soc.Chem. Com.,1994.
- [83] J. Shreurs, E. Barendrecht, Recl.Trav.Chem. Pays-Bas, 103, 1984.
- [84] R.J. Waltman, J. Bargon, J.Can, Chem., 64, 1986.
- [85] H.D. Abruna, Coord. Chem. Rev., 86, 1988.
- [86] Shreurs J. ;Barendrecht E. ; Recl.Trav.Chem. Pays-Bas, 103, 1984.
- [87] R.J. Waltman, J. Bargon, J. Can. Chem., 64, 1986.
- [126] H.D . Abruna, Coord. Chem. Rev., 86, 1988.
- [88] A. El Mhammedi, A. Chtaini, A. El Bouadili , Bull. Electrochem., 20 (12), 2004.
- [89] P. D. Beer, Z. Chen, A. Grieve, J. Haggitt, J. Chem. Soc.Chem. Com., 1994,
- [90] Le courrier de dentiste, décembre 2011.
- [91] Yves Coppens, Le Présent du passé. L'Actualité de l'histoire de l'Homme, Paris, Éditions Odile Jacobs, 2009.
- [92] J. Brugirard, Etude du comportement électrochimique des métaux et alliages, Paris, Prélat Ed., 282, 1970.
- [93] H.Wen-Fu, P.Chang-Hung, W.Shih-Ching, H .Hsueh-Chuan, Alloys and Compounds 472, 2009.

- [94] F. Guillemot, Thèse de doctorat, Université de Renne : Etude métallurgiques d'alliage de titane pour Application biomédicale, 2000.
- [95].M. Fantana, corrosion Engineering, 3rd edition, McGraw Hill International, New York, 556, 1987.
- [96]. M. Robert, Comportement des matériaux cosmétiques céramiques et composites dans le milieu salivaire : étude expérimentale. Th. Chir. Dent. Nancy-1, n° 28 : 155f, 2000.
- [97]. Beauchat Marjorie Comportement de la céramique dans le milieu salivaire. – 164f Th. Chir. Dent. : Nancy 1, 31, 1998.
- [98] C. Pellerin , B. Pellat Biochimie odonto-stomatologique. Paris : Masson, 1986.
- [99]C.Dawes, Circadian rhythms in human salivary flow rate and composition. J. Physiol., 220,1972
- [100]C.Fenoll,J.V.Palomares,V.Munoz Montagud, Sanchiz et al. Unstimulated salivary flow rate, pH and buffer capacity of saliva in healthy volunteers. Rev. Esp. Enferm. Dig., 96, 11, 2004.
- [101]. Fusayama Meyer, F. Laurent et coll, 2001; B. Grosogeat et coll,1991.
- [102]. J-Y. Gal, Y. Fovet, M. Abid-Yadzi About a synthetic saliva for in vitro studies Talanta, 53 2001.
- [103] J.L. Anderson, Jr L.A. Coury, et J. Leddy, Anal. Chem., 70, 1998.
- [104] R. F.Lane, A. T. Hubbard, J. Phys. Chem., 77, 1973.
- [105] H.O. Finklea, Electroanal. Chem., 19, 1996.
- [106] A. J. Downard, Electroanalysis, 12, 2000.
- [107] R. W. Murray, Electroanal. Chem., 13, 1984.
- [108] M. Kaneko, D.Woehrle, Adv. Polym. Sci., 84, 1998.
- [109] Elif MevlidiyeSarıtaş, Ecir Yılmaz, Anal. Bioanal. Electrochem., 3 (6), 2011.
- [110] S. Ignatov, D. Shishniashvili, B. Ge, F.W. Scheller, F. Lisdat, Biosensors and Bioelectronics. 17 (3), 2002.
- [111] W.R. Sousa, C D Rocha, C. Lúcia Cardoso, D. Helena S Silva, M. Valnice B Zanon, Journal of Food Composition and Analysis 17(5), 2004.
- [112] Montserrat Cortina-Puig, Talanta 79, 2009.
- [113] J. Schreurs, Thesis, Eindhoven University of Technology, 1983.
- [114] R. F. Lane, A. T. Hubbard, J. Phys. Chem., 77, 1973.
- [115] Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, Anal. Chim.Acta, 387, 1999.
- [116] M. Kopanica, L. Novotny, Anal.Chim.Acta, 368, 1998.
- [117] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453, 1980.
- [118] A. Dall'olio, G. Dascola, V. Varacca, C.R. Acad. Sci. Paris, 267, 1968.
- [119] A. F. Diaz, K. K. Knazawa, G. P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 635,1975.
- [120] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini; Electrochemical polymerization of pyrrole. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 14, 1979.
- [121] G.Touillon, F. Garnier, J. Electroanal. Chem., 135, 1982.

- [122] A. Desbene-Monvernay, P. C. Lacaze, *J. electroanal. Chem.*, 129, 1981.
- [123] J. Rault-Berthelot, J. Simonet, *N. J. de chimie*, 10, 1986.
- [124] H. D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T. J. Meyer, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1981.
- [125] S. Cosnier, A. Deronzier, J. C. Moutet, *Inorg.Chem.*, 27, 1988.
- [126] A. Bettelheim, B. A. White, S. A. Raybuck, R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, 26, 1987.
- [127] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1983.
- [128] D. M. T. O'riordan, G. G. Wallace, *Anal. Chem.*, 58, 1986.
- [129] M. A. Rahman, D. S. Park, M. S. Won, Park, S. M. Shim Y.-B., *Electroanalysis*, 16, 2004.
- [130] E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis, J. O. Besenhard, *Synth. Met.*, 14, 1986.
- [131] E. A. Vitchiniskaia, L. L. Zeigman, S. G. Morton, *Electroanalysis*, 7, 1995.
- [132] H. Huang, P. K. Dasgupta, *Anal. Chim. Acta*, 380, 1999.
- [133] I. Svancara, M. Pravda, M. Hvizdalo, K. Vytras, K. Kalcher and *Electroanalysis*, 6, 1994.
- [134] Y. J. Feng, X. Y. Li., *Water Res*, 37, 2003.
- [135] L. Codognoto, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, *J. Appl. Electrochem.*, 33, 2003.
- [136] B. Idbelkas, D. Takky, *Ann. Chim.Sci. Mater.*, 26, 2001.
- [137] R. N. Adams, *Anal. Chem.* 30, 1958.58
- [138] J. Lindquist, *Anal. Chem.* 45, 1973.
- [139] K. Stulik et V. Pacakova, "Electroanalytical measurements in flowing liquids" Ellis Hoewood, Chichester, UK, 1987.
- [140] J. Wang, T. Martinez, *Electroanalysis*, 2, 1990.
- [141] J. Linqvist, *Anal.Chem.*, 45, 1973.
- [142] K. Kalcher, *Electroanalysis*, 2, 1990.
- [143] K. Ravichandran, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, 55, 1983.
- [144] T. Yao, S. Musha, *Anal.Chim.Acta*, 110, 1979.
- [145] M.C. Carneiro, L. Puignou, M.T. Galceran, *Ana.Chim.Acta*, 408(1-2), 2000.
- [146] M.C. Carneiro, L. Puignou, M.T. Galceran, *J. Chromatogr.A*, 669(1-2),1994.

Chapitre II :

Techniques expérimentales

Ce chapitre a pour objectif d'exposer les éléments, principes et méthodes électrochimiques nécessaires à la compréhension des résultats et des interprétations qui seront présentés aux chapitres suivants. Il ne constitue pas une description exhaustive des méthodes électrochimiques existantes, mais se focalise sur les techniques expérimentales utilisées par la suite.

I. Généralités

1. Electrochimie

L'électrochimie a pour but d'étudier les changements chimiques causés par le passage d'un courant électrique. De façon générale, un capteur électrochimique est un récepteur dont la réponse dépend de la composition chimique de l'échantillon et d'un transducteur qui transforme une énergie en signal électrique mesurable. Plus précisément, un potentiel apparaît lorsqu'un conducteur (électrode de travail et/ou contre électrode) est immergé dans un électrolyte contenant deux espèces capables de donner ou d'accepter des électrons. L'établissement du potentiel devient possible par un échange d'électrons entre l'électrode et l'électrolyte : par exemple, des électrons sont donnés par l'électrode métallique à une espèce qui est sous sa forme oxydée (réduction) et simultanément une espèce se réduit pour donner des électrons au niveau de la contre électrode (oxydation) [1]. Ces capteurs opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue. Ils peuvent être classés selon leur mode de transduction : potentiométrique [2,3], ampérométrique [4] ou impédimétrique [5,6].

Un processus électrochimique est donc constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers une interface formée par la mise en contact d'un conducteur électronique (métaux, semi-conducteurs, conducteurs électroniques) et d'un conducteur ionique (solutions électrolytiques, électrolytes solides, sels fondus). Les états d'équilibres d'un système sont appréhendés par une étude thermodynamique [7].

L'élaboration d'un capteur électrochimique met en jeu diverses variables lors de l'analyse du composé. Ces variables peuvent être classées en différents groupes (Figure II.1) [1] :

- Les électrodes peuvent être différentes, que ce soit pour la référence (Ag/AgCl, électrode normale à hydrogène (ENH), électrode au calomel saturé (ECS), pseudo référence, ...), que pour les contre-électrodes et les électrodes de travail (or, platine, carbone, argent, ...). Leurs géométries, tant par leurs tailles que par leurs formes, jouent un rôle important sur le signal obtenu. Pour améliorer la détection, il est aussi possible de modifier chimiquement la surface de l'électrode de travail.
- Lorsqu'un dispositif portable est créé le mode de transport de matière est généralement sans agitation pour optimiser la répétabilité des mesures.
- Lors de l'analyse, les solutions doivent contenir un électrolyte support afin d'assurer le transfert des électrons quelle que soit la concentration de l'espèce à détecter. Le milieu peut être protique ou aprotique et son pH dépend de l'expérience effectuée.
- Concernant les variables électriques, c'est la réponse du courant en fonction du potentiel ou du temps qui est mesuré dans les systèmes dit ampérométriques.
- Les variables externes comme la température et la pression doivent être considérées. On travaille généralement à 25°C et à pression atmosphérique.

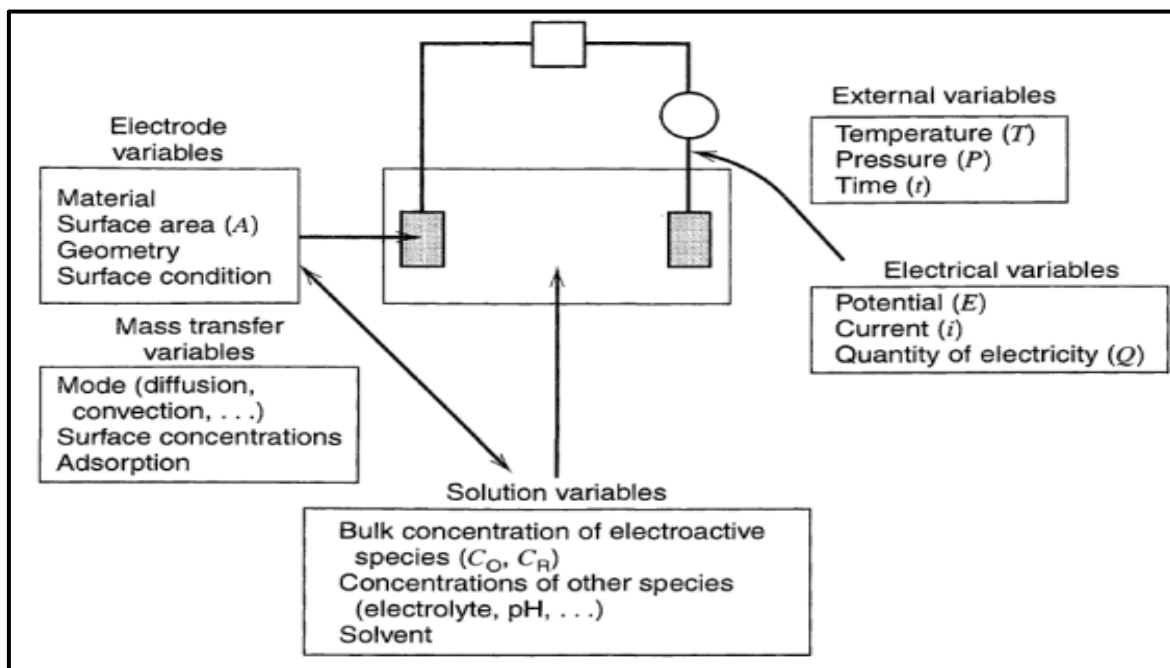


Figure II.1 : Schéma des variables affectant le taux de réaction chimique à la surface de l'électrode [1]

2. Grandeurs caractéristiques

2.1. Potentiel

En électrochimie, le potentiel reflète la force à laquelle les électrons se déplacent entre les électrodes et il est lié à l'énergie libre de la réaction globale. Le potentiel dépend pour une réaction spécifique, des concentrations (ou plus précisément des activités) des produits et des réactifs et de la température selon l'équation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Où :

E est le potentiel expérimental mesuré (V)

E^0 est le potentiel standard de la réaction (V)

R est la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T est la température (K)

n est le nombre d'électrons transférés lors de la réaction (sans unité)

F est la constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

a_{ox} est l'activité de la forme oxydée de l'analyte (sans unité).

a_{red} est l'activité de la forme réduite de l'analyte (sans unité).

Si d'autres espèces (telles que les ions H^+) participent à la réaction, leurs activités doivent également être incluses dans l'équation pour le calcul du potentiel.

La modification du potentiel peut forcer des réactions non spontanées à se produire et augmenter la vitesse d'une réaction. Une augmentation du potentiel va induire ou accélérer une oxydation tandis qu'une diminution du potentiel va induire ou accélérer une réduction.

2.2. Charge

La charge correspond à une mesure du nombre d'électrons. La constante de Faraday représente la charge électrique par mole d'électrons et vaut $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.3. Courant

Le courant reflète la vitesse à laquelle se déplacent les électrons, il est exprimé en ampères (A) ou en coulombs par seconde ($\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$). Le courant est proportionnel à la vitesse instantanée de la réaction électrochimique. Il existe de nombreux facteurs qui influent sur la vitesse de réaction notamment la surface électroactive (SEA) de l'électrode, la concentration des réactifs, la température, la viscosité de la solution et le potentiel appliqué.

Le courant mesuré lors d'une mesure électrochimique peut provenir de la réaction d'oxydoréduction (courant faradique) et/ou d'un courant de fond. Ce courant de fond peut être dû à l'électrolyse des impuretés, à l'électrolyse du solvant, à l'électrolyse du matériau à la surface de l'électrode et au courant capacitif. L'électrolyse du solvant et l'électrolyse de l'électrode peuvent être minimisées ou éliminées en travaillant uniquement à des potentiels dans lesquels ces réactions ne se produisent pas de façon significative. Cette gamme de potentiels est appelée la fenêtre de potentiel. Le courant capacitif est quant à lui dû à l'interface électrode-solution qui se comporte comme un condensateur électrique en stockant une charge. La solution utilisée a donc une importance lors d'une mesure électrochimique.

2.4. Solution

Afin de minimiser le courant capacitif, la solution utilisée lors de la réaction électrochimique doit être ioniquement conductrice de sorte qu'un excès de charge ne s'accumule pas au niveau des électrodes. L'eau pure n'est pas suffisamment conductrice et les analytes lorsqu'ils sont ioniques sont souvent à des concentrations trop faibles pour être suffisamment conducteurs. La solution est donc habituellement conductrice grâce à l'addition d'ions en solution qui n'affectent pas la mesure (appelés électrolytes). La concentration de l'électrolyte est généralement supérieure à celle de l'analyte et elle est de l'ordre de 0,1M. Une concentration élevée de l'électrolyte permet également de maintenir une force ionique élevée et constante de la solution malgré de petites variations de concentration en analyte lors de la réaction électrochimique. L'activité de l'analyte est ainsi proportionnelle à la concentration pour que le potentiel dépende directement de la concentration. Il est important de choisir un électrolyte qui n'interfère pas avec la mesure.

II. Biocapteurs électrochimiques

Depuis le premier biocapteur électrochimique développé par Clark et Lyon en 1962 pour la détection du glucose sanguin [8], la communauté scientifique a connu ces dernières années un effort considérable dans le domaine des biocapteurs électrochimiques et leur intégration dans les dispositifs LOC. Au-delà de la détection du glucose sanguin chez les personnes diabétiques, les biocapteurs électrochimiques se retrouvent dans diverses applications comme le diagnostic médical, les sciences de la vie (médecine [9], biologie, etc.), l'analyse de l'environnement (pollution des eaux, du sol et de l'air), l'analyse alimentaire (présence de toxine, bactéries et traçabilité) ou encore la sécurité et la défense [10] (détection d'agent pathogène lié au bioterrorisme). Ces biocapteurs ont pour principe d'immobiliser un biorécepteur sur les surfaces des électrodes de travail (Pt, Au, Ag, matériaux carbonés...) qui répondent aux impulsions électriques appliquées en courant ou en potentiel [11]. Ces biocapteurs peuvent être conçus facilement et permettent la conception d'un dispositif portable, simple à utiliser et à usage unique avec un faible coût de production. La plupart de ces biocapteurs seraient adaptés à l'analyse en temps réel qui est principalement basée sur la variation du courant ou du potentiel ou de l'impédance, résultant des interactions qui se produisent entre le transducteur et les biomolécules [11].

III. Principe d'une cellule à trois électrodes

Les réactions d'oxydation ou de réduction s'effectuent dans une cellule électrochimique contenant une solution dans laquelle se trouvent des ions. Au sein de cette cellule, une électrode de travail et une contre-électrode assurent la circulation du courant. C'est la réponse obtenue au niveau de l'électrode de travail qui est observée. Une électrode de référence est ajoutée à ce milieu afin de pouvoir contrôler en permanence le potentiel de la solution [1]. En effet, cette électrode de référence est isolée dans un environnement ionique saturé afin qu'elle conserve toujours le même potentiel. Ainsi le potentiel présent dans le milieu d'analyse est déduit par rapport à cette référence et un rétrocontrôle assuré par un potentiostat qui permet de régler régulièrement les variations de potentiel pendant l'analyse [1]. La Figure II.2 présente le montage nécessaire pour l'utilisation d'un système à trois électrodes :

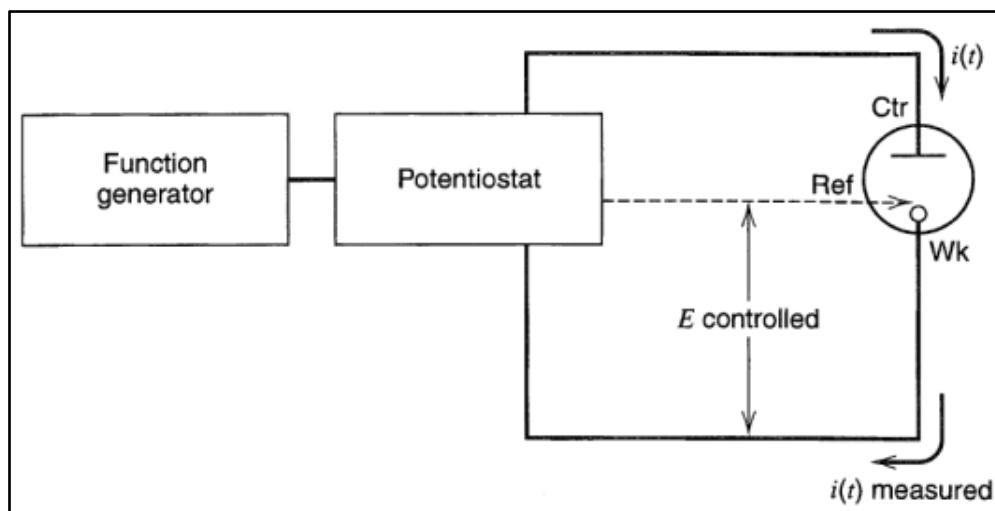


Figure II.2 : Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes [12].

Lors d'une expérience électrochimique, trois types de grandeurs sont donc importantes : le temps, le courant et le potentiel. Certaines notions électrochimiques notables sont rappelées ici :

- Il existe un potentiel d'équilibre qui dépend du potentiel standard E° et du milieu, et qui est spécifique selon la nature et la concentration des espèces en solution.
- La quantité d'électrons traversant l'électrode pendant une réaction électrochimique est la charge totale Q en Coulomb. La relation entre la charge totale et la quantité de produit formé lors des réactions chimiques à la surface de l'électrode est donnée par la loi de Faraday [1].
- La réaction d'oxydoréduction engendre une réponse, le courant faradique, qui circule à travers l'interface électrode/solution. Il est donc possible de relier la vitesse de réaction ayant lieu à la surface de l'électrode avec le courant selon l'équation équation II.1 suivante :

Equation.II.1:
$$v(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) = \frac{i}{nFA}$$

Avec : i le courant en ampère, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F la constante de Faraday et A la surface de l'électrode en centimètre carré.

- Enfin, une double couche existe sur l'électrode pendant l'oxydation ou la réduction d'une espèce. Cette double couche représente l'accumulation de charges à l'interface électrode/solution due à la polarisation de l'électrode. Elle agit comme un condensateur créant un courant capacitif. Ce courant capacitif est dépendant du potentiel et est présent même en absence de réduction ou d'oxydation d'une espèce en solution [1].

IV. Facteurs influençant les réactions électrochimiques

1. Généralités et paramètres mis en jeu

A l'échelle de la surface de l'électrode, des facteurs influençant le courant faradique peuvent être définis. La réaction à la surface de l'électrode est composée d'une série d'étapes qui transforment une espèce dissoute oxydée A sous sa forme réduite B dans la solution ou inversement dans le cas d'une oxydation. En général le courant est gouverné par les procédés suivants :

1.1. Transport de matière

Par exemple le passage de l'espèce oxydée ou réduites de la solution vers la surface de l'électrode par diffusion, électromigration et convection naturelle ou forcée.

1.2. Transfert d'électron(s) à la surface de l'électrode (Transfert de charge)

C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double couche.

1.3. Réactions chimiques précédant ou suivant le transfert d'électron(s)

Celles-ci peuvent être homogènes (ex : protonation ou dimérisation) ou hétérogènes (ex : réaction catalytique) à la surface de l'électrode.

1.4. D'autres réactions à la surface de l'électrode

Telles que l'adsorption, la désorption, ou la cristallisation (électrodépôt) [1].

Les facteurs 2 et 4 dépendent du potentiel. La Figure II.3 permet de schématiser ces procédés à la surface de l'électrode :

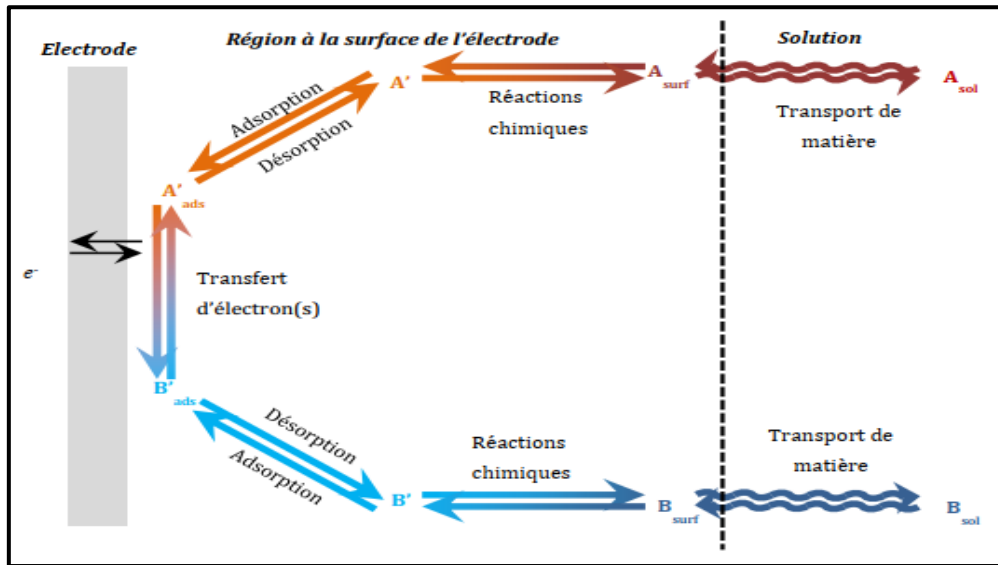


Figure II.3 : Réactions ayant lieu à la surface de l'électrode [1]

2. Transport de matière

Le cas le plus simple est de considérer des réactions chimiques à l'électrode assez rapides par rapport au phénomène de transport de matière. Il intervient dans la réaction de surface lorsque l'espèce migre aux alentours de la surface de l'électrode, ou à l'inverse s'écarte, de telle sorte que les équilibres sont modifiés. Ainsi les potentiels électrique et chimique du volume déplacé dans la solution varient. Ce transport de matière peut s'effectuer selon trois mécanismes :

- **La migration** correspond au mouvement d'un élément chargé sous l'influence d'un champ électrique (un gradient de potentiel électrique).
- **La diffusion**, quant à elle, reflète le mouvement de l'élément sous l'influence du gradient de potentiel chimique (gradient de concentration).
- **La convection** est due à un phénomène physique, soit par convection naturelle (créée par les gradients de densité) ou forcée, avec une agitation définissant trois régions ; stagnante, laminaire et turbulente [1].

Ces trois paramètres permettent de définir le transport de matière vers une électrode selon l'équation de *Nernst-Planck* (Equation.II.2), pour un transfert à une dimension selon l'axe x [13] :

$$\text{Equation.II.2: } J_A(x) = -D_A \frac{\partial C_A(x)}{\partial x} - \frac{Z_A F}{RT} D_A C_A \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_A v(x)$$

Avec

$J_A(x)$ le flux de l'espèce A à la distance x de la surface ($ml.s^{-1}.cm^{-2}$)

D_A le coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$)

$\frac{\partial C_A(x)}{\partial x}$ le gradient de concentration à la distance x

$\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ le gradient de potentiel

Z_A la charge de l'espèce A (sans dimension)

C_A la concentration de l'espèce A ($mol.cm^{-3}$)

$v(x)$ la vitesse ($cm.s^{-1}$) avec laquelle un volume de l'élément en solution se déplace selon l'axe x.

3. Flux de diffusion

Considérons le cas d'une réduction sur une électrode plane. L'espèce A se réduit à l'interface électrode/solution et sa concentration diminue au voisinage de l'électrode. Ceci crée un gradient de concentration qui se développe sur une certaine distance à partir de l'électrode (Figure II.4). Cette distance augmente lorsque le temps d'électrolyse augmente. Le volume de la solution proche de l'électrode dans lequel le flux de diffusion est défini représente la couche de diffusion. Le profil de concentration s'incline au fur et à mesure que la couche de diffusion s'élargit. Il en résulte une diminution de la valeur absolue du courant en fonction du temps. Il s'agit donc d'un état ou d'un régime transitoire (Figure II.4).

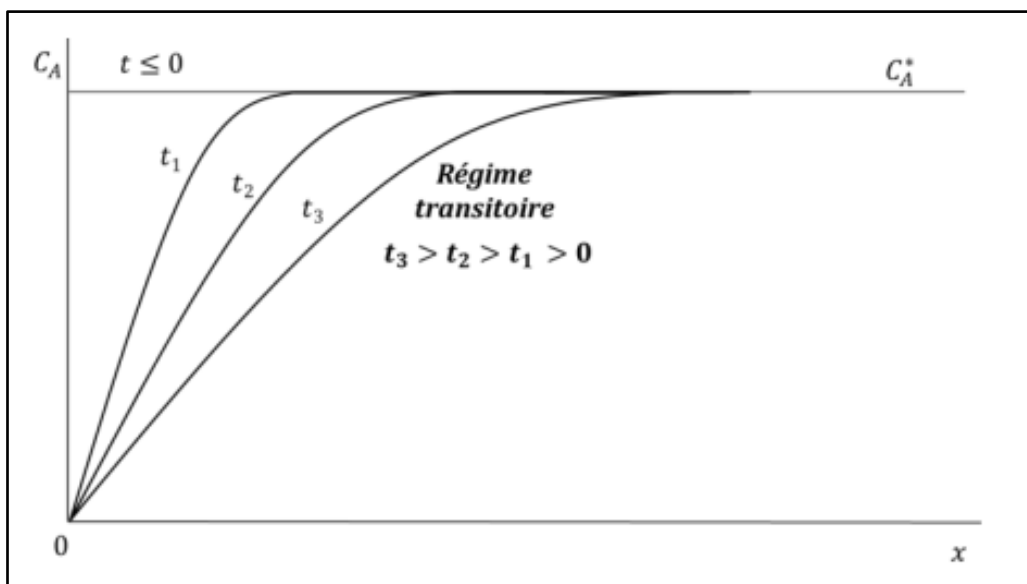


Figure II.4 : Profil de concentration pour différents temps d'expérience, avec la représentation de l'état transitoire.

En considérant une situation sans agitation de la solution où toute l'espèce A est réduite en B sur une électrode plane, le transport de matière n'est plus régi que par le flux de diffusion. Ce flux peut s'exprimer dans un système à trois dimensions, dépendant de la distance x à l'électrode et par rapport au

temps. Le nombre de moles de l'espèce électroactive qui diffuse par unité de surface et par unité de temps, est donné par la première loi de Fick (Equation.II.3) [13] :

$$\text{Equation.II.3: } J_A(x, t) = -D_A \frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x}$$

Ainsi le flux de A vers la surface de l'électrode est proportionnel au courant.

Il est donc possible de relier le courant limite de diffusion $i_d(t)$ à la concentration de l'espèce A en fonction du temps, du coefficient de diffusion et de la surface de l'électrode *via* l'équation de Cottrell (équation. II.4) [12] :

$$\text{Equation. II.4: } i(t) = i_d(t) = \frac{nFSD_A^{1/2}C_A^\circ}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Avec : n le nombre d'électrons échangés en (mol), F la constante de Faraday en ($C.mol^{-1}$), S la surface de l'électrode en (cm^2), t le temps en (s), C_A° la concentration initiale de l'espèce A en solution en ($mol.cm^{-3}$) et D_A le coefficient de diffusion de A en ($cm^2.s^{-1}$).

En présence d'un excès d'électrolyte support, le coefficient de diffusion D a une valeur propre à l'espèce qui diffuse et est indépendante de sa concentration. Par contre, sa valeur dépend de la nature et de la concentration de l'électrolyte support. Ainsi, selon la réponse du courant obtenue lors de l'analyse, il est possible de déterminer directement la concentration de l'espèce A en solution. Cette proportionnalité est la base de la conception de capteurs ampérométriques.

V. Méthodes électrochimiques utilisées

1. Voltamétrie

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés, présents dans la solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel appliquée entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'une part d'identifier un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques) et de déterminer leurs concentrations d'autre part, sans oublier son rôle dans l'étude cinétique des réactions mises en jeu.

1.1. Composants et principes des techniques voltamétriques

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont illustrées par la figure II.5 Elles sont composées par :

- Une cellule électrochimique de mesure comportant trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont :
 - i) Une électrode de travail (ET), parfois appelée électrode indicatrice, constituée par l'électrode modifiée utilisée ;

- ii) Une électrode de référence (calomel saturée $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ ou $Ag/AgCl$) reliée à un capillaire de Luggin ;
 - iii) Une contre électrode (CE) ou bien nommée électrode auxiliaire, constituée par une plaque de platine.
- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

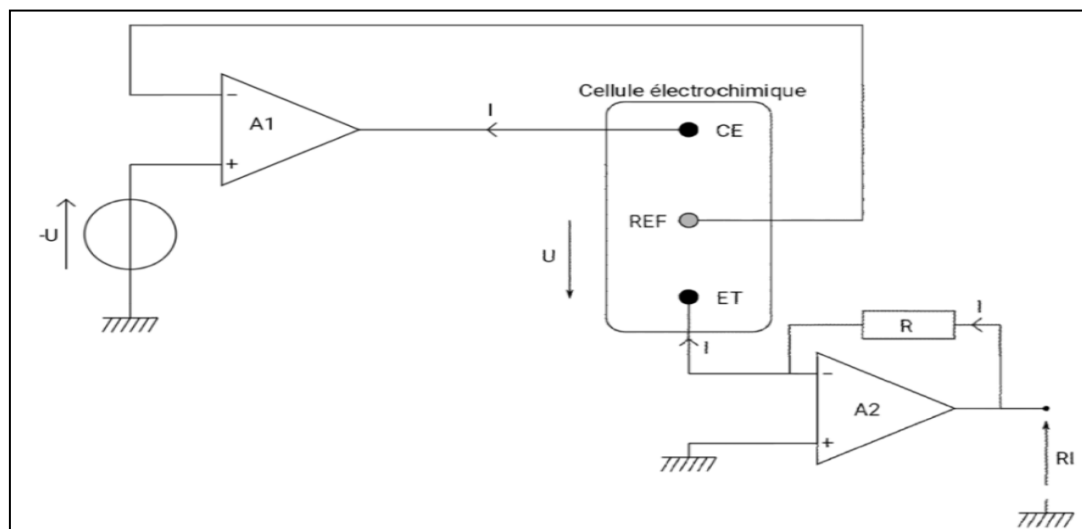


Figure II.5 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.

1.2. Analyses voltamétriques

Les techniques voltamétriques sont basées sur l'enregistrement du courant i , qui passe entre une électrode de travail (ET) et une électrode auxiliaire (CE), dû à la réduction ou à l'oxydation de l'élément à analyser [14].

Les différentes techniques voltamétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal $E=f(t)$ est imposé et le signal $i=f(E)$ mesuré, qui ont été développées dans le but d'obtenir un rapport $i(\text{Faradique})/i(\text{capacitif})$ 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 :

Equation.II.5:
$$E = E_i \pm vt$$

Où v est la vitesse de variation de potentiel, $v = dE/dt$, 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 voltammogrammes.

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 linéaire
- La voltamétrie cyclique,
- La voltamétrie à ondes carrées.

1.2.1. Voltamétrie linéaire

Dans la pratique, on peut obtenir plus 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 [15].

1.2.2. Voltamétrie cyclique

Le principe de la voltamétrie cyclique est comparable à la voltamétrie linéaire, mais le balayage des potentiels s'effectue de façon cyclique. Par exemple, après avoir balayé vers les valeurs de potentiel anodiques et réalisé une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel effectué pour une exploration vers les potentiels cathodiques. On enregistre donc sur le voltamogramme les courbes de polarisations anodiques et cathodiques du système. Cette méthode consiste à analyser le comportement électrochimique d'un système en appliquant à une électrode un balayage de potentiel variant avec le temps et enregistré $I(E)$ (figure II.6), ceci revient à construire une surface tridimensionnelle $[I, E, t(E(t))]$ (figure II.7).

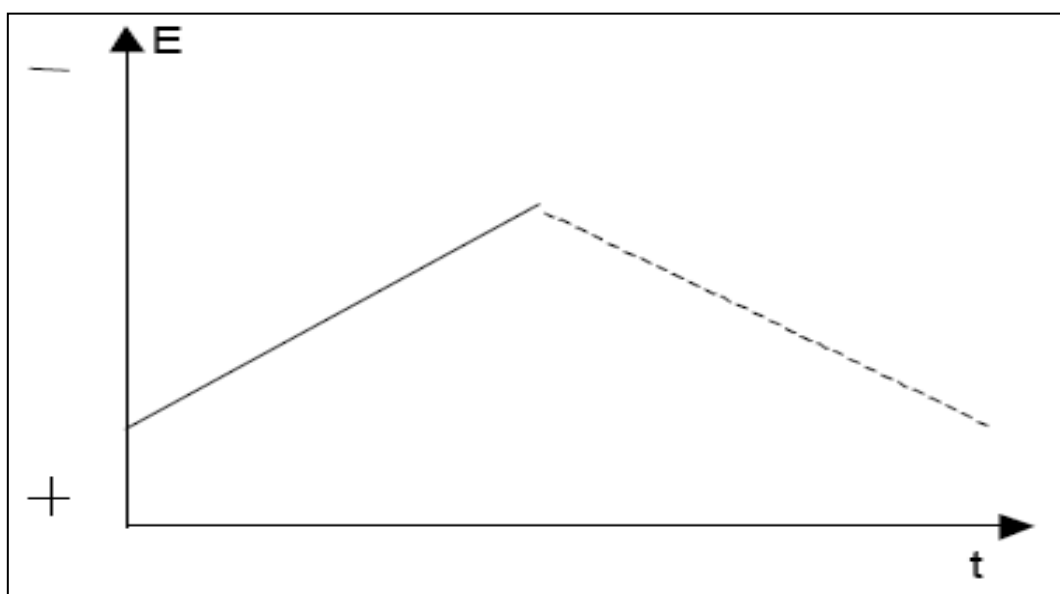


Figure II.6 : Fonction imposée.

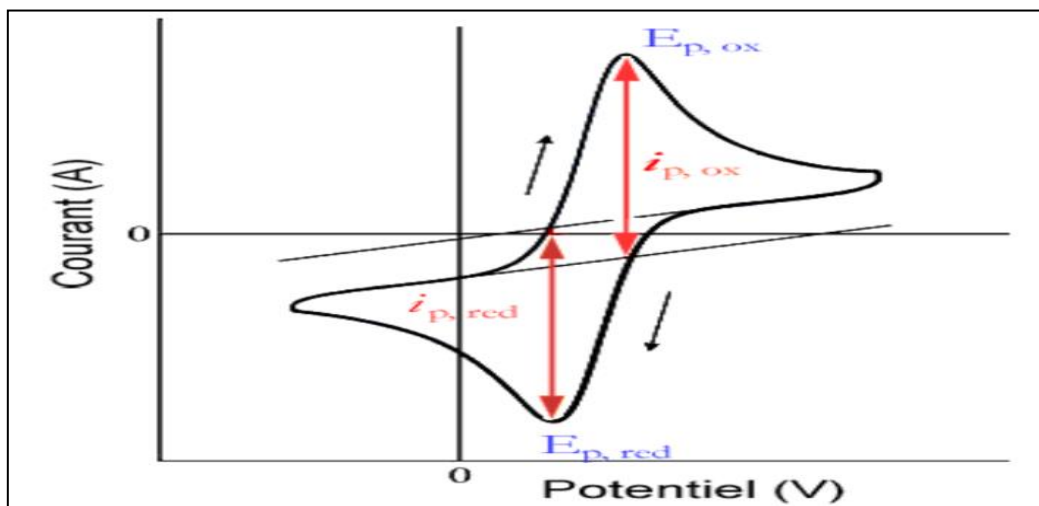


Figure II.7 : Voltammogramme cyclique d'un couple redox diffusant en solution.

Le signal électrique est fourni par un générateur qui délivre une tension en « dents de scie », les balayages anodiques et cathodiques sont alors réalisés à la même vitesse. Mais il est également possible d'effectuer un balayage aller lent et revenir rapidement (ou l'inverse).

La voltamétrie est largement utilisée sur le plan fondamental par des chimistes inorganiciens, des physico-chimistes et des biochimistes qui étudient le mécanisme et la cinétique des réactions d'oxydation et de réduction dans divers milieux, et celui du processus d'adsorption et de transfert électronique sur des surfaces chimiquement modifiées.

Au milieu des années 1960, divers développements nouveaux ont amélioré significativement la sensibilité et la sélectivité des méthodes voltamétriques, c'est à cette époque que sont apparus les amplificateurs opérationnels, dispositifs peu coûteux, qui ont permis l'essor commercial d'une nouvelle génération d'appareils très performants qui ont attiré l'attention de plusieurs auteurs [16-20].

La voltamétrie cyclique, s'est surtout développée en tant que moyen d'étude des mécanismes des réactions d'oxydo-réduction. Ses applications en analyse quantitative étant limitées, en raison de la faible sensibilité de la méthode.

La principale fonction d'un potentiostat est de contrôler le potentiel et de mesurer le courant. Le potentiostat à trois électrodes est relié aux électrodes de travail, de référence, et contre électrode, ces électrodes sont immergées dans la solution à étudier.

La voltamétrie cyclique est la méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace, sur le même voltammogramme, les courbes d'oxydation et de réduction. En électrochimie, on utilise souvent l'équation de Nernst (Equation.II.6) :

$$\text{Equation.II.6: } E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Avec E^0 : le potentiel standard du couple Ox/Red,

R : la constante des gaz parfaits

T : la température en Kelvin

n : le nombre d'électrons mis en jeu

F : la constante de Faraday.

Cette loi relie le potentiel E de l'électrode à la concentration des espèces qui participent à la réaction électrochimique :



Si le potentiel de l'électrode peut être calculé à l'aide de la relation de Nernst ou d'une équation qui en dérive, la réaction d'électrode est appelée réversible. On dit aussi que l'électrode a un comportement nernstien.

Les deux caractéristiques d'un voltamogramme sont le courant de pic (i_p) et le potentiel de pic (E_p). Le courant de pic est donné par l'équation de Sevcik-Randles [21] :

Equation.II.8:
$$I_p = KAn^{3/2}D^{1/2}v^{1/2}C$$

Avec :

K : coefficient numérique.

A : surface de l'électrode (cm^2).

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

V : vitesse de balayage ($V \cdot s^{-1}$).

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

Le courant i_p étant proportionnel à la concentration de C de l'espèce analysée, remarquons que la grandeur $i_p/Cv^{1/2}$ est constante. Ce critère est souvent utilisé (à C variable) pour vérifier qu'il n'y a pas de réaction chimique couplée à la réaction électrochimique.

Pour ce système, l'écart entre les potentiels de pics d'oxydation et de réduction est indépendant de la vitesse de balayage :

Equation.II.9:
$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} = \frac{0.06}{n}$$

Avec : n, le nombre d'électrons mis en jeu.

Le potentiel standard pour un système réversible est donné par :

$$\text{Equation II.10: } E^\circ = \frac{(E_{p_a} + E_{p_c})}{2}$$

Dans le cas d'un système irréversible, la loi de Nernst ne s'applique plus à l'électrode et ΔE_p est plus grand et varie avec la vitesse de balayage.

1.2.3. Voltamétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry)

La voltamétrie à onde carrée est basée sur la combinaison d'une modulation d'onde carrée d'amplitude $\Delta E = 50$ mV et de période $1/f$ (typiquement la fréquence $f = 50$ à 200 Hz) avec une rampe en escalier (figure II.8.a). Le signal mesuré est la différence Δi entre les courants mesurés, à la fin de chaque pulse montant et descendant de l'onde carrée (figure II.8.b). Le pas de potentiel ΔE_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⁻¹, et ainsi permettent d'augmenter le rapport i_f/i_c et par la suite la sensibilité, en prenant davantage 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 : le premier mesuré à la fin de pulse haut, l'autre mesuré à la fin du pulse bas. Ces deux courants sont ensuite automatiquement soustraits pour donner le courant (visualisé). Le signal est généralement sous forme de pic gaussien et la variation de potentiel peut être rapide. Cette méthode autorise des vitesses de balayage de plus de 1 V.s⁻¹.

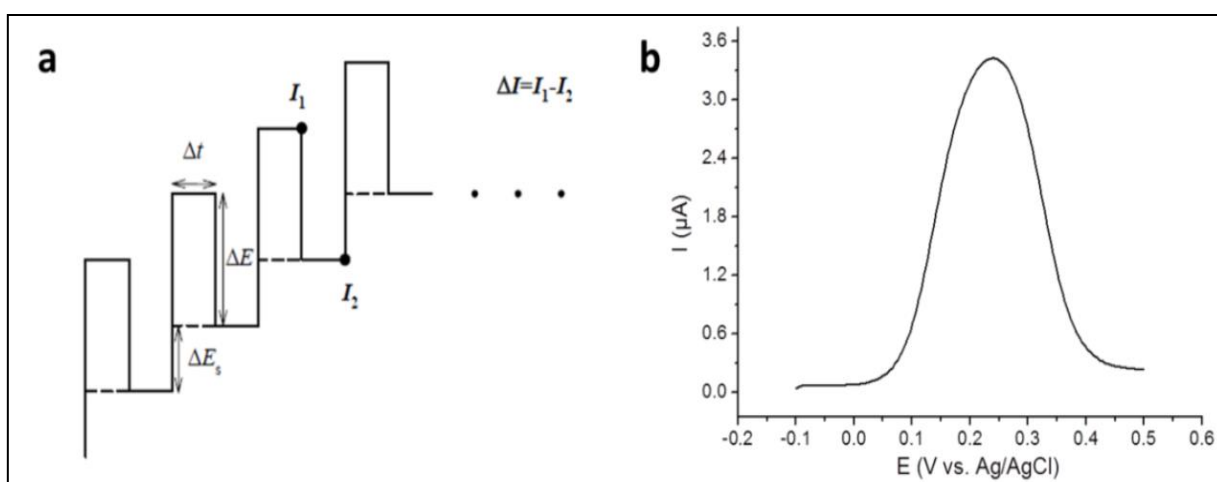


Figure II.8 : SWV : (a) Profil des rampes de potentiel et (b) Profile du voltamogramme obtenu ($I=f(E)$)

2. Spectroscopie d'impédance électrochimique : EIS

L'emploi des techniques non stationnaires, telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique, permet de séparer les différentes réactions élémentaires dans la mesure où elles possèdent des constantes de temps suffisamment distinctes. L'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire reposant sur la mesure d'une fonction de transfert, suite à une perturbation de faible amplitude du système électrode/solution. Malheureusement, en électrochimie, les systèmes ne sont jamais linéaires.

On choisit donc une faible perturbation du signal autour d'un point de fonctionnement pour rester sur une partie linéaire de la courbe correspondant au système électrochimique, et que l'on suppose quasi stationnaire pendant la durée de mesure. Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps. On fait varier de façon sinusoïdale, à différentes fréquences, le potentiel autour d'une valeur constante E_0 avec une faible amplitude $\Delta E(t)$, de manière à ce que la réponse en courant suive à la même fréquence la courbe stationnaire. Ainsi, le courant produit sera lui aussi sinusoïdal autour d'une valeur de courant constante I_0 avec une amplitude $\delta I(t)$ qui reflète la pente de la courbe stationnaire (Figure II.9). Inversement, $\Delta I(t)$ peut être imposée au courant stationnaire I_0 et, dans ce cas, le potentiel est enregistré.

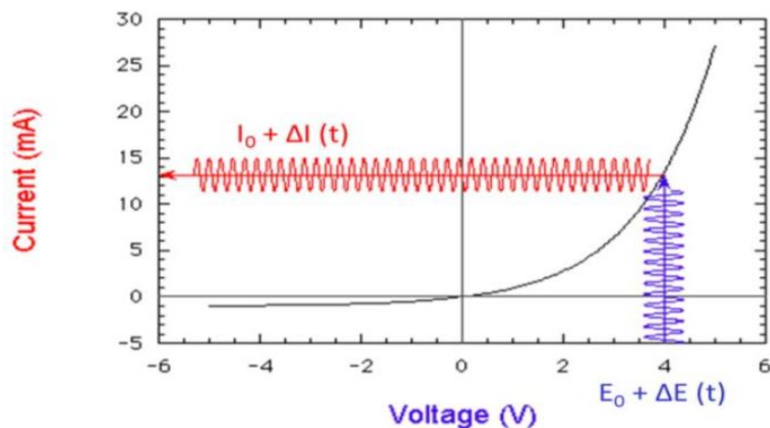


Figure II.9 : Principe de l'application d'une perturbation en potentiel pour la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique va permettre d'obtenir des informations sur les étapes élémentaires constituant le processus électrochimique global. L'impédance électrochimique est une grandeur complexe définie à chaque pulsation ω comme le rapport entre la tension sinusoïdale $E(t) = E_0 + \Delta E(t)$ avec : $\Delta E = |\Delta E|. \sin(\omega t)$ appliquée au système et le courant résultant $I(t) = I_0 + \Delta I(t)$ avec : $\Delta I = |\Delta I|. \sin(\omega t - \varphi)$ de manière à ce que :

$$\text{Equation.II.11: } Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \cdot \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \cdot \exp(j\omega t - \varphi)} = |Z| \cdot \exp(j\varphi)$$

Où ω la pulsation en $rad. s^{-1}$; $\omega = 2\pi f$ (f étant la fréquence en Hz) ; φ est le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$; $j^2 = -1$

L'impédance du système est ainsi déterminée dans une large gamme de fréquences (d'où le terme de spectroscopie d'impédance électrochimique). Les mesures sont représentées sous deux formes : soit sous la forme de diagramme de Bode qu'il revient à tracer $|Z|$ en fonction de $\log(\omega)$ (figure II.10A) soit dans le plan de Nyquist qui consiste à tracer $-Z(\omega)Im$ en fonction de $Z(\omega)Re$ (figure II.10 B).

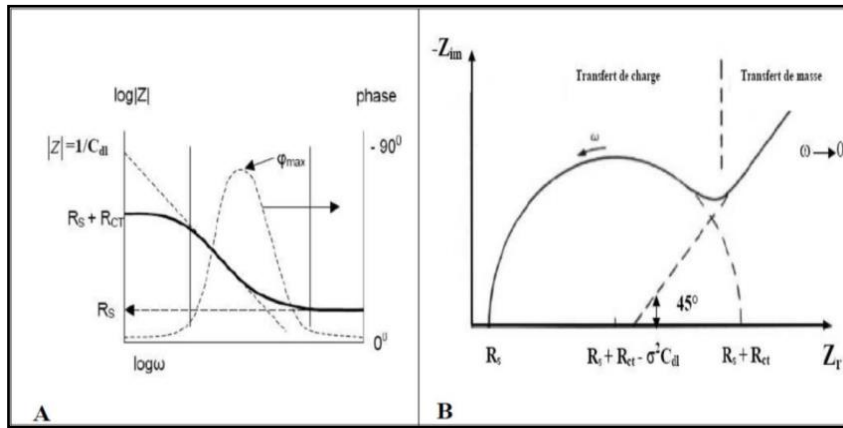


Figure II.10 : Représentation de l'impédance électrochimique dans le plan complexe (A) de Bode et (B) de Nyquist pour un système faradique.

Avant de décrire les spectres d'impédance, introduisons les grandeurs physiques du système.

- **Capacité de la double couche** : La capacité de la double couche (CDL) résulte d'une double couche électrique qui se forme à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. La valeur de cette capacité dépend de plusieurs variables comprenant la tension appliquée à l'électrode, la température, la concentration ionique, les types d'ions et la nature de l'électrode. L'expression de la capacité de la double couche est donnée par :

$$\text{Equation.II.12: } C_{DL} = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{T,P,\mu}$$

Avec ∂Q la variation de charge stockée dans une couche, ∂V la variation de potentiel à travers la double couche, T la température, P la pression et μ le potentiel chimique de l'espèce ionique. Selon le modèle d'Helmholtz, la double couche est équivalente à un condensateur plat. La capacité de double couche est donc donnée par l'expression suivante :

$$\text{Equation.II.13 : } C_{DL} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$$

Avec ϵ_0 est le constant diélectrique du vide, ϵ_r est le constant diélectrique relatif de la double couche, A est la surface de l'électrode de travail et d est l'épaisseur de la double couche.

- **Résistance de transfert de charge** : La résistance de transfert de charge R_{ct} est la résistance liée au mécanisme de transfert de charge pour des réactions redox à l'électrode. Elle est définie comme la dérivée partielle du potentiel (E) par rapport à la densité du courant faradique (J_F).

$$\text{Equation.II.14: } R_{ct} = \left(\frac{\partial E}{\partial J_F} \right)_{Ci} = \frac{RT}{nFI_0}$$

Où : R est la constante des gaz parfaits, T la température, n le nombre d'électrons transférés, F la constante de Faraday et I_0 la densité de courant d'échange au potentiel d'équilibre (c'est-à-dire le potentiel auquel la vitesse de diffusion de l'espèce réduite est égale à la vitesse de diffusion de l'espèce oxydée), qui est reliée directement à la constante cinétique de transfert d'électrons K_0 selon la relation suivante :

Equation.II.15 :
$$I_0 = nFAC_0K_0$$

Où A est la surface active d'électrode et C_0 la concentration du couple redox en solution.

- **Impédance de Warburg** : L'impédance de Warburg est l'impédance résultant de la diffusion d'une espèce à l'électrode. C'est le premier élément électrochimique, qui a été présenté dans la description de l'impédance de la diffusion semi-infinie. Cette impédance dépend de la fréquence de la perturbation, du potentiel appliqué et de la concentration des espèces qui diffusent. L'impédance de Warburg est donnée par l'expression suivante :

Equation.II.16 :
$$Z_W = \sigma(1 - i)\omega^{-0.5}$$

Avec : σ coefficient de Warburg.

2.1. Diagramme de Nyquist et circuit équivalent

L'impédance électrochimique peut être réalisée avec ou sans sonde électrochimique en solution. En l'absence de cette dernière, on observe seulement le transfert des espèces ioniques, tandis qu'en présence d'une sonde, on peut observer le transport d'électrons associé à la réaction d'oxydation ou de réduction (selon le potentiel E_0 choisi) permettant aussi d'avoir des informations sur la perméabilité.

L'intérêt de l'impédance en courant alternatif AC est qu'elle fournit un moyen de décomposer un processus électrochimique complexe en ses différentes étapes élémentaires. Egalement, l'utilisation de signaux d'excitation de faible amplitude (perturbation du potentiel de quelques millivolts uniquement) ne modifie pas le système étudié et permet des mesures répétées et prolongées.

L'utilisation de ces mesures se fait, de préférence à fréquence élevée, pour empêcher les effets de polarisation des électrodes qui pourrait entraîner une électrolyse et un changement de résistance du milieu. Cependant, ce type de mesure ne présente aucune sélectivité intrinsèque, mais offre juste une bonne connaissance de la composition du milieu. Les mesures impédancemétriques sur une large gamme de fréquence où l'électrode est soumise à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude à un potentiel donné permettent d'analyser la nature du transport [22 – 24].

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un ou plusieurs circuit(s) électrique(s) équivalent(s) (figure II.11). Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.

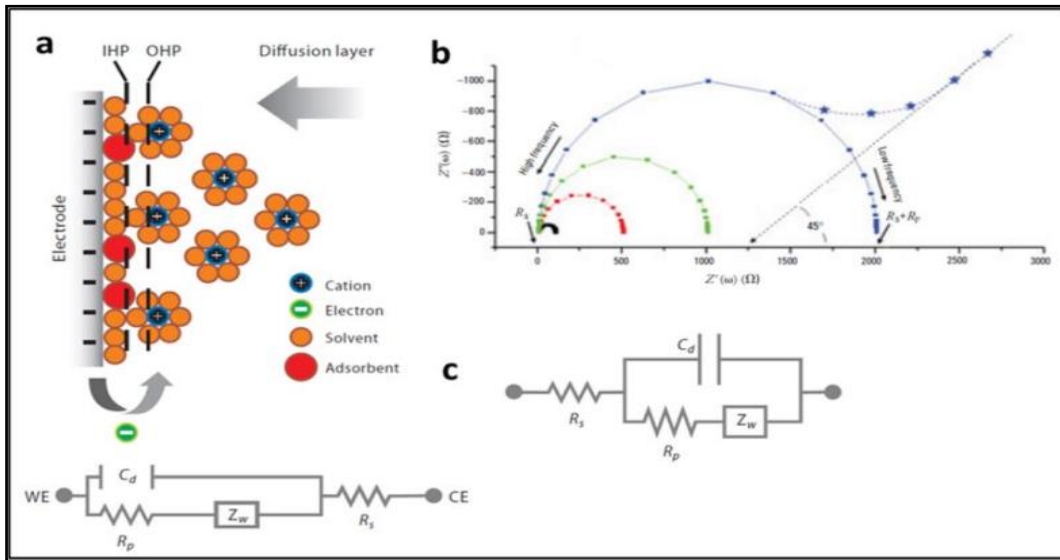


Figure II.11 : (a) Représentation schématique de l'interface électrode/électrolyte au cours des mesures par SIE (b) diagramme de Nyquist et (c) Circuit équivalent de Randels [25,26].

VI. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode de caractérisation permet de mettre en évidence des informations sur la structure cristalline des matériaux (par exemple leur texture et leur degré de cristallinité) [27]. Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées. Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique de longueur d'onde λ (comprise entre 0.1 \AA (rayons X durs) et 50 \AA (rayons X mous)) est rayonné sur un matériau cristallin avec un angle d'incidence θ , les plans atomiques réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distances inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée :

$$\text{Equation.II.17 :} \quad 2d \cdot \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d_{hkl} : distance inter-réticulaire.

θ_{hkl} : angle d'incidence des rayons X.

n : ordre de diffraction.

On peut voir une illustration du montage de diffraction des rayons X à la figure (II.12). Chaque composé organisé possède des valeurs de d_{hkl} et des intensités qui lui sont propres. On enregistre l'intensité de diffraction détectée en fonction de l'angle de Bragg, la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme des rayons X.

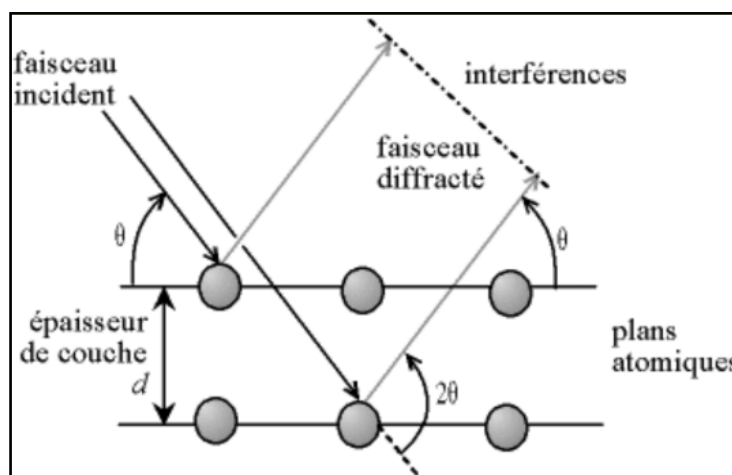


Figure II.12 : Principe de la loi de Bragg.

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 2θ variant de 10 à 70 degrés, par pas de 0.02 degré, avec un temps de comptage de 1 seconde par pas.

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. 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.

VII. 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 cm^{-1} et 10 cm^{-1} . Les absorptions dans le domaine de l'infrarouge sont utilisées pour

l'analyse d'échantillons divers. Le domaine infrarouge peut être réparti en trois régions : l'infrarouge lointain de 10 à 400 cm^{-1} , l'infrarouge moyen de 400 à 5000 cm^{-1} et le proche infrarouge de 5000 à 12500 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.

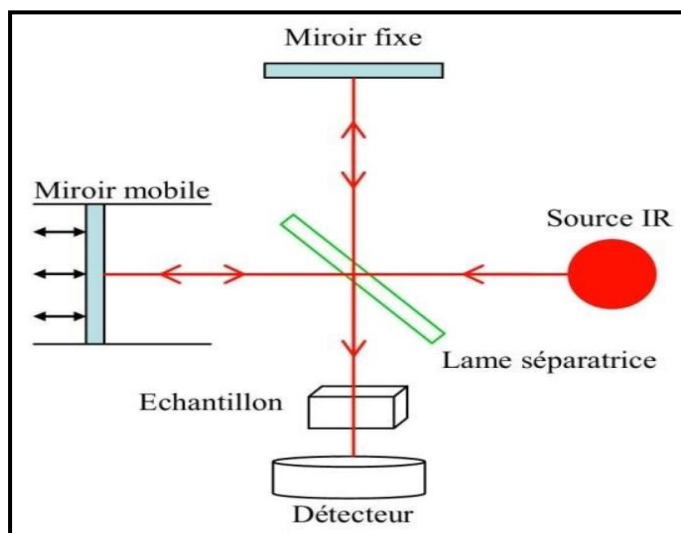


Figure II.13 : Schéma du principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un appareil PERKIN-ELMER FTIR à transformée de Fourier (4000-400 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.

VIII. Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi. Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires monocinétique qui balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière dans une zone appelée poire d'interaction détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons (figure II.14).

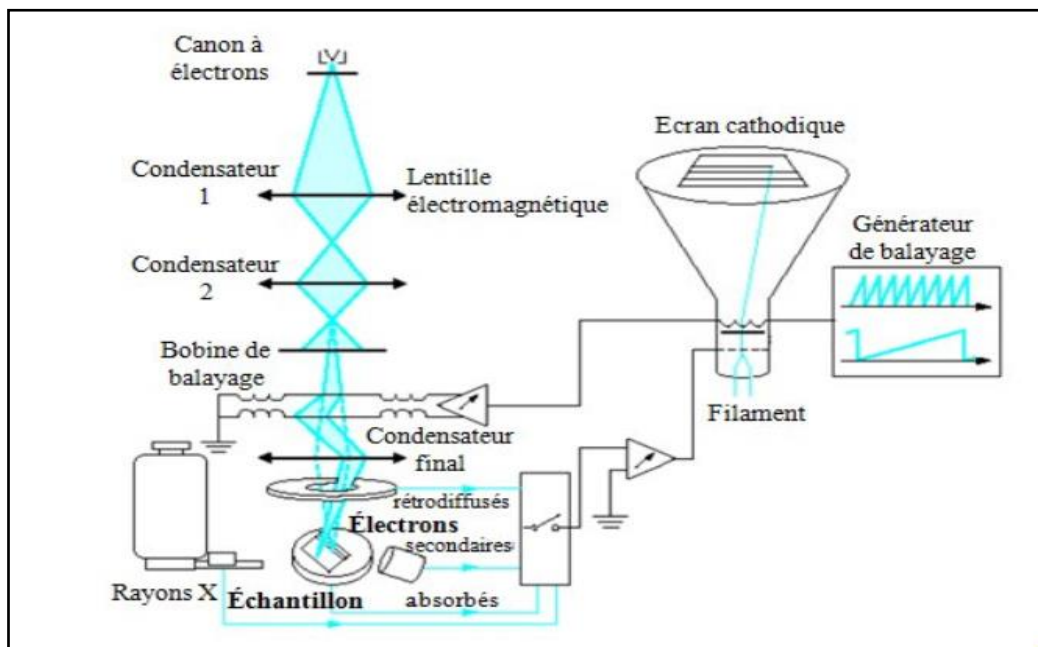


Figure II.14 : Schéma du principe d'un microscope électronique à balayage

Les poudres étudiées dans ce travail 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.

IX. Surface spécifique d'échange (méthode BET)

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser ; elles se manifestent toujours à des températures basses, quelque soit la nature chimique des corps en présence.

L'étude du graphique permet de déterminer le nombre de molécules de gaz adsorbées lorsque celles-ci forment une couche mono moléculaire, en connaissant l'aire d'encombrement d'une molécule de ce gaz, il est possible de déterminer la surface spécifique de la poudre du solide. Une calibration est

toutefois nécessaire pour mesurer le volume de gaz adsorbé, car la surface spécifique dépend de la masse du solide considéré. La surface totale de l'échantillon est donnée par l'équation (Equation.II.18)

$$\text{Equation.II.18: } St = 3.98 [1-P/P_0] [A_{des}/A_{cal}] V_{cal}$$

$P/P_0 = 0,3$ pression partielle d'azote

A_{des} : aire du pic de désorption

A_{cal} : aire du pic de calibration

V_{cal} : volume de la cellule de calibration

La surface spécifique est donnée par l'équation (Equation.II.19) :

$$\text{Equation.II.19 : } S = St/M$$

M : masse de l'échantillon.

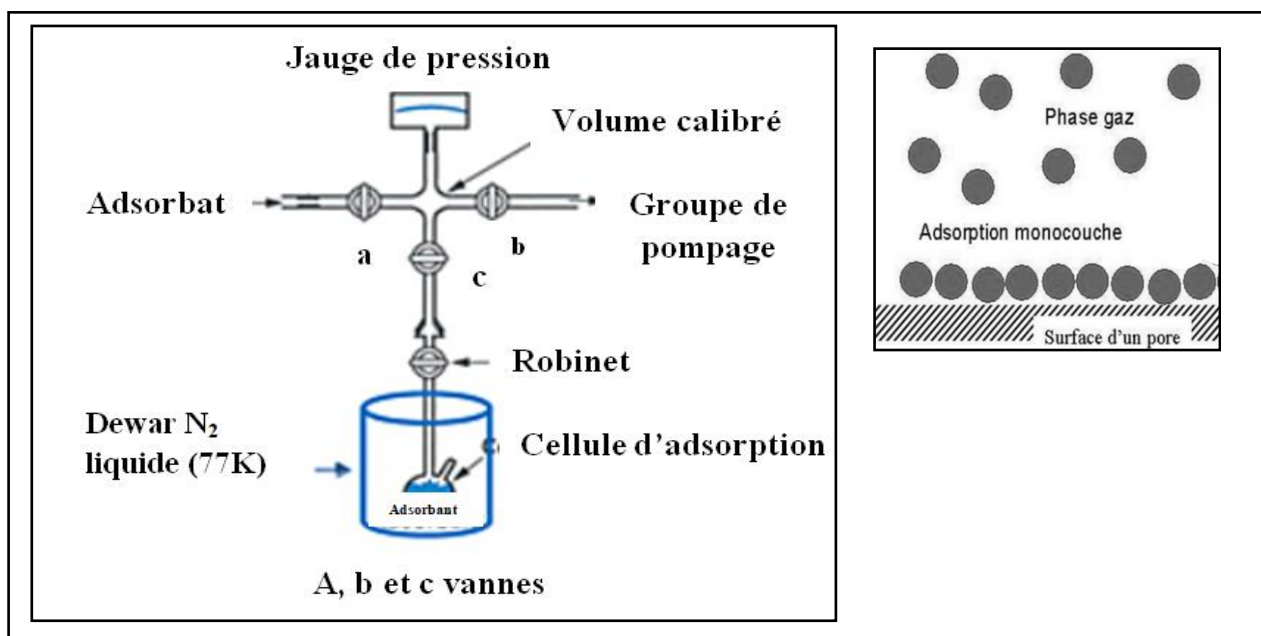


Figure II.15 : Schéma du principe de la méthode BET.

Pour quelques échantillons obtenus par de nouvelles synthèses, nous avons fait une mesure BET sur un appareil Micromeritics ASAP 2010 (Micromeritics, France).

Références bibliographiques

- [1] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Introduction and overview of 95 electrode processes," in *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Second., W. I. Jhon & Sons, Ed. 1944.
- [2] A. Bratov, N. Abramova, and A. Ipatov, "Recent trends in potentiometric sensor arrays — A review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 678, no. 2, 2010.
- [3] C. Zuliani and D. Diamond, "Opportunities and challenges of using ion-selective electrodes in environmental monitoring and wearable sensors," *Electrochim. Acta*, vol. 84, 2012.
- [4] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Voros, and E. Reimhult, "Electrochemical Biosensors – Sensor Principles and Architectures," *Sensors*, no. 8, 2008.
- [5] M. I. Prodromidis, "Impedimetric immunosensors-A review," *Electrochim. Acta*, vol. 55, 2010.
- [6] J. Guan, Y. Miao, and Q. Zhang, "Impedimetric Biosensors," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 97, no. 4, 2004.
- [7] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochimie. Principes, Méthodes et Applications », Masson, Paris, 1983.
- [8] L. C. Clark, C. Lyons, *Electrode Systems for Continuous Monitoring in Cardiovascular Surgery*. *Annals Of The New York Academy Of Sciences*, 102, 1962.
- [9] A. Miodek,; J. Vidic, H. Sauriat-Dorizon, C.A. Richard, R. Le Goffic, H. Korri-Youssoufi, C. Chevalier, *Electrochemical Detection of the Oligomerization of PB1-F2 Influenza A Virus Protein in Infected Cells*. *Analytical chemistry* 2014.
- [10] R. G. Smith, N. D'Souza, S. Nicklin, *A Review of Biosensors and Biologically-Inspired Systems for Explosives Detection*. *The Analyst*, 133, 2008.
- [11] M. D. Ryan, E. F. Bowden, J. Q. Chambers, *Dynamic Electrochemistry : Methodology and Application* *Dynamic Electrochemistry : Methodology and Application*. *Analytical Chemistry*, 66, 2002.
- [12] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Basic potential step methods," in *Electrochemicals methods Fundamentals and Applications*, Second., W. I. Jhon & Sons, Ed. 1944.
- [13] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Mass transfert by migration and diffusion," in *Electrochemicals methods Fundamentals and Applications*, Second., W. I. Jhon & Sons, Ed. 1944.
- [14] H. Girault, *Electrochimie : Physique et analytique*, Presses polytechnique et universitaires romandes, 2001.
- [15] L. Idrissi, thèse de Doctorat, Université Mohammed V, 2006.
- [16] Kemula, Z. Kublik, *Nature*, 182, 1958.
- [17] S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37, 1965.
- [18] J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie, principes, methods et applications*, Masson, Paris, 1983.
- [19] N. Adams, *Electrochemistry at solid electrodes*, M. Dekker, New York, 1969.

- [20] S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 964.
- [21] Skladal, *Electroanalysis*, 9, 1997.
- [22] MacDonald, D. D. Reflections on the History of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51 2006.
- [23] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; 2nd ed.; USA, 2001.
- [24] Gulig, P.; Martin, J.; Messer, H. G.; Deffense, B. L.; Harpley, C. J. *Phage Display Methods for Detection of Bacterial Pathogens*, 2008.
- [25] Chang, B.-Y.; Park, S.-M. Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 3, 2010.
- [26] Park, S.-M.; Yoo, J.-S. Peer Reviewed: Electrochemical Impedance Spectroscopy for Better Electrochemical Measurements. *Analytical Chemistry*, 75, 2003.
- [27] K. J. Murata, M. B. Norman, *American Journal of Science*, vol. 276, 1976.

Chapitre III :

Electrodes à base d'ail pour l'inhibition des effets des radicaux libres

Dans ce chapitre, nous étudierons la réactivité électrochimique d'une électrode à pâte de carbone modifiée par l'ail en poudre (CPE-Ail), ce dernier est imprégné dans la pâte de carbone graphite. Les tests électrochimiques ont été effectués par voltamétries cyclique, à onde carrée et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les réactions étudiées ont été choisies en fonction de leurs intérêts pratiques, en l'occurrence l'inhibition de la réaction de réduction du radical libre H_2O_2 par l'ail.

Introduction

Le stress oxydant appelé aussi stress oxydatif est défini comme un déséquilibre entre la production des radicaux libres et la capacité du corps à contrecarrer leurs effets nocifs dus à la neutralisation par des antioxydants. Les radicaux libres jouent un rôle essentiel dans les processus biochimiques des êtres vivants. Ils sont continuellement produits au cours de l'utilisation normale d'oxygène par le corps comme la respiration et certaines fonctions immunitaires à médiation cellulaire. À haute concentration, les radicaux libres génèrent un stress oxydatif, un effet délétère qui peut endommager toutes les structures cellulaires [1-8].

Le stress oxydatif peut développer des maladies chroniques et dégénératives telles que le cancer, l'arthrite, vieillissement, maladies auto-immunes, cardiovasculaires et même des maladies neurodégénératives. Les composés antioxydants dans les aliments sont des agents de prévention (complexation avec des catalyseurs, réaction avec l'oxygène, déviation de la lumière dans les aliments) ou de terminaison (piégeage de radicaux) qui permettent de prévenir, retarder ou ralentir les processus d'oxydation [9].

Parmi les principales sources d'antioxydants naturels, on trouve les grains entiers, les fruits et les légumes. L'ail (*Allium sativum*) est une herbe connue par son goût savoureux pour la nourriture [10]. Au fil des années, l'ail a été utilisé comme médicament pour prévenir ou traiter un large éventail de maladies. Il comprend plus de 250 genres et 3700 espèces. Les propriétés antioxydantes potentielles de l'ail sont liées à ses fractions phénoliques et flavonoïdes [11].

Plusieurs biocapteurs ont déjà été proposés pour la détermination de la capacité antioxydante [12-15]. La plupart d'entre eux sont basés sur la détection ampérométrique de H_2O_2 , résultant de la dismutation catalysée des radicaux superoxydes ($O_2^{\cdot-}$) en présence de superoxydedismutase. Dans ce travail nous avons préparé et caractérisé une électrode à pâte de carbone modifiée par l'ail, qui exploite avec succès les propriétés mécaniques et électrochimiques favorables des électrodes à pâte de carbone. Notre travail participe au développement la technologie électrochimique de l'inhibition des effets des radicaux libres.

I. Objectifs de la modification des électrodes

La stratégie de modification d'électrodes pour des capteurs à antioxydants a donc pour objectifs :

- ✓ D'améliorer les performances analytiques des capteurs : sélectivité, sensibilité, limite de détection, répétabilité, reproductibilité...
- ✓ De réduire les phénomènes d'adsorption, notamment dans des milieux complexes.
- ✓ De diminuer les coûts de mesure avec l'utilisation d'un appareillage moins onéreux que les méthodes traditionnellement utilisées.

II. Ail

1. Poudre d'ail

La poudre d'ail déshydratée est généralement utilisée comme condiment dans les aliments.

Les gousses d'ail doivent être pulvérisées, broyées, séchées pour en extraire la poudre. Le principal composé contenu dans la poudre d'ail et dans l'ail frais est l'alliine. Elle contient certains constituants similaires à ceux de l'ail cru, même si les concentrations peuvent varier considérablement. De plus, l'inactivation de l'alliinase se fait lorsque le pH est inférieur à 3 [16]. Il est totalement décomposé à 20°C en 20 heures [17].

La poudre d'ail contient 73 % de glucides (dont 9 % de fibres alimentaires), 17 % de protéines, 1 % de matières grasses et 6 % d'eau. Dans une quantité de référence de 100 grammes, la poudre d'ail fournit 332 calories et est une riche source (20 % ou plus de la valeur quotidienne, VQ) de vitamine C (30 % VQ), de thiamine (31 % VQ), de vitamine B6 (147 % VQ) et plusieurs minéraux alimentaires.

2. Ail et stress oxydatif

L'ail possède une forte activité antioxydante qui a été démontrée aussi bien in vivo qu'in vitro. Il diminue le stress oxydatif en piégeant le dioxygène et l'eau et il aide à maintenir l'homéostasie cellulaire [18]. En effet il est possible d'obtenir un abaissement de la pression artérielle, une réduction de l'activité NADPH oxydase, des enzymes ou une activité antioxydante et des capteurs de radicaux, par des aliments, à partir des plantes dans le but d'améliorer l'équilibre d'oxydo-réduction et l'homéostasie cellulaire [19]. L'allicine possède également des propriétés anti oxydantes, en piégeant les radicaux hydroxyles. Elle réduit le stress oxydatif dans l'hypertrophie cardiaque induit par l'angiotensine II en inhibant la NADPH oxydase. Cependant la biodisponibilité de l'allicine dans le corps humain est faible [20].

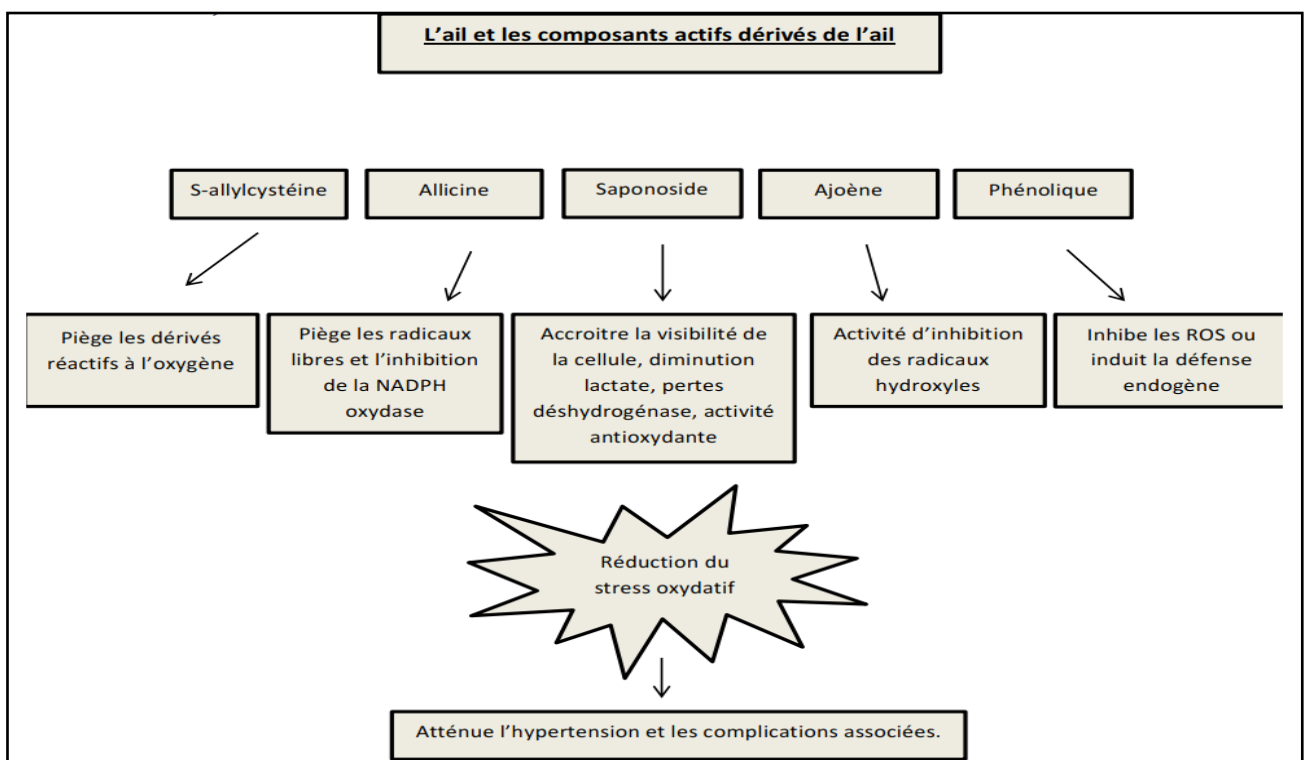


Figure III.1: Réduction du stress oxydatif et de l'hypertension par les divers composants de l'ail

3. Composants actifs dérivés de l'ail

3.1. Alliine

L'alliine ou le S-allyl-L-cystéine sulfoxyde est le composé majoritairement présent dans l'ail intact [22]. Elle est dérivée de la S-allylcystéine, une molécule synthétisée à partir de cystéine, un acide aminé soufré, ou elle peut dériver du γ -glutamyl-S-allylcystéine sulfoxyde. C'est une molécule inactive, non volatile, sans odeur ni saveur [23].

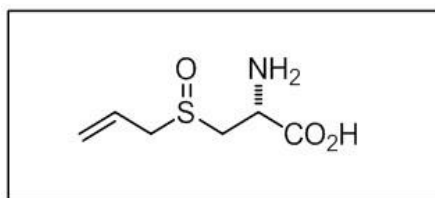


Figure III.2 : Structure de l'alliine [24].

3.2. Allicine

L'allicine est aussi connue sous le nom de diallylthiosulfinate ou de 2-propenyl-2-propenethiosulfinate. C'est un composé soufré volatile, soluble dans l'alcool et les solvants organiques [25].

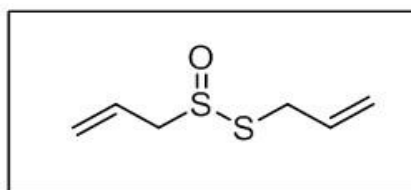


Figure III.3 : Structure de l'allicine [25].

C'est une molécule considérée comme l'une des plus importantes et parmi les plus actives biologiquement des composés produits par l'ail [25]. C'est également elle qui lui confère son goût caractéristique. La formation d'allicine résulte du contact entre l'alliine et l'allinase qui se produit lors d'une préparation culinaire ou si la gousse est abîmée. L'action de l'allinase entraîne la dégradation de l'alliine en acide pyruvique + acide 2-propenesulfénique [22]. L'allicine est aussitôt formée par la condensation de deux molécules d'acide 2-propenesulfénique ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SOH}$) [25].

L'allicine est extrêmement instable. Elle se décompose rapidement dans le tube digestif ou dans les solvants organiques en d'autres composés soufrés bioactifs tels que les ajoènes, les vinylthiines ou les sulfides. Ce fait est important pour les consommateurs, car l'allicine est une molécule toxique qui s'attaque aux cellules saines [23].

3.3. Saponosides

Les saponosides, également appelées saponines, sont des hétérosides. Leur hydrolyse libère un ou plusieurs oses et une sapogénine (partie aglycone). Ce sont des composés avec des propriétés

détergentes (tensioactives, émulsionnantes) [26]. Les saponines sont classées en deux groupes en fonction de la structure moléculaire de l'aglycone: les saponines triterpéniques et les saponines stéroïdiques ou stéroïdes. Les saponines stéroïdes sont elles-mêmes divisées en saponines furostanol et saponines spirostanol. Les saponines furostanol sont plutôt contenues dans la plante fraîche, et sont ensuite progressivement converties en saponines spirostanol pendant le séchage, via une réaction enzymatique [27]. Le proto-eruboside-B est la première saponine stéroïde à avoir été identifiée dans l'ail. L'eruboside-B fut ensuite obtenu par l'hydrolyse enzymatique du proto-eruboside B par une β -glucosidase. D'autres études ont permis par la suite de découvrir de nouvelles saponines stéroïdes, par exemple le sativoside-B1, le sativoside-R1, le sativoside-R2, le proto-desgalactotigonine ou le β -chlorogénine [27, 28].

3.4. Ajoènes

Les ajoènes sont en fait représentés par deux isomères : le E et le Z-ajoène (4,5,9 trithiadodéca-1,6,11-triène-9-oxide [25]. Ce sont des molécules volatiles [27].

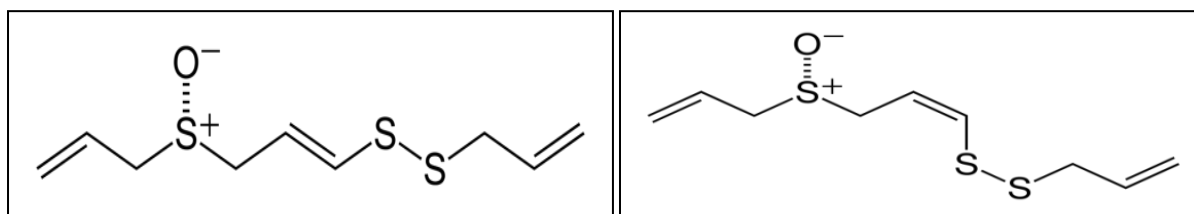


Figure III.4 : Structure du E-ajoène (à gauche), du Z-ajoène (à droite)[25].

III. Partie expérimentale

1. Instrumentation

La voltamétrie cyclique, la voltamétrie à ondes carrées et la spectroscopie d'impédance électrochimique sont investies dans ce travail. L'instrument principal utilisé dans ce travail, est constitué d'un potentiostat (modèle PGSTAT 100, Eco Chemie B.V, Utrecht, Pays-Bas) piloté par le logiciel de traitement de données des systèmes électrochimiques à usage général (logiciel voltalab master 4) connecté à un ordinateur. La cellule électrochimique, est une cuvette thermostatée, de capacité d'environ 200 ml, munie d'une électrode de travail à pâte de carbone modifiée par l'ail, une contre-électrode en platine et une électrode de référence (Ag/AgCl/KCl). Le pH-mètre (radiomètre de Copenhague, PHM210, Tacussel, French) a été utilisé pour mesurer les valeurs de pH.

2. Préparation de la poudre d'ail

La partie utilisée est le bulbe entier ou les gousses séparées. Les éventuelles parties contaminées sont éliminées, l'ail est lavé puis coupé, haché et mis à se déshydrater dans un tunnel d'air chaud (pas plus de 65°C [29]). Enfin les gousses d'ail ainsi déshydratées sont broyées sous forme de poudre (poudre d'ail).

3. Préparation de l'électrode modifiée CPE-Ail

Une électrode à pâte de carbone modifiée par l'ail (CPE-Ail) a été préparée selon la procédure suivante [30]. Dans un premier lieu, nous avons préparé la pâte constituée par des ratios appropriés de poudre de graphite et de l'ail, en utilisant l'huile de paraffine comme liant non conducteur et l'éthanol. Puis une partie du matériau composite résultant a été logée dans un cylindre de polytétrafluoroéthylène (PTFE). La surface géométrique de l'électrode de travail est de $0,1256 \text{ cm}^2$. Une tige de carbone vitreux insérée dans un port connectée à la pâte de carbone fournit le contact électrique.

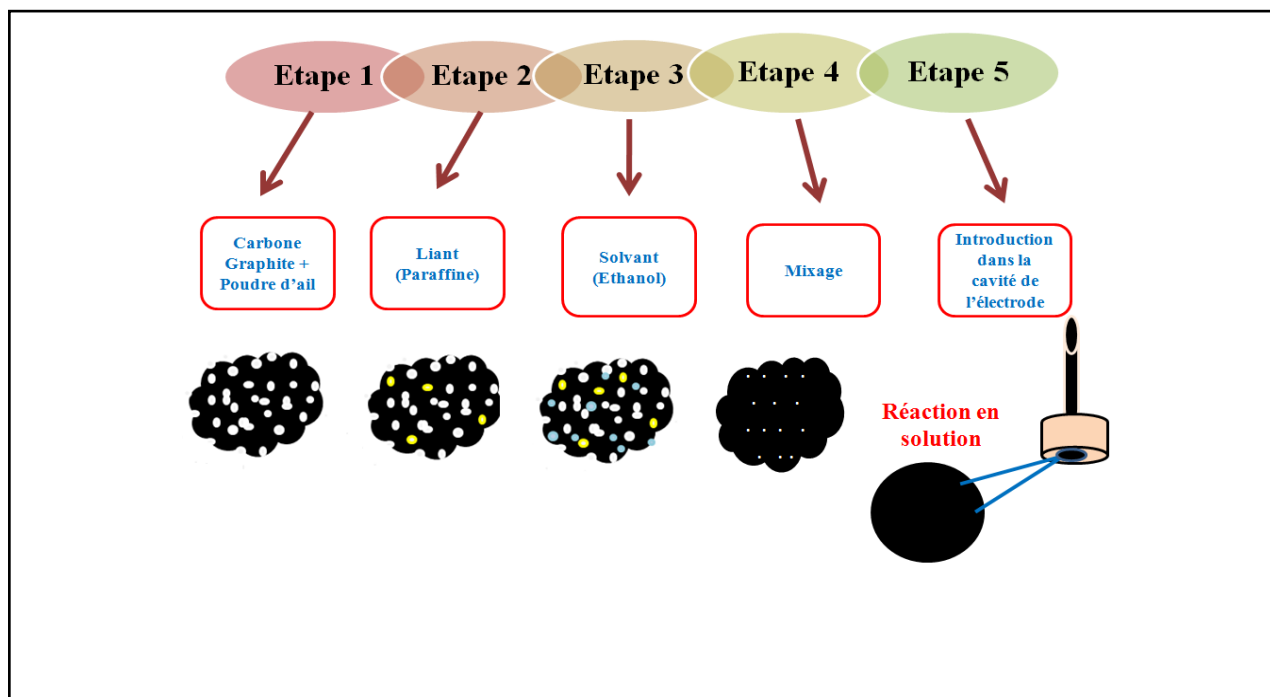


Figure III.5 : Protocole de préparation de l'électrode à pâte de carbone modifiée.

4. Préparation de l'électrolyte

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans un électrolyte support de NaCl $0,1 \text{ mol/l}$ de $\text{pH}=6$ à une température $T=298\text{K}$.

IV. Résultats et discussion

1. Caractérisation de l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'ail (CPE-Ail)

1.1. Caractérisation électrochimique

Les électrodes élaborées sont caractérisées par différentes méthodes électrochimiques, afin de fixer les bornes du potentiel et aussi de tester leur stabilité mécanique dans le milieu électrolytique utilisé.

La figure III-6 représente les voltamogrammes cycliques enregistrés, en milieu électrolytique NaCl $0,1 \text{ mol/l}$ dans la gamme de potentiel comprise entre -2V et 2V , sur l'électrode à pâte de carbone et par l'électrode CPE-ail à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

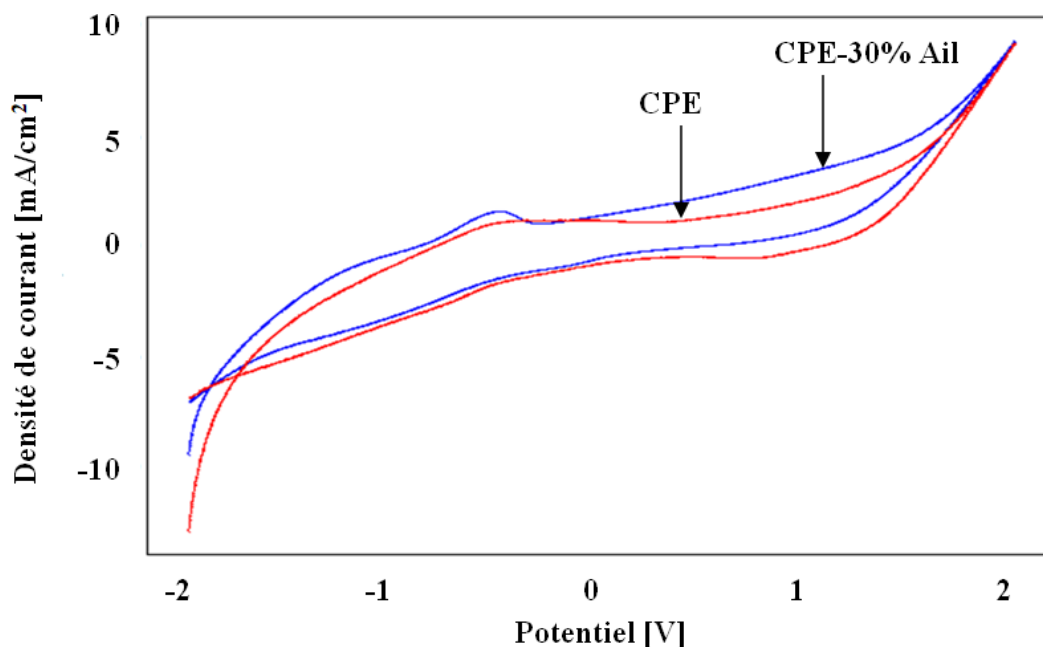


Figure III.6 : Voltamogrammes cycliques enregistrés en milieu NaCl à 0,1mol/l à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ sur CPE et sur CPE-Ail.

Les voltamogrammes enregistrés sur les deux électrodes, en milieu électrolytique, présentent des allures différentes, ce qui suggère que la pâte de carbone est bien modifiée par la poudre d'ail.

Sur le voltamogramme cyclique enregistré sur l'électrode CPE-ail (Figure III-6), on remarque l'apparition d'un pic anodique bien défini à un potentiel d'environ -0,3 V qui correspond à l'oxydation d'un composant de l'ail.

1.2. Effet de la composition en ail

L'effet de la composition de l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'ail a été évalué en utilisant la voltamétrie cyclique dans un électrolyte $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaCl (Figure III-7) et la voltamétrie à ondes carrées (Figure III-8). Nous constatons que l'intensité de courant du pic anodique augmente avec la masse d'ail dans la pâte jusqu'à 30% (p / p). Au-delà de cette proportion, le courant anodique diminue de manière significative, probablement en raison d'une diminution de la capacité conductrice de la surface de l'électrode (Figure III-9). Suite à ces résultats, l'électrode à pâte de carbone dont la composition est de 30% (p / p) en masse a été utilisée dans les expériences ultérieures.

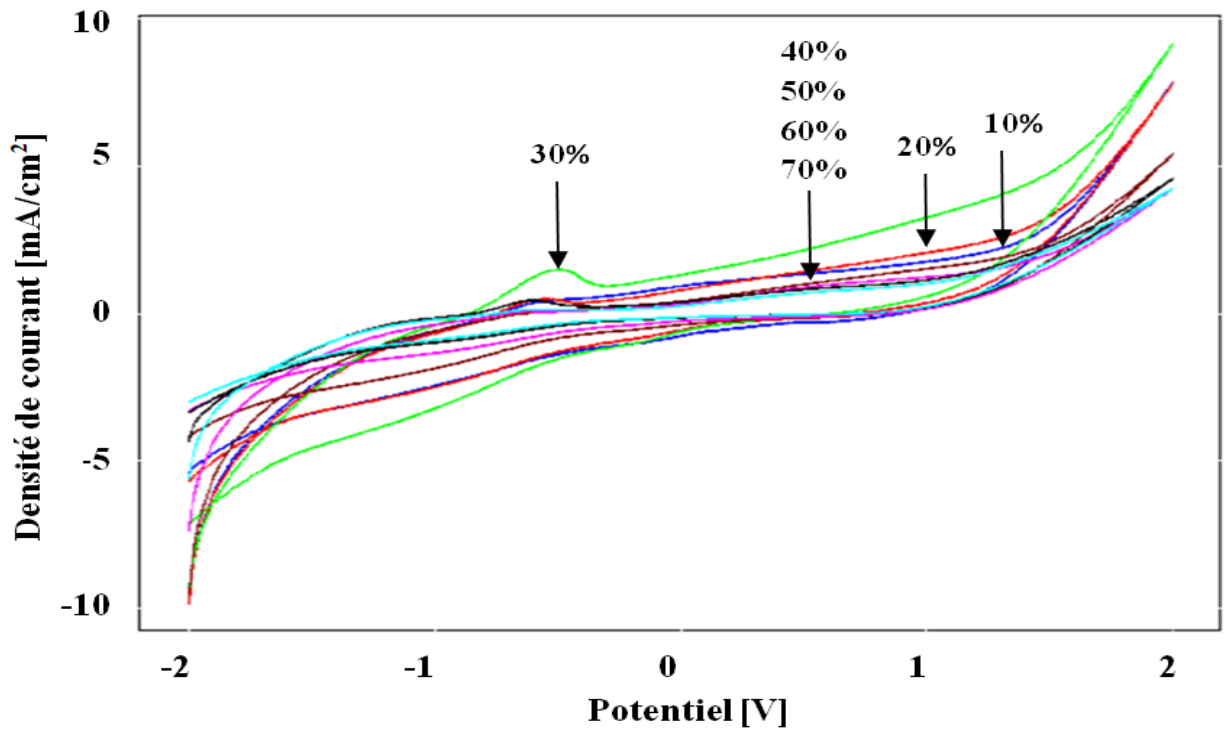


Figure III.7 : Voltammogrammes cyclique enregistrés sur CPE-Ail en milieu NaCl à 0,1mol/l à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.
Effet du pourcentage massique d'ail dans la pâte de Carbone Graphite.

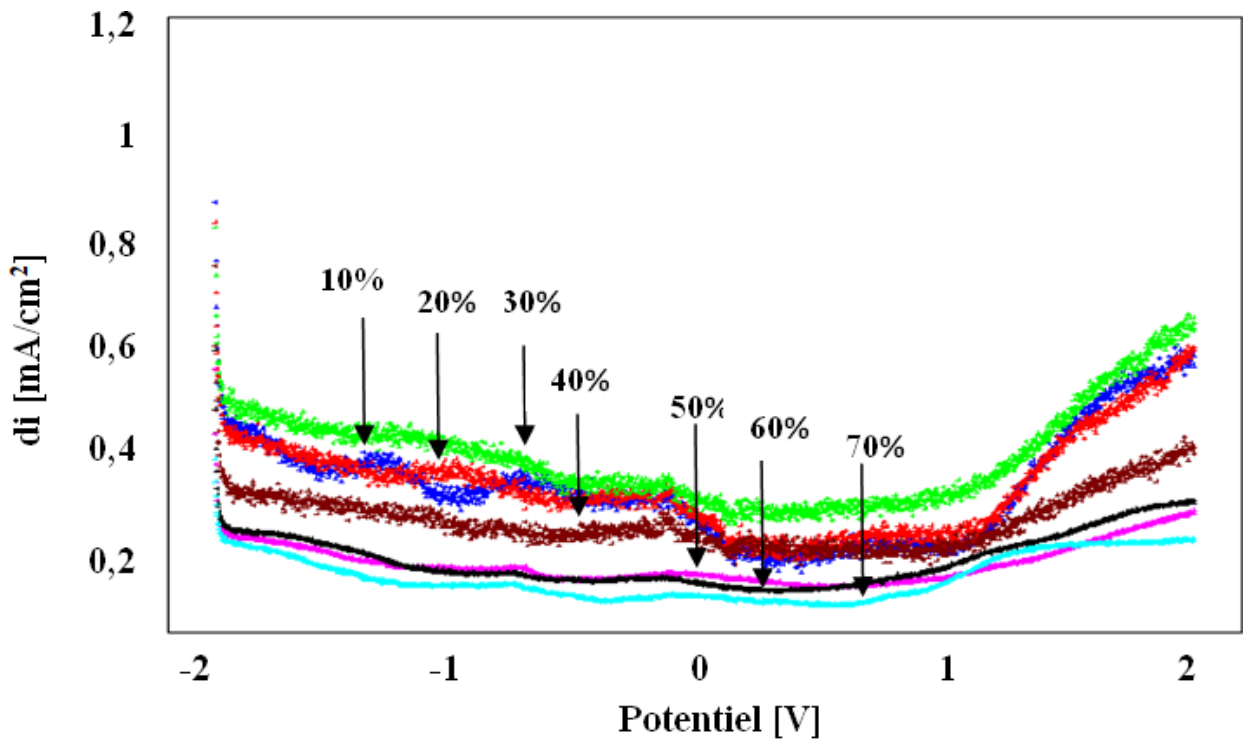


Figure III.8 : Voltammogrammes à onde carrée enregistrés sur CPE-ail en milieu NaCl à 0,1mol/l à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.
Effet du pourcentage massique d'ail dans la pâte de Carbone Graphite.

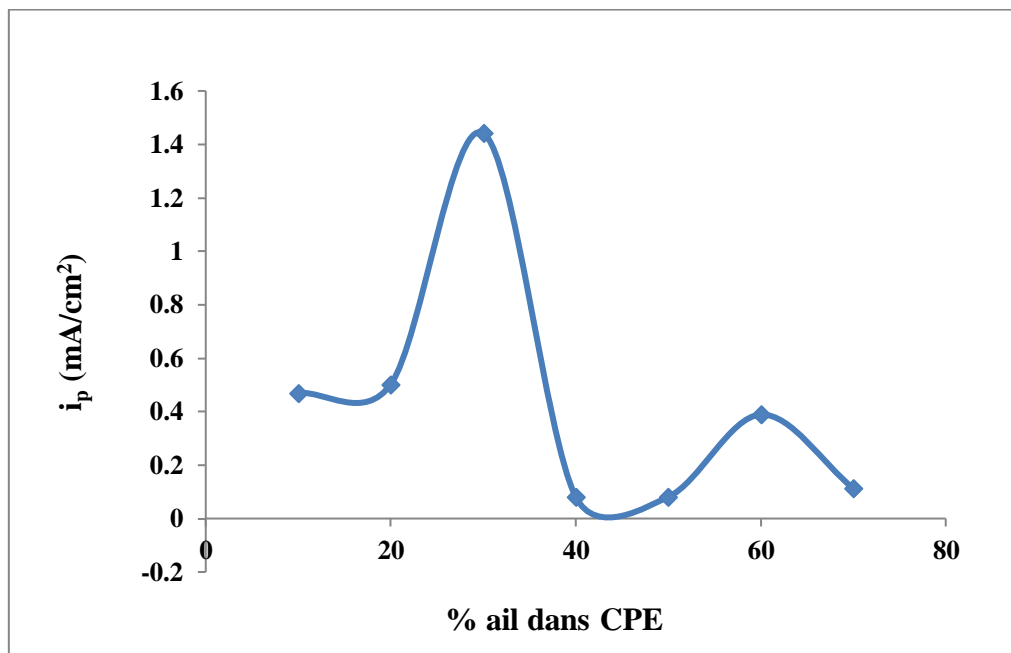


Figure III.9 : Effet de la teneur en ail dans la pâte de Carbone Graphite sur la densité de courant du pic d'oxydation

2. Détermination du pouvoir antioxydant de l'ail

Il est très important de noter que, dans ce travail, nous avons choisi le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme radical libre.

2.1. Propriétés physiques et chimiques du peroxyde d'hydrogène

2.1.1. Structure

Le peroxyde d'hydrogène peut se nommer de différentes façons comme « dihydrogène dioxyde », « hydroperoxyde » ou encore plus communément « eau oxygénée ». Du côté anglo-saxon «hydrogenperoxide» ou «hydrogendioxide» [31].

Le peroxyde d'hydrogène est composé de :

- ✓ 2 atomes d'oxygène ;
- ✓ 2 atomes d'hydrogène.

La formule développée est la suivante :



Le peroxyde contient l'ion peroxyde (O_2^{2-}). Ce dernier possède une liaison simple entre deux atomes d'oxygène et constitue un oxydant puissant. La molécule de peroxyde d'hydrogène a, quant à elle, un atome d'hydrogène supplémentaire si on la compare à la plus stable molécule d'eau H_2O . Les deux atomes d'oxygène sont reliés par une liaison dite « peroxyde ». Lors de sa rupture, deux radicaux libres hydroxyles (OH) se forment et réagissent rapidement avec d'autres substances. Ils peuvent ainsi attaquer des groupements thiols et des liaisons doubles retrouvées dans des composants cellulaires comme les lipides, l'ADN et les protéines [32].

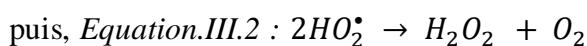
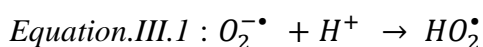
2.1.2. Utilisations [33-36]

Le peroxyde d'hydrogène est utilisé dans plusieurs domaines :

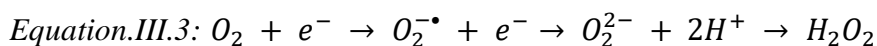
- Agent de blanchiment dans les industries papetière, du textile et du bois.
- Intermédiaire de synthèse et agent d'oxydation : le peroxyde d'hydrogène est utilisé dans la fabrication de nombreux produits chimiques organiques et minéraux notamment peroxydes organiques, peroxydes minéraux (principalement perborate et percarbonate de sodium), acide peracétique, plastifiants (obtenus par époxydation de composés insaturés, par exemple à partir d'huile de soja), oxydes d'amines...
- Agent de traitement des eaux résiduaires, domestiques et industrielles, et de certains effluents gazeux (contrôle de la formation d'hydrogène sulfuré).
- Métallurgie (ex : décapage de surface métallique...), industrie électronique.
- Laboratoires.
- Agent biocide (comme désinfectant, conservateur) dans de nombreux secteurs : par exemple produits d'entretien ménagers et industriels, industrie agroalimentaire (désinfection des emballages et matériels), industrie des cosmétiques (coloration des cheveux, fixation de permanentes), industrie pharmaceutique (produit de désinfection des lentilles de contact...), médecine humaine et animale (désinfectant, désinfection des locaux, produits de traitement de l'eau).

2.1.3. Formation du radical peroxyde : H_2O_2

Le radical peroxyde est considéré comme une espèce réactive dérivée de l'oxygène ERO même s'il n'a pas une structure radicalaire, il est capable d'initier ou de propager des dommages oxydatifs, il possède une durée de vie pouvant atteindre plusieurs minutes. Il peut être obtenu soit par dismutation spontanée soit par dismutation catalysée par la SOD. Son potentiel oxydoréducteur $E^0 = +0,66V$ est modeste comparé à celui de O_2 et de $ONOO^-$, ce qui fait de lui, un oxydant médiocre, incapable d'oxyder les fonctions thiols [37]. Il peut être produit au cours des mécanismes illustrés par les équations suivantes (*Equation.III.1*) et (*Equation.III.2*).



Soit par réduction univalent de O_2 en deux étapes, grâce à l'intervention des enzymes.



2.1.4. Propriétés physiques

La description des propriétés du Peroxyde d'Hydrogène est présentée dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Descriptif des propriétés physiques du Peroxyde d'Hydrogène

Etat physique	Liquide
Masse molaire	34,02 g/ml
Densité	1,44 g/ml à 20 °C
Solubilité dans l'eau	Miscible
Densité de vapeur (air =1)	1,4
Point de fusion	0,43 °C
Point d'ébullition	152 °C
Tension de vapeur	5 mm de Hg (0.66661 KPa) à 20 °C
Concentration à saturation	3 947,3684 ppm
Limite de détection olfactive	Sans objet
Facteur de conversion	1,39 ppm → mg/m³

La solution de peroxyde d'hydrogène est incolore et miscible à l'eau mais a néanmoins une nature plus visqueuse. Il est également soluble dans l'oxyde d'éthyle, l'alcool et l'éther éthylique mais insoluble dans l'éther de pétrole. Une odeur piquante et acide s'en dégage de manière proportionnelle à sa concentration. Le peroxyde d'hydrogène devient solide à basse température. La commercialisation ou non du peroxyde d'hydrogène dépend de sa stabilité qui évitera la décomposition catalytique du produit.

2.1.5. Propriétés chimiques [33, 34, 36]

Dans des conditions de température et de pression normales, le peroxyde d'hydrogène pur est stable, de même pour les solutions aqueuses si leur contenant est inerte et rigoureusement propre. Il arrive néanmoins que les solutions aqueuses commercialisées même stabilisées, sous certaines conditions, se décomposent en libérant de l'oxygène. Les facteurs qui interviennent sont variés :

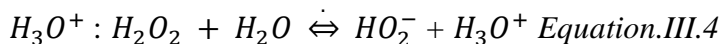
- Le pH : plus la solution de peroxyde d'hydrogène est basique, moins elle sera stable. La stabilité optimale est retrouvée entre pH 3,5 et 4,5.
- La température : l'augmentation de la température accélère sa décomposition. Pour une température comprise entre 20 et 100°C, la vitesse de réaction double pour un écart et élévation de 10°C.
- La contamination par différents produits, comme mentionné précédemment, la moindre trace de substance peut catalyser la décomposition de H₂O₂. Les métaux lourds et les sels sont les plus actifs, à l'exception de l'aluminium et de l'étain.
- Les radiations UV et ionisantes : provoquent la décomposition de l'eau oxygénée.

Le peroxyde d'hydrogène peut se comporter comme un réducteur, un oxydant ou former des composés d'addition. Sa fonction réductrice est vérifiée vis à vis d'agents oxydants dits « forts » tels que le permanganate de potassium. Sa fonction oxydante est relativement puissante, pouvant mener à une détonation ou une combustion spontanée. Elle s'effectue soit par transfert d'électrons soit par transfert d'oxygène. Cette réaction peut être violente et plus particulièrement lorsque la solution de peroxyde d'hydrogène est mise en contact avec des matières organiques telles que des graisses, du kérosène ou

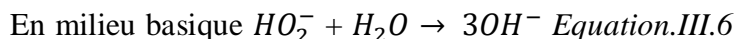
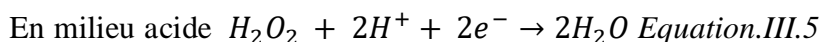
des huiles. L'inflammation peut être spontanée avec le bois, le coton et la paille. Le peroxyde d'hydrogène participe également à la synthèse d'autres composants comme entre autres les peroxydes inorganiques et organiques, les époxydes organiques (oxyde de propylène).

Le comportement du peroxyde d'hydrogène dans l'eau est dû à son caractère acide faible et à ses pouvoirs oxydant et réducteur [38].

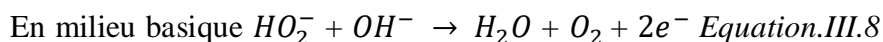
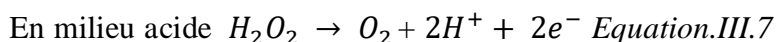
- Le peroxyde d'hydrogène réagit en milieu aqueux comme un acide faible en produisant des ions H_3O^+ :



- Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant :



- Le peroxyde d'hydrogène est un réducteur :



2.2. Expérimentation avec H_2O_2

2.2.1. Courbe d'étalonnage de H_2O_2

La réduction de H_2O_2 a été étudiée sur une électrode à pâte de carbone (CPE) dans une solution de NaCl à 0,1M par VC (figure III.10). La gamme de concentration de H_2O_2 variant de $4,28 \cdot 10^{-2}$ mmol/l à 0,86 mmol/l a été examinée dans un premier temps sur CPE.

D'après la figure III.10, nous constatons que les densités de courant de réduction croissent avec la concentration du peroxyde d'hydrogène.

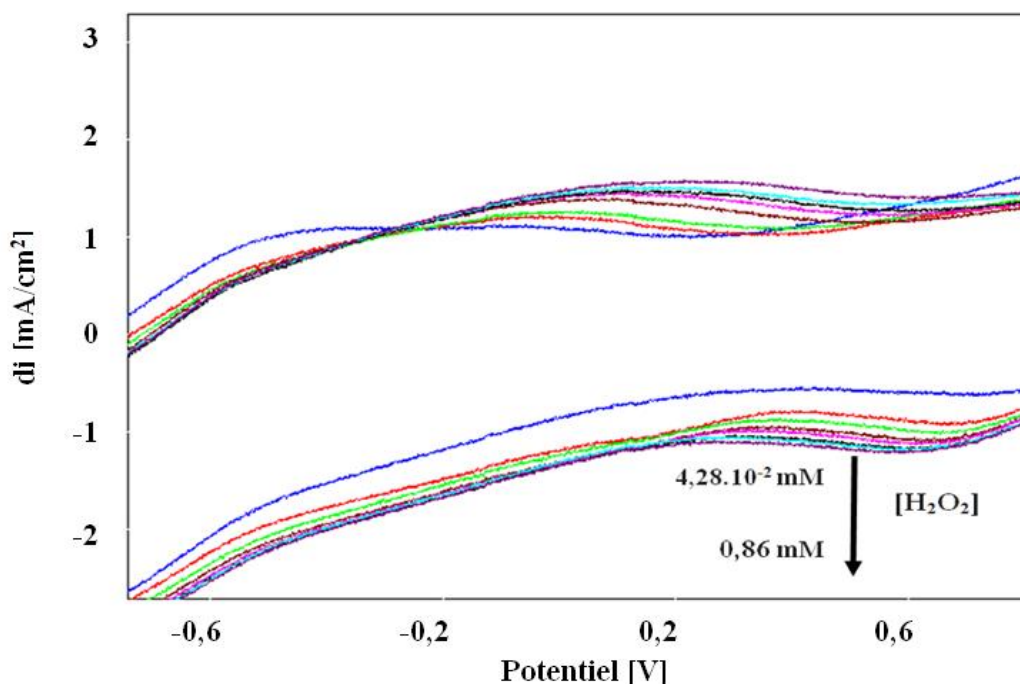


Figure III.10 : Voltammogrammes cycliques enregistrés pour CPE-ail dans une solution de NaCl à 0,1M contenant H_2O_2 à différentes concentrations.

La courbe de calibration de l'électroanalyse de H_2O_2 a été tracée selon le protocole suivant :

- Des concentrations différentes de H_2O_2 sont ajoutées dans la cellule de mesures électrochimiques contenant la solution NaCl à 0,1M ;
 - Après chaque ajout de H_2O_2 , nous enregistrons le voltamogramme à onde carrée relatif à la réduction de H_2O_2 à la surface de l'électrode à pâte de carbone graphite ;
 - Les densités de courant correspondantes aux pics de réduction de H_2O_2 sont présentées en fonction de la concentration de H_2O_2 . La courbe d'étalonnage obtenue est linéaire (Figure III-11), ce qui nous a permis de déterminer l'équation suivante : $i_p = - 18.10^{-4} \times [\text{H}_2\text{O}_2] + 6. 10^{-3}$ et $R^2 = 0,87$
- Avec : i_p la densité de courant de réduction du peroxyde d'hydrogène exprimée en mA/cm^2 .

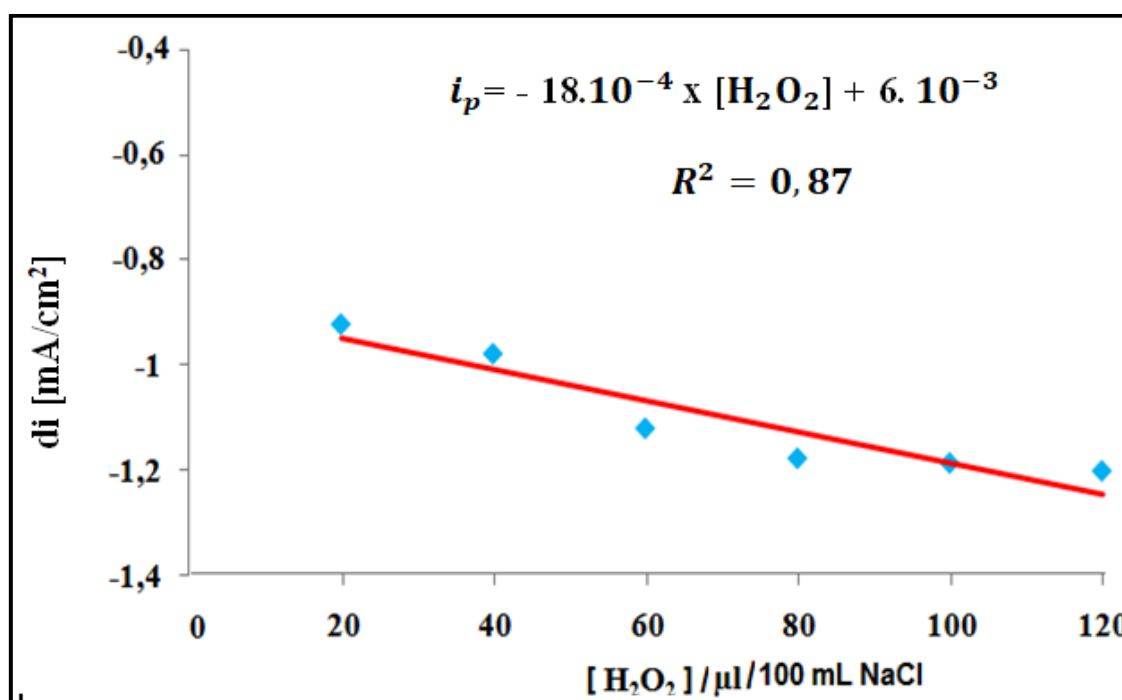


Figure III.11 : Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur le pic de sa réduction sur CPE à pH neutre.

2.2.2. Effet du pH

Le pH de la solution joue un rôle important pour l'optimisation des conditions d'étude. Les différentes valeurs de pH de cette solution ont été ajustées en utilisant des solutions concentrées d'HCl et de KOH. Les expériences sont effectuées pour les pH égaux à 3, 7 et 9.

La figure III.12 montre la variation de la densité de courant du pic cathodique en fonction du pH de la solution, En comparant les résultats obtenus pour les trois valeurs de pH étudiées, nous constatons que les densités de courant de pics les plus importantes sont enregistrées pour les solutions acides à neutres, ce qui indique que l'électrode possède une bonne sensibilité pour la réduction du peroxyde d'hydrogène dans cet intervalle de pH.

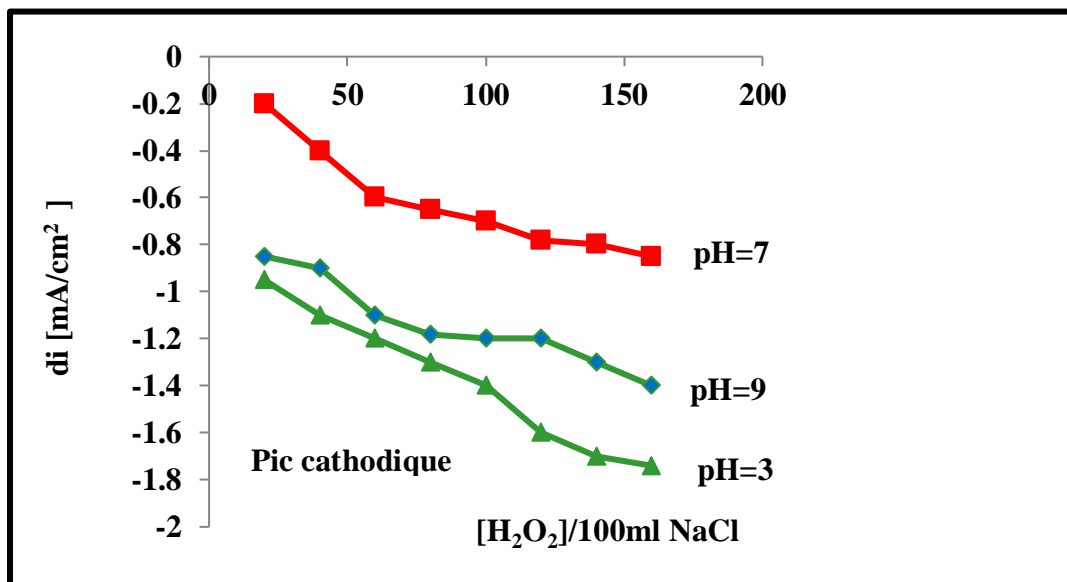


Figure III.12 : Effet du pH sur les densités de courant de réduction de H_2O_2 à différentes valeurs de sa concentration.

2.2.3. Inhibition de la réduction de H_2O_2 par l'ail

Afin d'inhiber l'effet nocif de H_2O_2 , nous avons étudié l'effet de l'ail sur le comportement de la solution de peroxyde d'hydrogène.

La figure III.13 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés, respectivement pour CPE (courbe a) et pour CPE modifiée par 30% d'ail (courbe b) dans une solution de NaCl à 0,1 M.

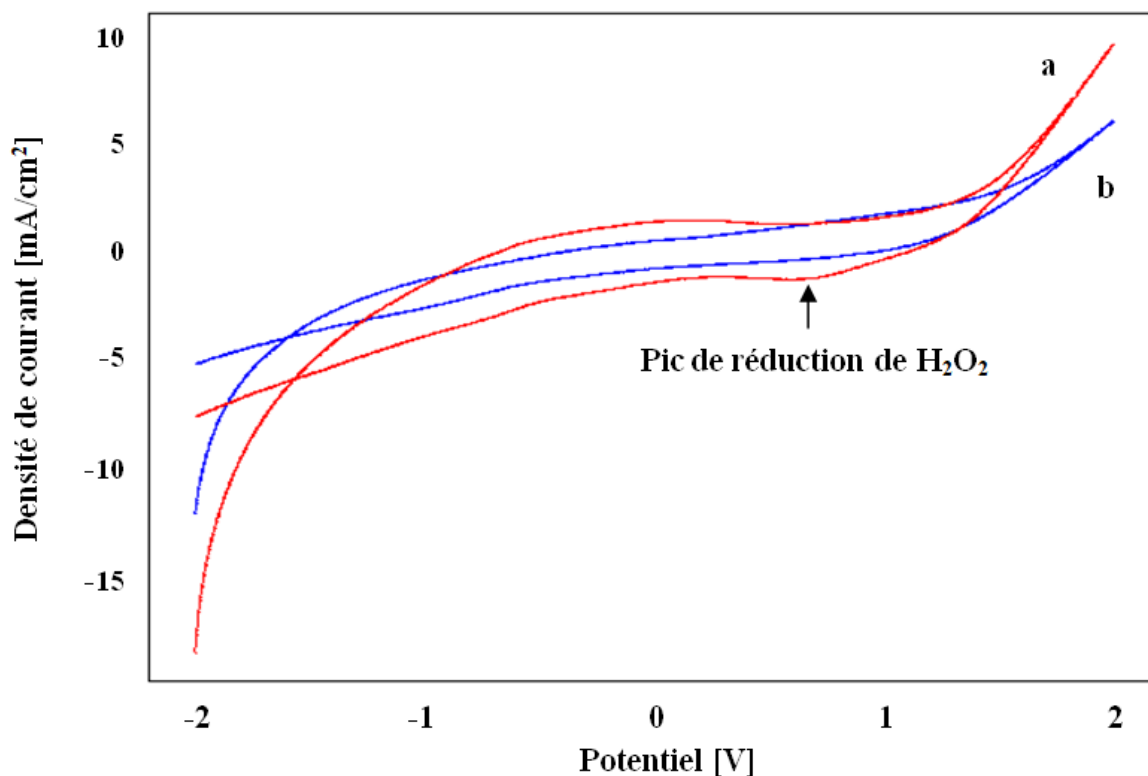
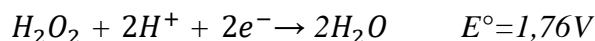


Figure III.13 : Voltammogrammes cycliques enregistrés respectivement sur a- CPE et b- CPE-30% Ail dans une solution NaCl à 0,1M contenant 120 μ l H_2O_2 .

Le voltammogramme enregistré sur CPE dans une solution NaCl à 0,1M contenant H₂O₂ montre clairement un pic de réduction à environ 0,7V, ce qui correspond à la réaction suivante :



Lorsque la CPE est remplacée par la CPE-Ail modifiée, nous pouvons voir clairement la disparition du pic de réduction [1]. Cela nous amène à conclure que la présence d'ail dans la matrice de l'électrode à pâte de carbone inhibe remarquablement les effets de H₂O₂. Le même comportement a été observé en utilisant la voltamétrie à onde carrée SWV, où nous pouvons observer, clairement, la disparition du pic de réduction de H₂O₂, lorsque la CPE est remplacée par la CPE-Ail(Figure III.14).

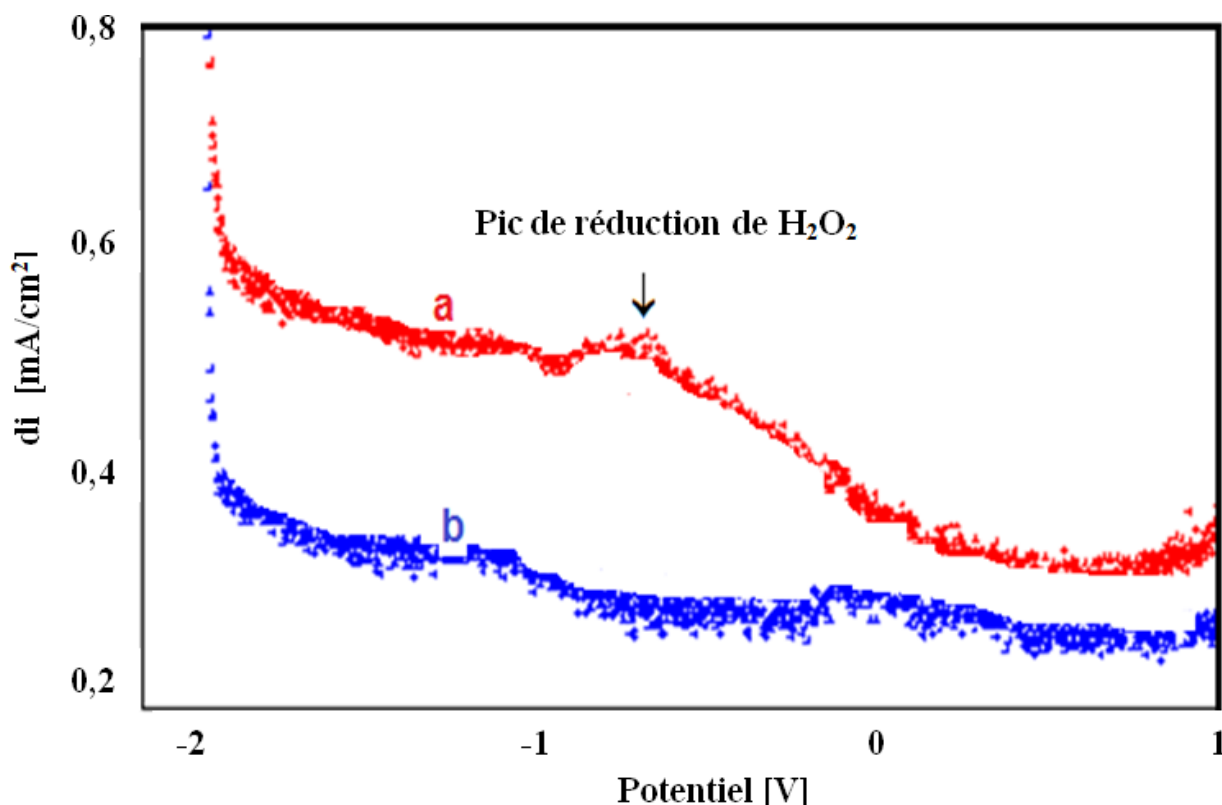


Figure III.14 : Voltammogrammes à ondes carrées enregistrés respectivement pour a-CPE et b- CPE-30% Ail dans une solution NaCl à 0,1M contenant 120µl de H₂O₂.

Pour confirmer les résultats obtenus par voltamétrie cyclique, nous avons testé le comportement des deux électrodes par spectroscopie d'impédance électrochimique en utilisant les diagrammes de Nyquist, illustrés sur la figure III.15 avec a-(CPE) la b-(CPE-ail) dans une solution de NaCl 0,1 M contenant H₂O₂.

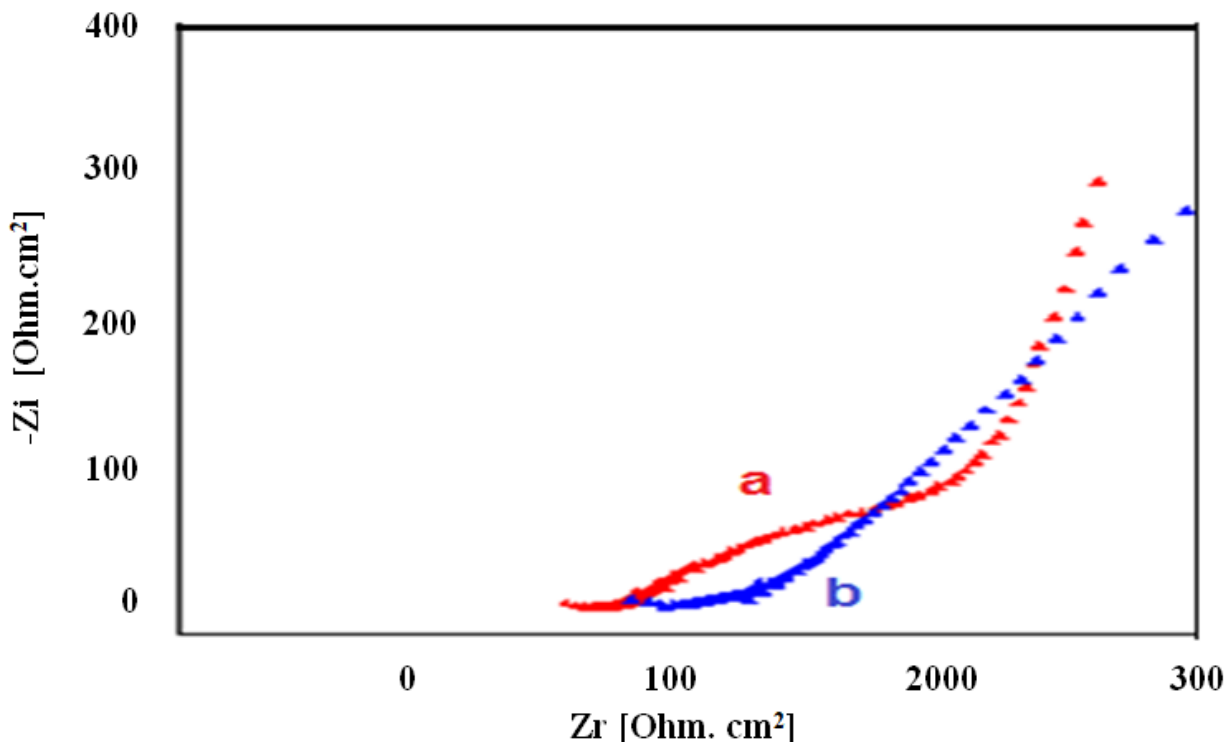


Figure III.15 : Diagrammes de Nyquist enregistrés respectivement pour CPE (courbe a) et CPE-Ail (courbe b) dans une solution de NaCl à 0,1M contenant 120 μ l de H₂O₂.

Lorsque la CPE est l'électrode de travail, les spectres EIS présentent un demi-cercle dans la région de hautes fréquences ; il correspond à la réduction électrochimique du peroxyde d'hydrogène. Cette demi-boucle a disparu complètement lorsque la CPE est remplacée par CPE-Ail, indiquant que la réaction de réduction de H₂O₂ est arrêtée [40,41].

2.2.4. Etude comparative du comportement de CPE et CPE-Ail vis-à-vis le peroxyde d'hydrogène

La comparaison des activités des électrodes CPE et CPE-Ail en présence de différentes concentrations de H₂O₂ dans l'électrolyte est illustrée sur la figure III.16. Elle montre l'évolution de la densité du courant de réduction de H₂O₂ en fonction de sa concentration, que nous avons déduis des SWV's enregistrés respectivement, sur CPE (courbe b) et sur CPE-Ail (courbe a). Nous constatons que la présence de l'ail dans la matrice de la pâte de carbone, entraîne une chute remarquable des densités de courant de réduction de H₂O₂, qui dépasse 80%.

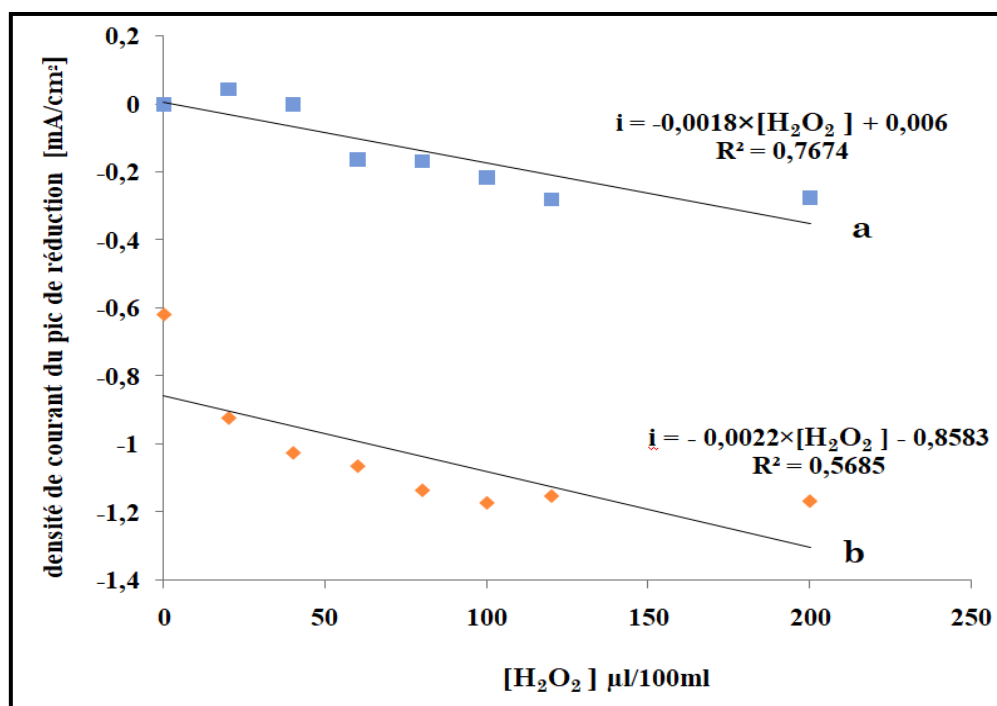


Figure III.16 : Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur l'intensité du pic de réduction, respectivement, par : a- CPE-Ail et b- CPE dans NaCl 0,1M.

Les valeurs correspondantes de la capacité antioxydante (AOC), ont été calculées en utilisant l'expression suivante :

$$\text{AOC}(\%) = \frac{i \text{ Réduction } \text{H}_2\text{O}_2(\text{CPE}) - i \text{ Réduction } \text{H}_2\text{O}_2(\text{CPE-Ail})}{i \text{ Réduction } \text{H}_2\text{O}_2(\text{CPE})} \times 100$$

Les résultats obtenus sont illustrés sur l'histogramme de la figure III.17:

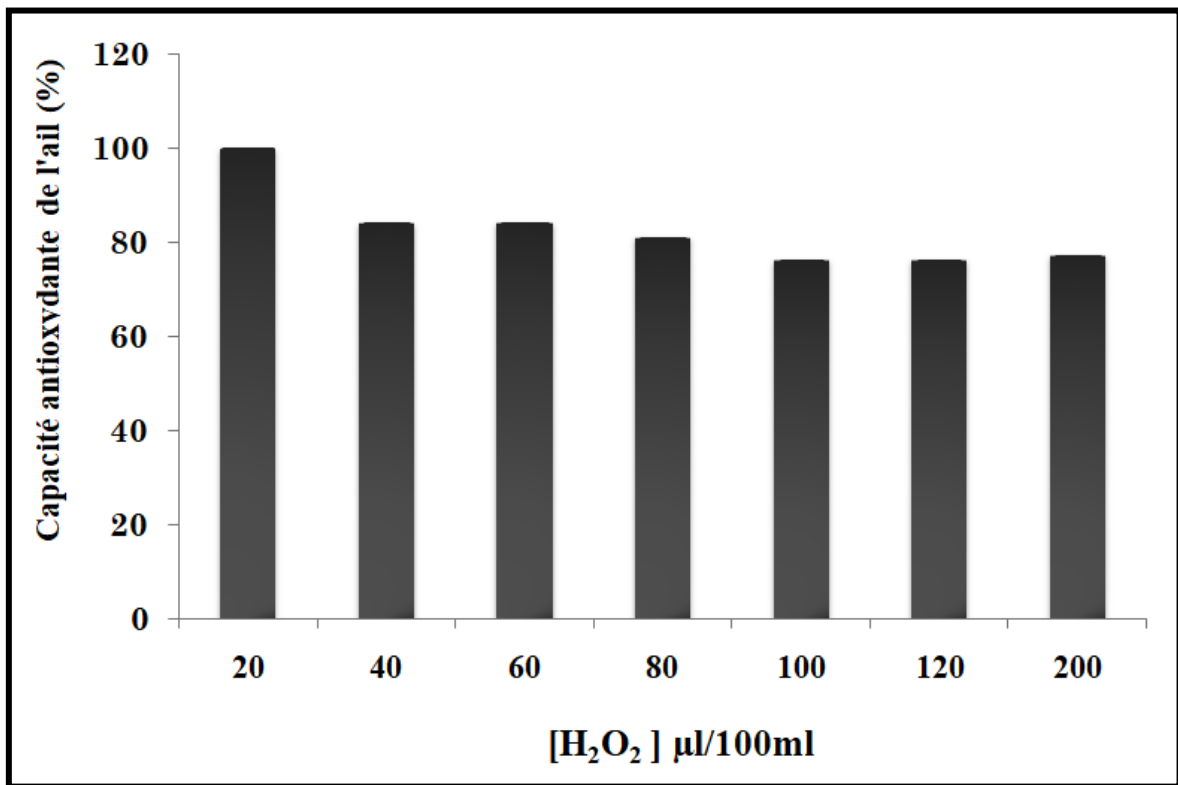


Figure III.17 : Evolution de l'AOC de l'ail en fonction de la concentration de H₂O₂

La capacité antioxydante de l'ail avoisine les 100%, ce qui indique pour la même occasion, que l'électrode préparée (CPE-Ail) peut totalement inhiber les effets des radicaux libres H₂O₂.

Conclusion

Depuis longtemps, l'ail a été utilisé comme additif dans divers aliments. L'ail est un médicament naturel utilisé pour traiter de nombreuses maladies, c'est un puissant stimulant du système immunitaire. Dans ce travail, nous avons utilisé l'ail comme modificateur de l'électrode à pâte de carbone pour inhiber la réaction de réduction du peroxyde d'hydrogène, ce dernier est souvent considéré comme un radical libre puissant.

L'étude menée, nous a montré que l'électrode contenant 30% d'ail et 70% de carbone graphite qui donne le meilleur résultat.

Une formule mathématique a été proposée pour le calcul de la capacité antioxydante de l'ail, sa valeur dépasse 80%, et sa capacité à inhiber la réaction de réduction de H₂O₂ peut atteindre 100%.

Références bibliographiques

- [1] B. Halliwell, Gutteridge JMC, Free Radicals In Biology And Medicine. (4th Edn). Oxford, UK, 2007.
- [2] T. Bahorun, Ma. Soobrattee, V. Luximon-Ramma, Oi. Aruoma, Free Radicals And Antioxidants In Cardiovascular Health And Disease. *Int J Med Update* 1, 2006.
- [3] M. Valko, M. Izakovic, M. Mazur, Cj. Rhodes, J. Telser, Role Of Oxygen Radicals In Dna Damage And Cancer Incidence. *Mol Cellbiochem* 266, 2004.
- [4] M. Valko, D. Leibfritz, J. Moncol, Mt. Cronin, M. Mazur, Et Al., Free Radicals And Antioxidants In Normal Physiological Functions And Human Disease. *Int J Biochem Cell Biol* 39, 2007.
- [5] W. Dröge, Free Radicals In The Physiological Control Of Cell Function. *Physiol Rev* 82, 2002.
- [6] Jk. Willcox, Sl. Ash, Gl. Catignani Antioxidants And Prevention Of Chronic Disease. *Crit Rev Food Scinutr* 44, 2004.
- [7] Pacher P, Beckman Js, Liaudet L (2007) Nitric Oxide And Peroxynitrite In Health And Disease. *Physiol Rev* 87: 315-424.
- [8] Genestra M (2007) Oxy Radicals, Redox-Sensitive Signalling Cascades And Antioxidants. *Cell Signal* 19: 1807-1819.
- [9] Marc, F., Davin, A., Deglènebenbrahim,L., Ferrand,C., Baccaunaud,M., &Fritsch,P. (2004). Méthodes D'Evaluation Du Potentiel Antioxydant Dans Les Aliments. *M/S : Médecine Sciences*, 20(4), 458-463.
- [10] Cervantes Mi, De Ocabalderas Pm, De Jesús Gutiérrez-Baños J, Orozcoibarram, Fernández-Rojas B, Et Al. (2013) Comparison Of Antioxidant Activity Of Hydroethanolic Fresh And Aged Garlic Extracts And Their Effects On Cerebral Ischemia. *Food Chem* 140: 343 352.
- [11] He. Miller, F. Rigelhof, L. Marquart, A. Prakash, M. Kanter, Antioxidant Content Of Whole Grain Breakfast Cereals, Fruits And Vegetables. *J Am Collnutr* 19, 2000.
- [12] L. Campanella, A. Bonanni, E. Finotti, M. Tomassetti, Biosensors For Determination Of Total And Natural Antioxidant Capacity Of Red And White Wines: Comparison With Other Spectrophotometric And Fluorimetric Methods. *Biosensors Bioelectronics* 19, 2004.
- [13] L. Campanella, G. Favero, M. Tomassetti, Superoxide Dismutase Biosensors For Superoxide Radical Analysis. *Analyticalett* 32, 1999.
- [14] A. Bonanni, L. Campanella, T. Gatta, E. Gregori, M. Tomassetti, Evaluation Of The Antioxidant And Prooxidant Properties Of Several Commercial Dry Spices By Different Analytical Methods. *Food Chem* 102, 2007.
- [15] Ld. Mello, Lt. Kubota Biosensors As A Tool For The Antioxidant Status Evaluation. *Talanta* 72, 2007.

- [16] H. Amagase, et Al., Recent Advances On The Nutritional Effects Associated With The Use Of Garlic As A Supplement. *Jornal Of Nutrition*, Vol 131, 2001.
- [17] G. Fischer, *Allium Sativum And Allium Ursinum: Part 1 Chemistry, Analysis, History, Botany. Phytomedecine*, Vol 4,1995.
- [18] K.-M. Kim, et Al., Differential Regulation Of No Availability From Macrophages And Endothelial Cells By The Garlic Component S-Allyl Cysteine. *Free Radical Biology And Medicine*, Vol 30, 2001.
- [19] P. Maldonado, Et Al., Antioxidant S-Allylcysteine Prevents Gentamicin-Induced Oxidative Stress And Renal Damage. *Free Radical Biology And Medicine*, Vol 35, 2003.
- [20] K. Prasad, Et Al., Antioxidant Activity Of Allicin, An Active Principle In Garlic. *Molecular And Cellular Biochemistry*, Vol 148, 1995.
- [21] R. Shouk, Et Al., Mechanisms Underlying The Antihypertensive Effects Of Garlic Bioactives. *Nutrition Research*, Vol 34, 2014.
- [22] J. Bruneton, *Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes Médicinales*. 4^e Ed. Paris, Cachan : Ed. Tec & Doc , Ed. Médicales Internationales , 2009.
- [23] F. Senninger, *L'ail Et Ses Bienfaits*. Saint-Julien-En-Genevois ; Genève-Bernex : Editions Jouvence ; 2009.
- [24] B. Dethier, *Contribution A L'étude De La Synthèse De L'alliine De L'ail [Travail De Fin D'études En Vue De L'obtention Du Diplôme De Master Bioingénieur En Chimie Et Bio-Industries]*. Université De Liège, 2009.
- [25] A. Sendl, *Allium Sativum And Allium Ursinum: Part 1 Chemistry, Analysis, History, Botany. Phytomedicine*, 1(4), 1995.
- [26] C. Minker, *Ail Et Autres Alliées : Un Concentré De Bienfaits Pour Votre Santé, Votre Beauté Et Votre Jardin*. Eyrolles. Paris: Eyrolles; 2012.
- [27] H. Amagase, Clarifying The Real Bioactive Constituents Of Garlic. *J Nutr*,136(3), 2006.
- [28] V. Lanzotti, The Analysis Of Onion And Garlic. *J Chromatogr A*;1112, 2006.
- [29] Escop. *Escop Monographs. Second Edition*. Exeter: Escop (European Scientific Cooperative On Phytotherapy) [U.A.], 2003.
- [30] Ma. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, Square Wave Voltammetric determination Of Paraquat At Carbon Paste Electrode Modified With Hydroxyapatite. *Electroanalysis* 19, 2007.
- [31] INRS (Institut National De Recherche Et Sécurité), « Peroxyde D'hydrogène Et Solutions Aqueuses » Fiche Toxicologique N°123, 2007.
- [32] INRS « Les Peroxydes Et Leur Utilisation » Nd 2162-186-02, 2007.
- [33] *Hydrogen Peroxide. European Union Risk Assessment Report*. Vol. 38 ; 2003.
- [34] S. Budavari (Ed.), *The Merck Index. An Encyclopedia Of Chemicals, Drugs And Biologicals*. 13 E Ed. Whitehouse Station, Nj : Merck And Co. Inc., 2001.

- [35] Kirk-Othmer , Encyclopedia Of Chemical Technology, 5 E Ed. New York : John Wiley And Sons, Vol. 14, 2005.
- [36] Bretherick's Handbook Of Reactive Chemicals Hazards. 6 E Ed., Vol. 1. Oxford : Butterworth-Heinemann ; 1999.
- [37] H.J. Forman, M. Torres, Redox Signaling In Macrophages. Mol. Aspects Med, 22, 2001.
- [38] Murillo M., 2004. Caractérisation De L'effet D'un Traitement Au Peroxyde D'hydrogène Sur Une Boue : Application A La Réduction De Production De Boue. Thèse, Institut National Des Sciences Appliquées De Toulouse, France, 199p.
- [39] Degremont, Mémento Technique De L'eau. Neuvième Edition Lavoisier, France, Tomes 1 Et 2, 1989.
- [40] Y. Liu, X. Liu, Z. Guo, Z. Hu, Z. Xue, et Al. Horseradish Peroxidase Supported On Porous Graphene As A Novel Sensing Platform For Detection Of Hydrogen Peroxide In Living Cells Sensitively. Biosensors Bioelectronics 87, 2017.
- [41] W. Chen, S. Cai, Qq. Ren, W. Wen, Yd. Zhao, Recent Advances In Electrochemical Sensing For Hydrogen Peroxide: A Review. Analyst 137, 2012.

Chapitre IV :

Capteurs électrochimiques pour la détection des traces de fer et de cuivre

Ce chapitre sera consacré à la préparation d'une nouvelle électrode à pâte de carbone graphite et de phosphate naturel (CPE-NP) modifiée par une molécule organique pour la chélation des ions de fer (II) et de cuivre, le comportement électrochimique de ces deux métaux a été évalué par les méthodes électrochimiques : voltamétrie cyclique, voltamétrie à onde carrée et par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Introduction

L'importance de la disponibilité des métaux pour les microorganismes est bien connue, un nombre d'entre eux sont essentiels et associés à des protéines nécessaires à leur croissance et au métabolisme cellulaire [1]. Un certain nombre de métaux, parmi les plus abondants, sont toxiques pour l'environnement. Leur accumulation dans les organismes humains et animaux entraîne des effets nocifs [2] pour les microorganismes. Les sources anthropiques, principalement les mines et les activités industrielles, contribuent à l'accroissement des concentrations en métaux dans l'air et dans les écosystèmes terrestres et aquatiques [3]. La dispersion des métaux dans l'atmosphère liée aux activités anthropiques (industrie métallurgique, incinération des déchets, pratiques agricoles, transport, combustion des énergies fossiles, etc.) est aujourd'hui d'une importance égale sinon supérieure à celle d'origine naturelle (éruptions volcaniques, érosion...). Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air, océan. L'activité anthropique n'a ni créé, ni supprimé les métaux, elle a essentiellement modifié leur distribution, leur spéciation et leur concentration dans les différents compartiments de la biosphère.

L'objectif du travail entrepris dans ce chapitre consiste à l'élaboration d'un dispositif électrochimique, destiné à la reconnaissance électrochimique. Cette dernière est basée sur deux acteurs principaux, un récepteur et un ligand, qui ont une affinité à se lier, via des interactions plus au moins fortes, simultanées et sélectives [4-7].

La détection de la reconnaissance moléculaire peut être contrôlée grâce à un récepteur bifonctionnel constitué par l'association d'un site de complexation, pouvant interagir sélectivement avec un substrat cible, et une unité signalétique dont une propriété caractéristique pourra être perturbée par le phénomène de complexation [8,9]. Le phénomène de reconnaissance est donc lié à une modification mesurable d'une des propriétés physicochimiques du récepteur [10,11]. L'électrochimie offre en effet des perspectives attrayantes quant à la miniaturisation et à l'industrialisation à faible coût de capteurs simples, fidèles et robustes [12].

Notre travail est basé sur l'étude électrochimique des complexes de fer (II) et de cuivre(II) formés, éventuellement avec la molécule organique 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde.

I. Partie expérimentale

1. Appareillage

Les expériences électrochimiques ont été menées en utilisant un potentiostat voltalab (PGSTAT 100 modèle, Eco Chemie B.V, Utrecht, Pays-Bas) contrôlé par le logiciel voltmaster 4. L'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule organique a été utilisée comme électrode de travail, l'électrode au calomel saturé comme électrode de référence et une plaque de platine a été utilisée comme contre électrode. Le pH mètre (Copenhagen, PHM210, Tacussel, French) a été utilisé pour ajuster les valeurs du pH.

2. Réactifs

L'ensemble des réactifs utilisés lors des manipulations, sont les suivants :

- La poudre de carbone graphite ;
- Les sulfates de sodium (Na_2SO_4) ;
- Les sulfates de cuivre (CuSO_4) ;
- Les sulfates de fer heptahydraté ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) ;
- L'eau distillée.
- Le phosphate naturel (PN) utilisé dans ce travail provient de la région de Khouribga (Maroc) [10]. Avant usage, ce matériau a été traité à (900°C), lavé et ré-calciné.

3. Caractérisation du phosphate naturel

La morphologie de la surface du phosphate naturel a été observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (Figure IV.1). Le traitement décrit auparavant donne des particules compactes de fractions comprises entre 100 et 400 μm riches en phosphate, ce qui constitue un facteur important pour le contrôle de la corrosion [13]. Le phosphate naturel traité a la composition chimique représentée dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1 : Composition chimique du phosphate naturel

Composant	Pourcentage
CaO	54,12%
P ₂ O ₅	34,24%
F ⁻	3,37%
SiO ₂	2,42%
SO ₃	2,21%
CO ₂	1,13%
Na ₂ O	0,92%
MgO	0,68%
Al ₂ O ₃	0,46%
Fe ₂ O ₃	0,36%
K ₂ O	0,04%

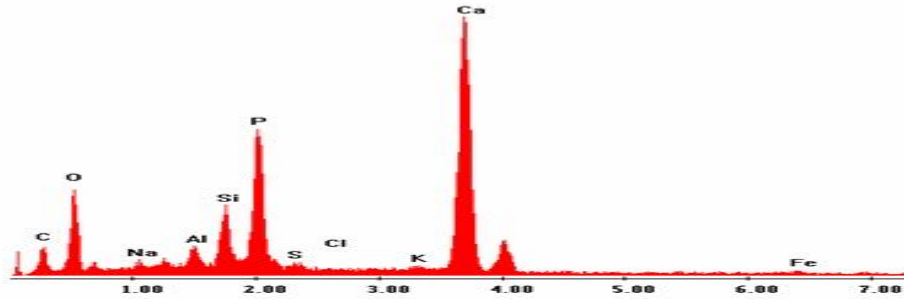
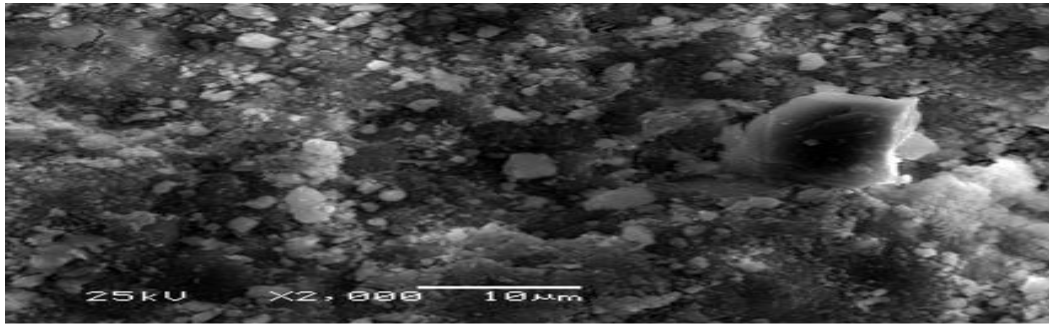


Figure IV.1 : Micrographie en surface du phosphate naturel et sa composition chimique déterminée par EDX.

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 la diffraction des rayons X (figure IV.2) et la spectroscopie d'émission infrarouge (Figure IV.3).

Le réseau de la fluoroapatite est très tolérant aux substitutions est des sites vacants ; par exemple le Ca peut être remplacé par Sr, Pb, Co et Na, PO_4 par AsO_4 , VO_4 et SO_4 et F^- peut être remplacé par OH^- et Cl^- . Le phosphate naturel présente une surface spécifique de l'ordre de $1\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

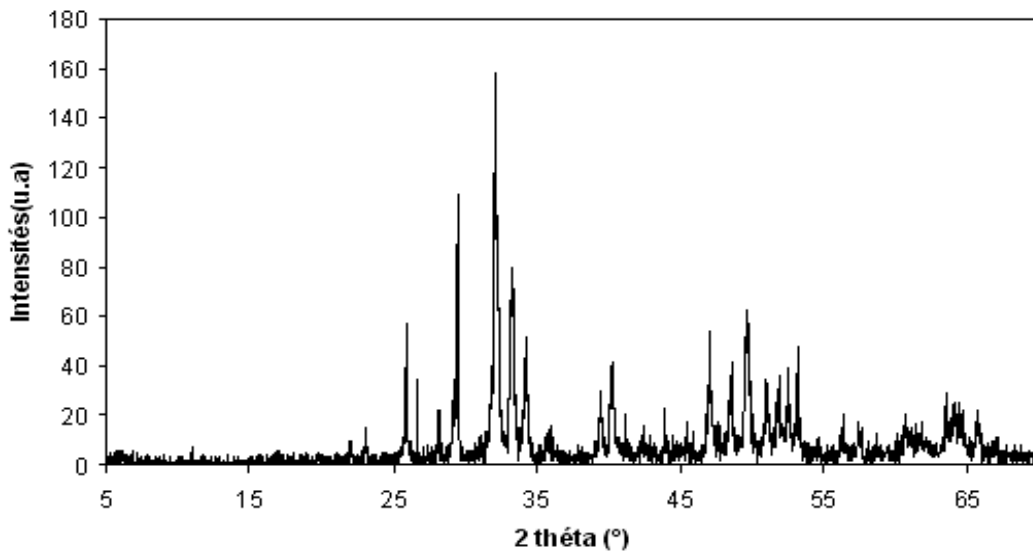


Figure IV.2 : Spectre de diffraction des rayons X du phosphate naturel après traitement à 900°C.

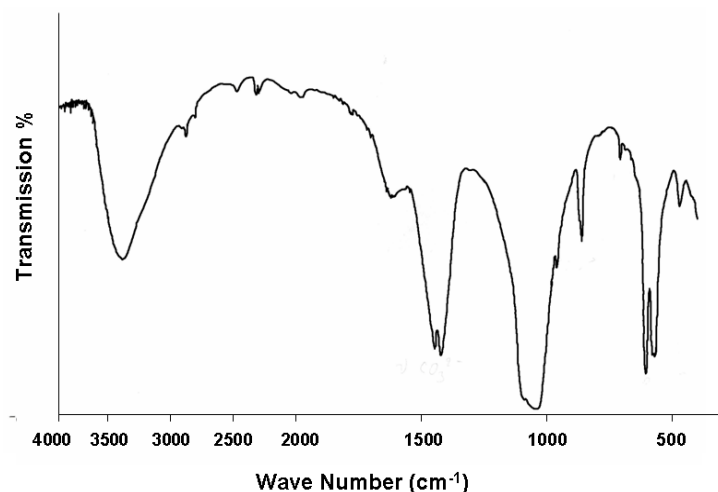


Figure IV.3 : Spectre d'adsorption infrarouge de phosphate naturel traité à 900°C.

4. Préparation des électrodes

Pour effectuer l'électroanalyse des métaux lourds, nous avons choisis comme électrode de travail une électrode à pâte de carbone et/ou de phosphate naturel modifiée par une molécule organique, choisie pour son pouvoir chélateur. Ladite électrode est préparée en mélangeant les poudres de graphite et/ou de phosphate naturel à un liant non conducteur : l'huile de paraffine et un solvant organique : l'éthanol dans un 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 cm²). Le contact électrique est établi avec une tige de carbone.

Notons bien que pour l'électrode de caractérisation, nous avons mélangé 50% en masse de carbone graphite avec 50% de phosphate.

En ce qui concerne la modification par la molécule organique qui joue le rôle de récepteur, nous avons ajouté, cette fois-ci, à la pâte préparée précédemment, différentes masses de la molécule organique de telle façon que le pourcentage massique de cette dernière vaut respectivement : 1,96% ; 3,85% ; 5,66% ; 7,41% ; 9,09% et 10,71%.

La molécule utilisée est réputée pour sa facilité à former un complexe avec les ions étudiés. Il s'agit de la 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde dont la formule chimique est illustrée sur la figure IV.4.

Cette molécule est synthétisée au sein du Laboratoire de Chimie Organique et Analytique à la FST de Béni Mellal, le mode opératoire sera détaillé dans le paragraphe qui suit.

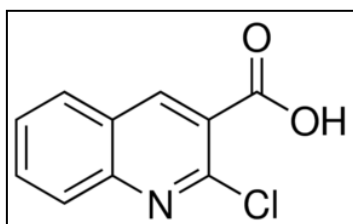


Figure IV.4 : Structure de la molécule 2-chloroquinoline-3-carbaldehyde utilisée pour la modification de la CPE-PN.

5. Synthèse de la molécule 2-chloroquinoline-3-carbaldehyde

5.1. Mode opératoire général

Dans un bicol surmonté d'un réfrigérant et muni d'une ampoule à addition, on introduit 10ml de N, N-diméthylformamide (DMF) anhydre. À 0°C, on ajoute sous agitation magnétique et à l'aide de l'ampoule à addition, goutte à goutte 374 mmol d'oxychlorure de phosphore (POCl₃). Une fois l'ajout terminé, on laisse remonter la température et on abandonne le mélange réactionnel sous agitation durant 30 minutes. On ajoute ensuite 54 mmol de l'acétanilide approprié et on chauffe le mélange réactionnel à 75°C pendant 4heures. Une fois la température ambiante est atteinte, le contenu du Bicol est versé doucement et par petites portions dans un erlenmeyer contenant un mélange de glace / eau (200ml), maintenu sous agitation magnétique. Le précipité formé est filtré puis lavé avec de l'eau (100ml). On récupère les eaux de lavage qu'on traite par une solution aqueuse de NaOH 40% jusqu'à pH=9, puis on étend la solution avec le chloroforme (200ml), on sépare, on lave la phase aqueuse avec 2 x 250ml de CHCl₃. On réunit les phases organiques, sèche sur MgSO₄ anhydre et concentré à l'évaporateur rotatif. Le résidu huileux, est laissé à l'air libre pendant une nuit pour se cristalliser. Le solide est recristallisé dans l'acétate d'éthyle.

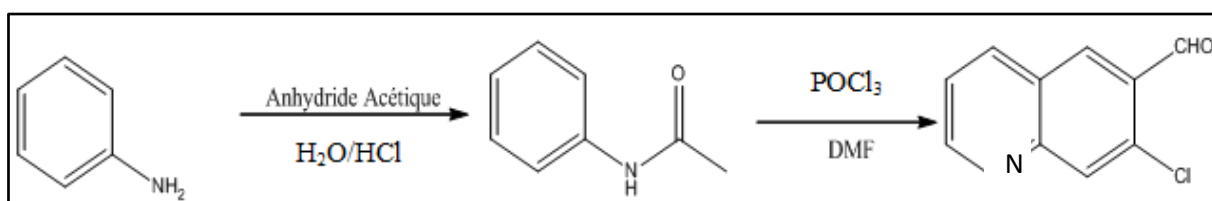


Figure IV.5 : Schéma réactionnel de la synthèse de la molécule 2-chloroquinoline-3-carbaldehyde.

L'électrode ainsi préparée est caractérisée par voie électrochimique et ses performances sont évaluées par la réaction de chélation de quelques cations métalliques

II. Caractérisation des électrodes

1. Caractérisation de l'électrode mère

Dans la figure IV.6, nous présentons les voltamogrammes cycliques (VC's), enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone graphite et de phosphate naturel (CPE-PN) et pour l'électrode modifiée par la molécule organique CPE-PN-molécule.

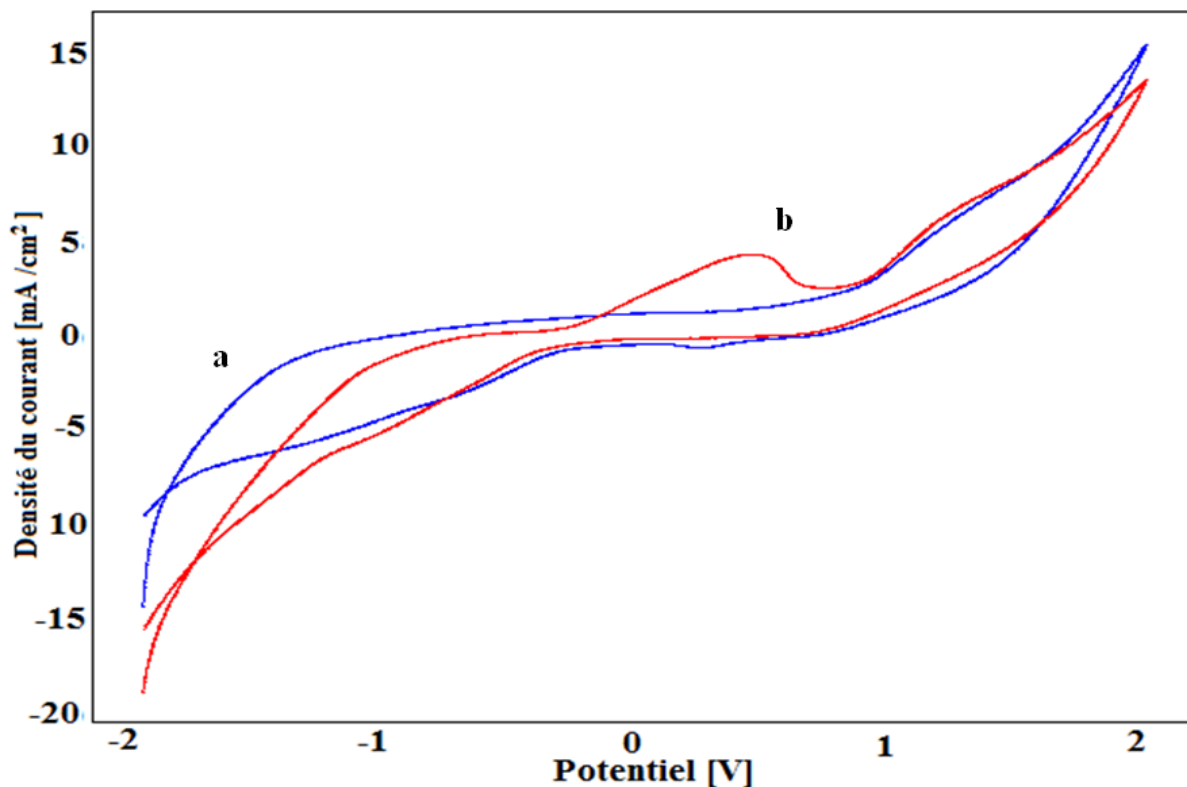


Figure IV.6 : Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s, en milieu Na_2SO_4 0.1M à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur (a) CPE-PN ; sur (b) CPE-PN-molécule.

Nous constatons que l'incorporation de la molécule dans la matrice fait apparaître deux pics d'oxydation ; le premier vers environ 0,3V et le second vers 1,2V, et un pic de réduction vers -1V. Les différents pics observés sont suffisamment éloignés, ce qui montre qu'il ne s'agit pas des mêmes systèmes Redox.

Ce résultat est confirmé par la voltamétrie à ondes carrées (SWV) dont l'importance réside dans l'élimination du courant capacitif de la double couche. De ce fait, le courant mesuré est un courant faradique, qui correspond aux réactions électrochimiques (Figure IV.7).

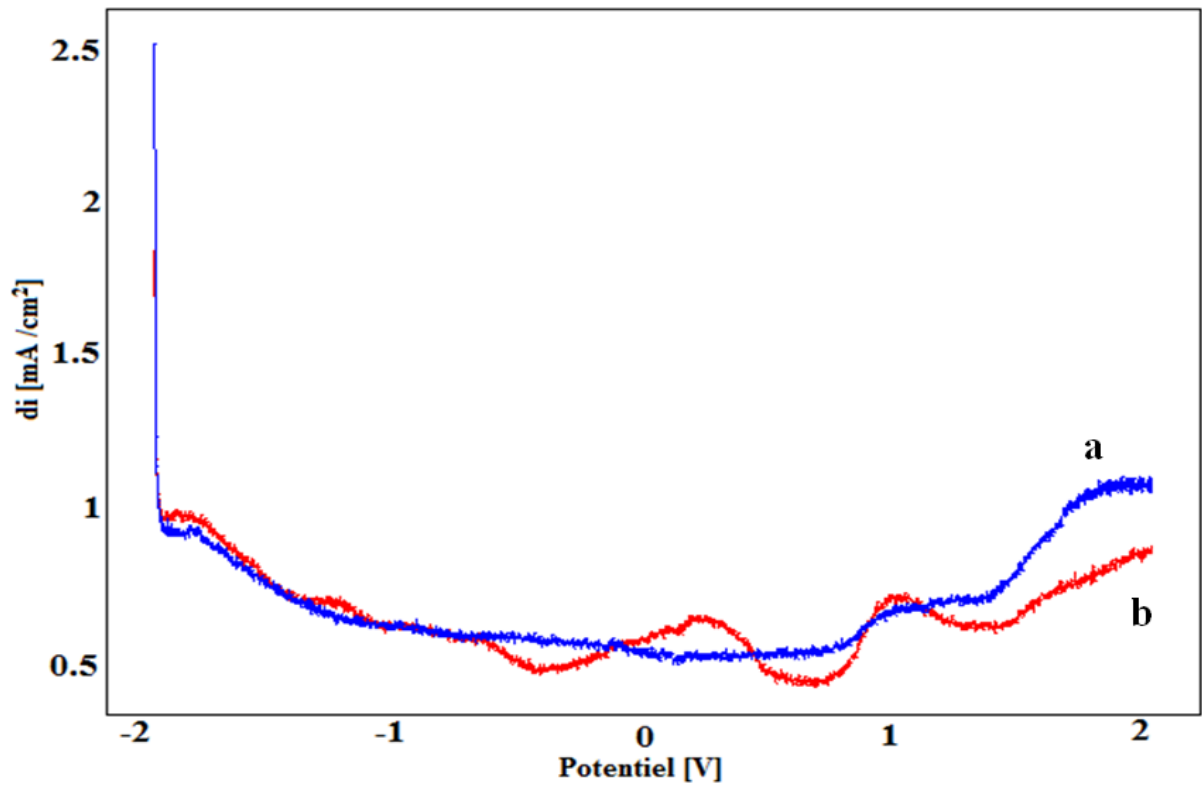


Figure IV.7 : Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés sur les électrodes, (a) CPE-PN et (b) CPE-PN-molécule en milieu Na_2SO_4 (0,1M)

Sur la figure IV.8, nous montrons les diagrammes d'impédance (EIS) enregistrés pour les deux électrodes CPE-PN et CPE- PN-molécule.

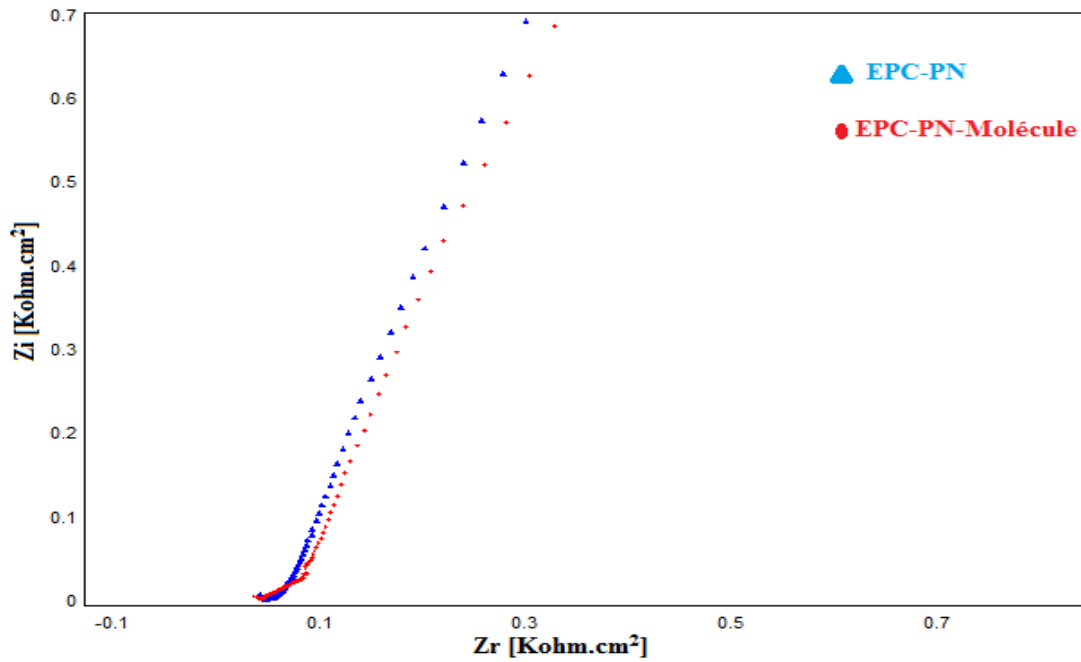


Figure IV.8 : Diagrammes d'impédance de Niquist enregistrés sur les électrodes, CPE-PN et pour CPE-PN-molécule en milieu Na_2SO_4 (0,1M)

Sur les diagrammes d'impédance enregistrés pour les deux électrodes, on constate dans les deux cas une demi boucle qui a du mal à se fermer, on peut dire que les étapes réactionnelles sont les mêmes au niveau des deux électrodes. Ainsi, La réaction est régie par les phénomènes de surface et de diffusion

2. Effet du pourcentage massique de la molécule 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde sur le comportement électrochimique de la CPE-PN

L'augmentation du pourcentage massique de la molécule organique dans la matrice minérale se traduit, en voltamétrie cyclique, par l'augmentation des densités de courant des pics d'oxydation et de réduction.

Cette augmentation atteint son maximum à 5,66% en masse de la molécule dans la CPE-NP, puis commence à baisser, probablement en raison du caractère isolant du film organique formé (Figures IV.9 et IV.10).

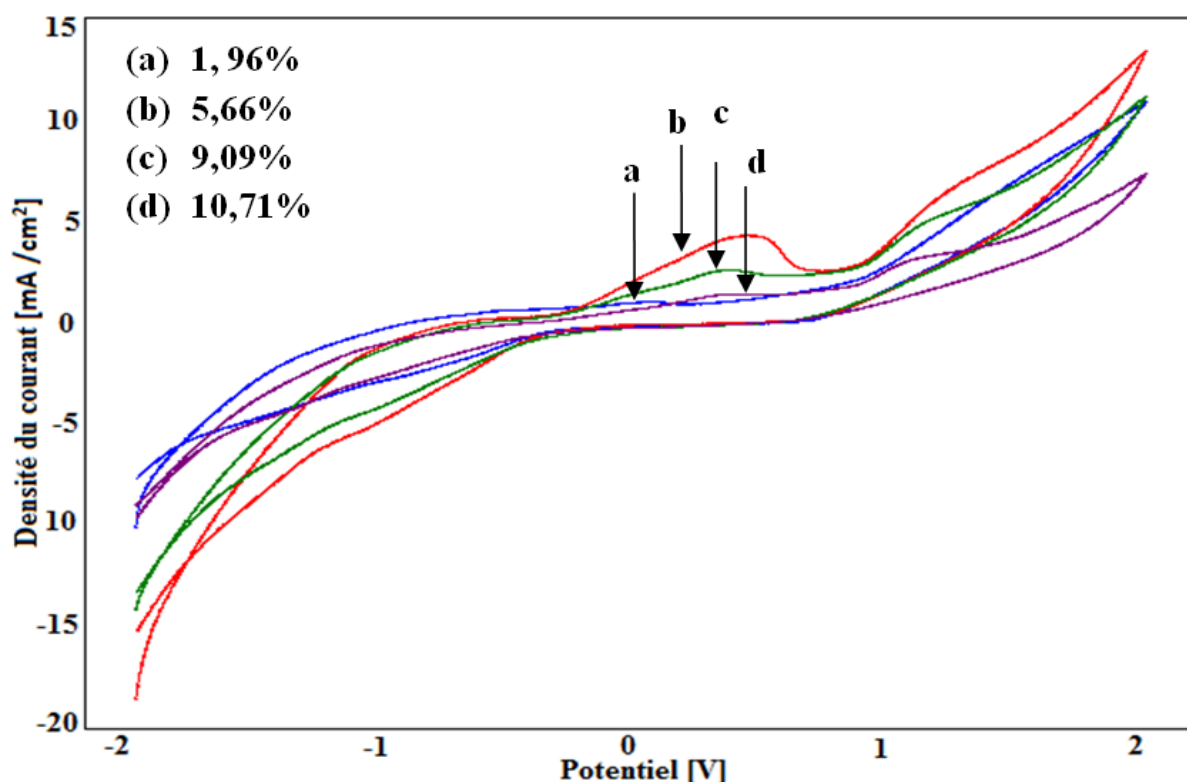


Figure IV.9 : Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s, en solution Na_2SO_4 (0,1M) sur l'électrode CPE-PN modifiée par différents % en masse de la molécule 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde.

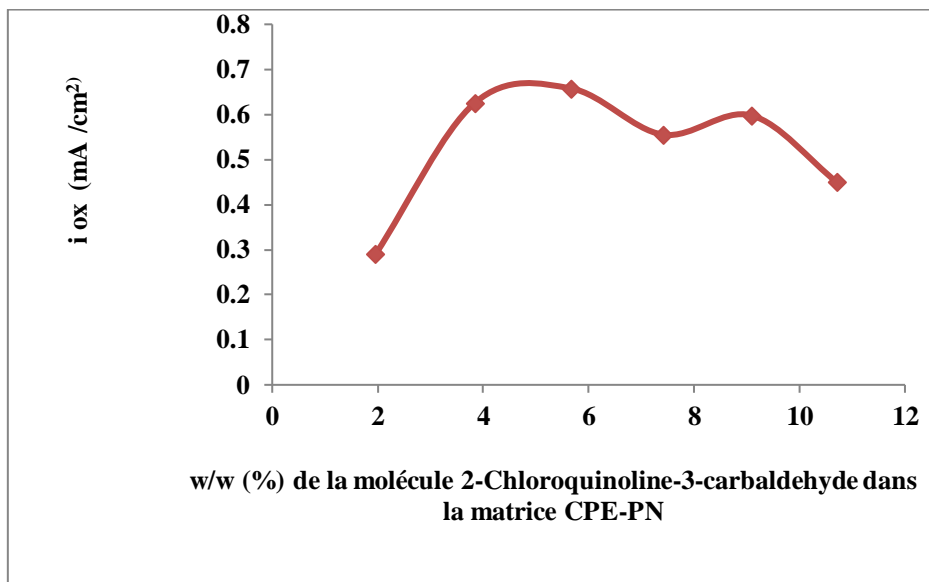


Figure IV.10 : Influence du pourcentage massique de la molécule organique 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde sur le comportement de la CPE-PN dans Na_2SO_4 (0,1M).

La figure IV.11, illustre l'évolution des SQW's, enregistrés par l'électrode élaborée, en fonction des pourcentages massiques de la molécule organique 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde.

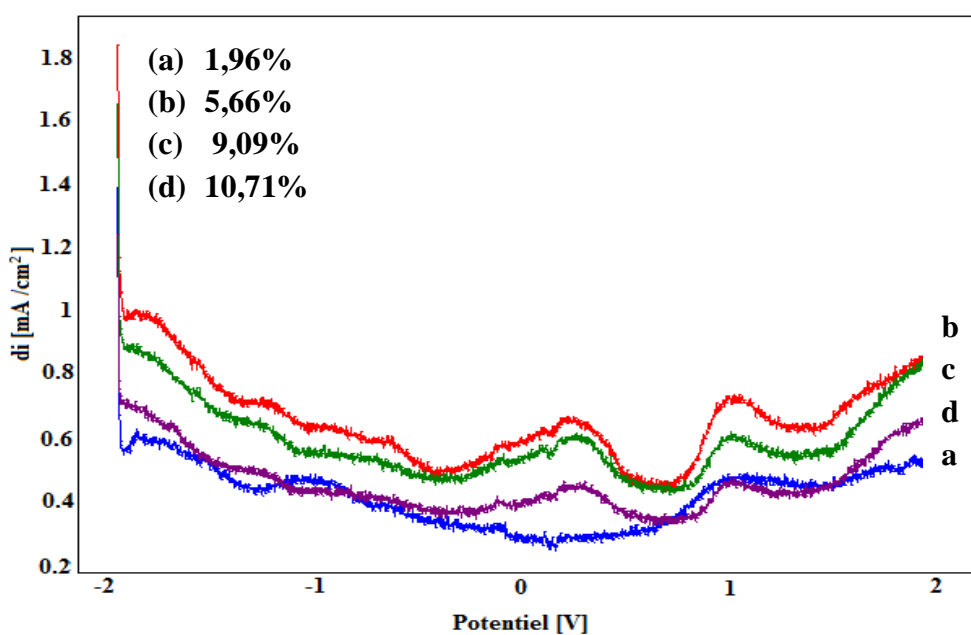


Figure IV.11 : Voltamogrammes à ondes carrées (SWV's) enregistrés dans Na_2SO_4 sur l'électrode CPE-PN modifiée successivement par différents % en masse de la molécule 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde dans Na_2SO_4 (0,1M).

Nous avons choisi de faire la chélation des ions ferreux et cuivriques par l'électrode contenant 5,66% en masse de la molécule organique 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde.

III. Chélation des ions Fe^{2+}

1. Procédure

Les ions Fe^{2+} sont ajoutés progressivement dans la cellule électrochimique de mesure, dont l'électrode de travail est la CPE-PN modifiée par la molécule organique, avec une composition de (94,34 :5,66) (% massique de Carbone graphite+PN : % molécule organique). La figure IV.12 illustre les voltamogrammes cycliques enregistrés sur la CPE et la CPE-Molécule en présence des ions ferreux.

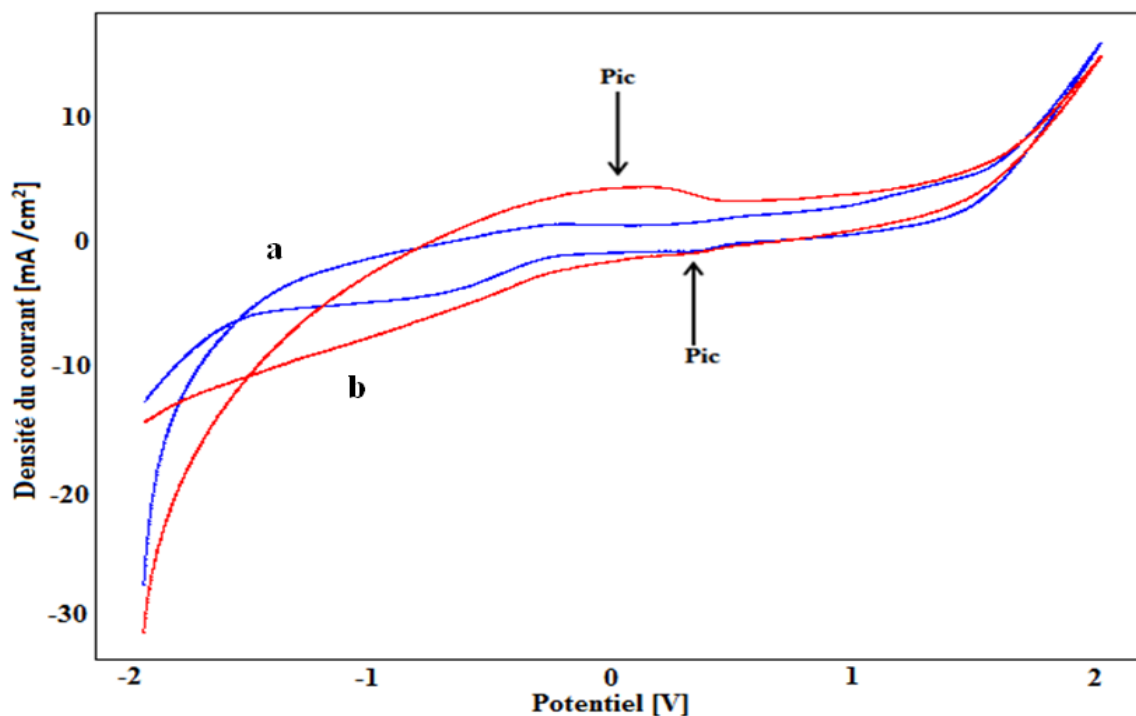


Figure IV.12 : Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s, après accumulation dans Na_2SO_4 (0,1M) contenant les ions Fe^{2+} ($2,51.10^{-3}$ mol/l) sur les électrodes, (a) CPE-PN et (b) CPE-PN-molécule.

Lors du balayage du potentiel dans le sens cathodique, nous enregistrons un pic de réduction vers environ 0,5V qui pourra correspondre à la réduction du fer et son incorporation dans la matrice organique. Dans le sens du balayage anodique, l'électrode modifiée présente un pic large vers 0V qui correspond à l'oxydation du fer complexé dans la matrice organique. Le fait de ne pas avoir un pic d'oxydation bien défini est un signe de la formation d'un complexe entre le film organique et le fer ionique.

Les mêmes observations ont été réalisées sur les voltamogrammes à ondes carrées (Figure IV.13), le pic est très large en raison de la chélation du fer par le film organique.

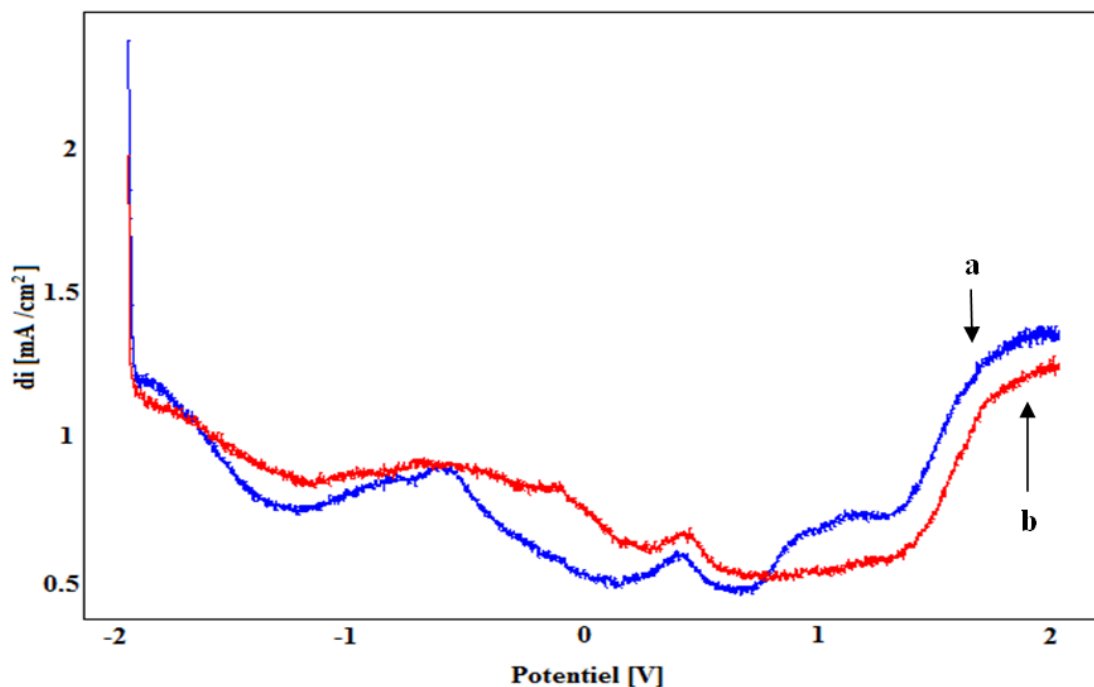


Figure IV.13: Voltammogrammes à ondes carrées enregistrés après accumulation dans la solution contenant les ions Fe^{2+} ($2,51.10^{-3}$ mol/l) sur les électrodes, (a) CPE-PN et (b) CPE-PN-Molécule 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde.

2. Influence de la concentration en ions Fe^{2+}

La figure IV.14 illustre les voltammogrammes enregistrés sur la CPE-PN-Molécule après ajout des ions Fe^{2+} dans l'électrolyte. Nous constatons que l'ajout des ions Fe^{2+} dans la solution se traduit par l'augmentation des densités de courant des deux pics, anodique et cathodique.

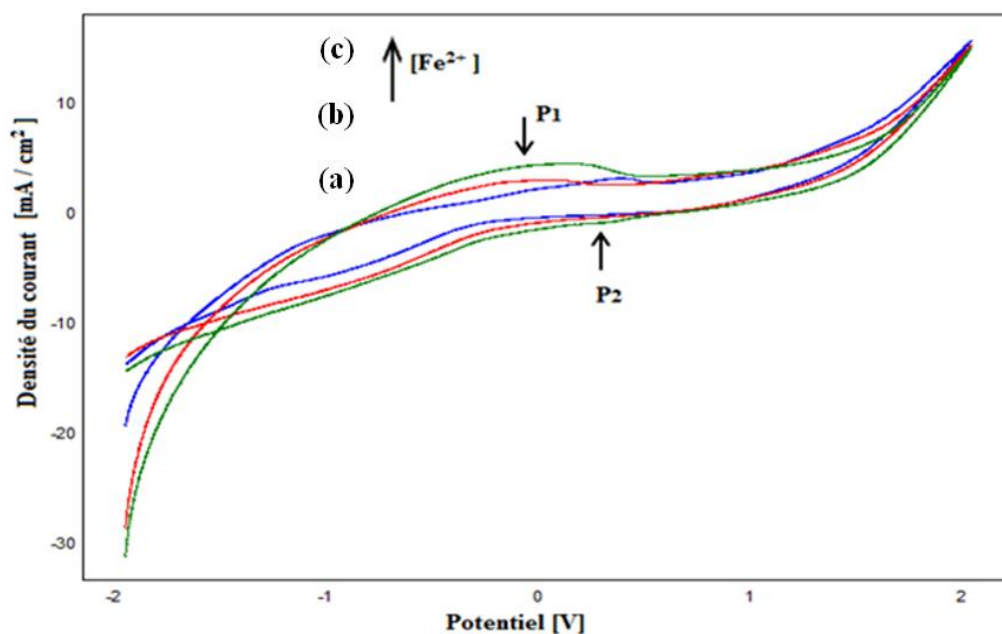


Figure IV.14: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur CPE-PN-Molécule à 100 mV/s, après accumulation dans la solution contenant les ions Fe^{2+} (a) $3,6.10^{-4}$; (b) $1,07.10^{-3}$ et (c) $2,51.10^{-3}$ mol/l.

Nous avons étudié les performances de l'électrode élaborée par SQW (Figure IV.15)

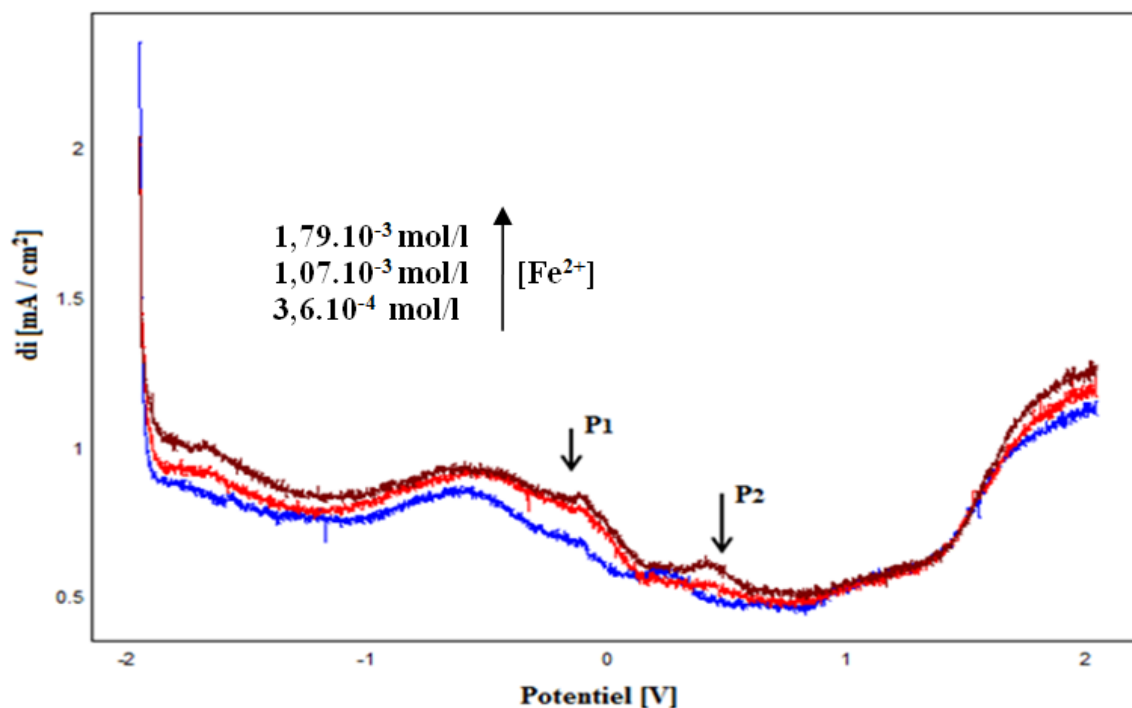


Figure IV.15: Voltammogrammes à ondes carrées enregistrés sur la CPE-PN-Molécule, après accumulation dans la solution contenant les ions Fe²⁺ (3,6 .10⁻⁴ ; 1,07.10⁻³ et 1,79.10⁻³ mol/l).

Nous constatons que les densités de courant des deux pics augmentent avec l'augmentation de la concentration des ions Fe²⁺ dans la solution, ce qui confirme les résultats antérieurs.

3. Influence de la vitesse de balayage

La figure IV.16 montre, l'effet de la variation de la vitesse de balayage sur l'allure des voltammogrammes cycliques, enregistrés sur CPE-PN.

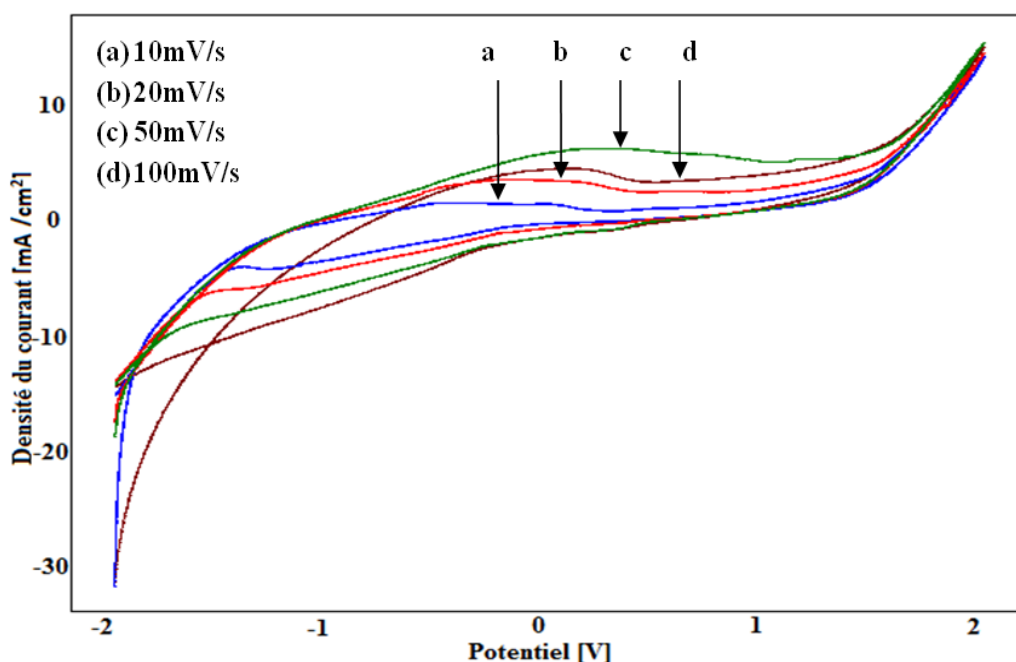


Figure IV.16: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur CPE-PN dans Na₂SO₄ (0,1M) contenant les ions Fe²⁺ (2,10⁻³ mol/l) à différentes vitesses de balayage.

Tableau IV.2 : Effet de la vitesse de balayage sur la densité de courant du pic d'oxydation.

E [V]	0,2	0,2	0,2	0,2
vitesse [mV/s]	10	20	50	100
Racine carrée de la vitesse [mV/s] ^{1/2}	3,1622777	4,472136	7,071067812	10
I pic [mA /cm ²]	1,121	3,27	6,072	4,0391

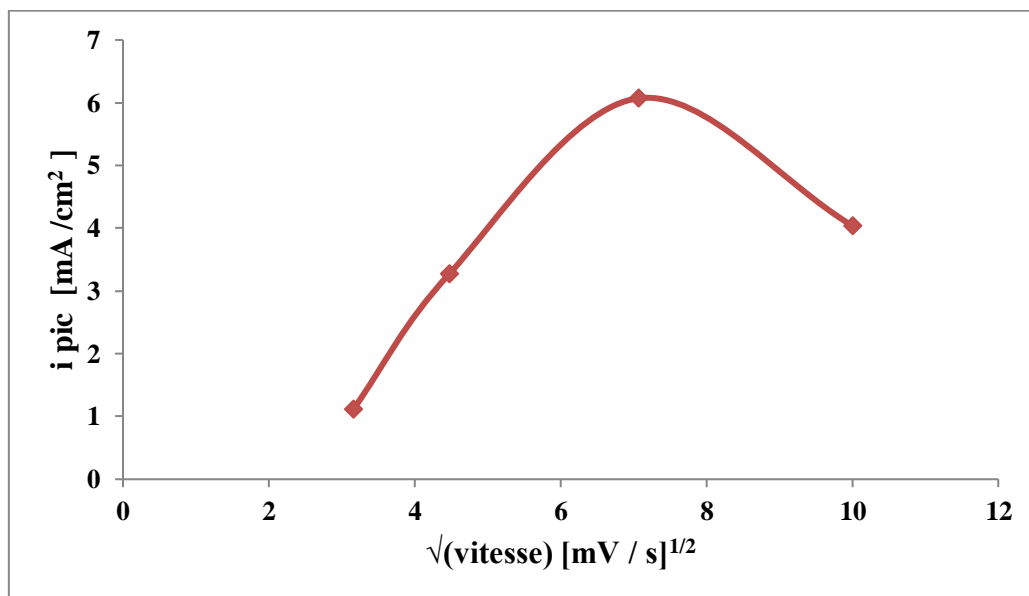


Figure IV.17 : Influence de la vitesse de balayage sur les intensités du pic d'oxydation dans une solution Na₂SO₄ (0,1M) contenant Fe²⁺ (2,51.10⁻³ mol/l).

D'après les figures IV.16 et IV.17, l'étude de l'effet de vitesse de balayage sur l'allure des voltammogrammes cycliques, nous a permis de constater que la densité de courant du pic est linéaire pour les vitesses de balayage relativement faibles. Après, la courbe change de pente, ce qui laisse penser que la réaction est quasi-rapide au début puis devient lente. Dans ce cas, le transfert d'électrons et la diffusion coexistent mais cette dernière est l'étape limitante.

4. Courbe de calibration du fer

D'après Miller et al [14], la déviation standard du courant moyen (SD) mesuré au potentiel de la réduction de paraquat pour sept voltammogrammes de la solution vierge dans l'électrolyte pure peut être modélisée par l'équation :

$$SD = \frac{1}{(n-2)} \sum_{j=0}^n (i_j - I_j)^2$$

Où i_j est la valeur expérimentale du courant déterminée à la manipulation j et I_j est la valeur correspondante recalculée à la même concentration en utilisant l'équation de calibration, et n : le nombre d'essais.

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

Dans les conditions optimales, la variation de l'intensité du pic anodique en fonction de la concentration du fer, contenu dans la solution de la cellule de mesure, est représentée sur la figure IV.18. Une droite d'étalonnage a été tracée pour les concentrations comprises entre $3.59.10^{-4}$ et $2.51.10^{-3}$ mol/l. Le coefficient de régression linéaire est de 0,9922. L'équation de corrélation est la suivante :

$$i_p = 114,59[Fe^{2+}] + 0,4114$$

Où i_p est exprimée en mA/cm² et la concentration en mol/l.

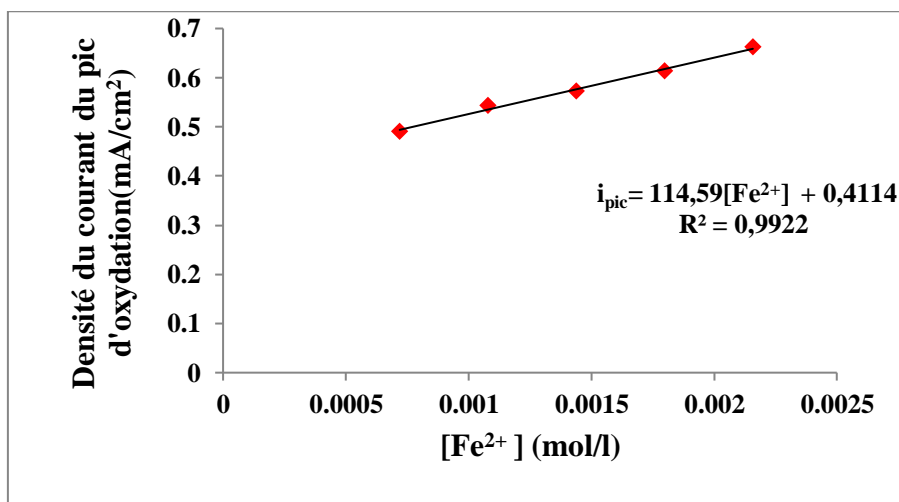


Figure IV.18 : Courbe de calibration du fer

La déviation standard du courant moyen (SD), la limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) sont présentées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Electroanalyse du fer

SD (mol/l)	$4,43.10^{-5}$
LD (mol/l)	$1,16.10^{-6}$
LQ (mol/l)	$3,87.10^{-6}$

5. Surfaces des électrodes vues au microscope optique

La figure IV.19 illustre les images des surfaces des électrodes vues au microscope optique.

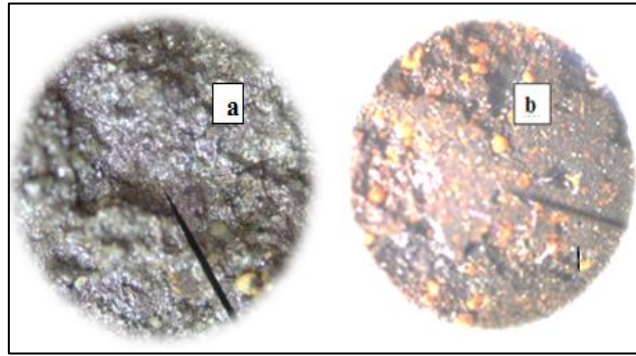


Figure IV.19 : Images obtenues par microscopie optique avec grossissement de 40,10
 (a) CPE-PN, (b) CPE-PN-molécule après accumulation dans la solution contenant Fe^{2+} ($2,51.10^{-3}$ mol/l)

La morphologie de la surface a changé dans l'électrode modifiée, nous observons des amas de cristaux, probablement, ils correspondent à la formation de complexes sur toute la surface.

IV. Chélation des ions Cu^{2+}

1. Procédure

Nous avons procédé de la même manière que pour les ions Fe^{2+} .

2. Effet de la concentration en ions Cu^{2+}

Les VC's enregistrés respectivement par l'électrode modifiée en absence des ions Cu^{2+} (a) et en leur présence (b) sont présentés sur la Figure IV.20.

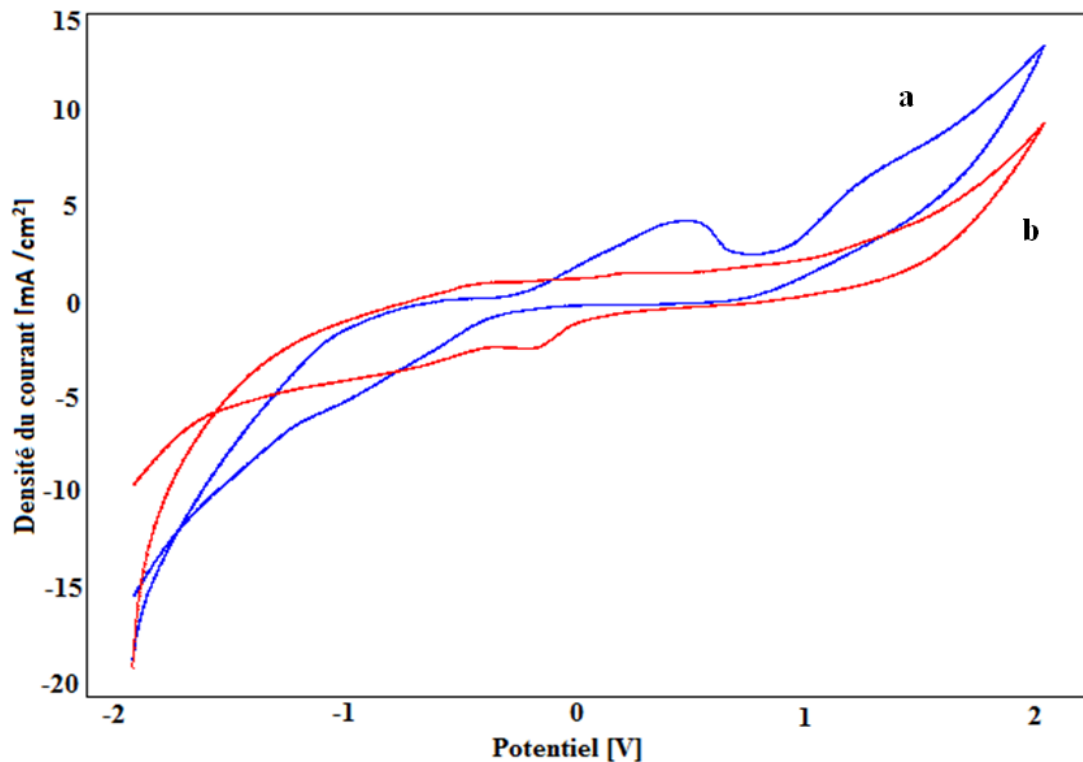


Figure IV.20 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s sur les électrodes (a) CPE-Molécule et (b) CPE-Molécule-ions Cu^{2+} mis en solution Na_2SO_4 (0,1M) à 100 mV/s

Nous constatons que la présence des ions Cu^{2+} dans la solution fait disparaître le pic d'oxydation de la molécule organique, ce qui laisse penser que cette dernière a chélaté les ions Cu^{2+} , ce qui a conduit à sa stabilisation.

En revanche, dans le sens du balayage cathodique, nous constatons l'apparition d'un pic de réduction vers $-0,1\text{V}$; il correspond à la réduction du cuivre dans la matrice organique. Ce résultat est confirmé par SQW qui montre la disparition du pic d'oxydation à $1,2\text{V}$ (Figure IV.21).

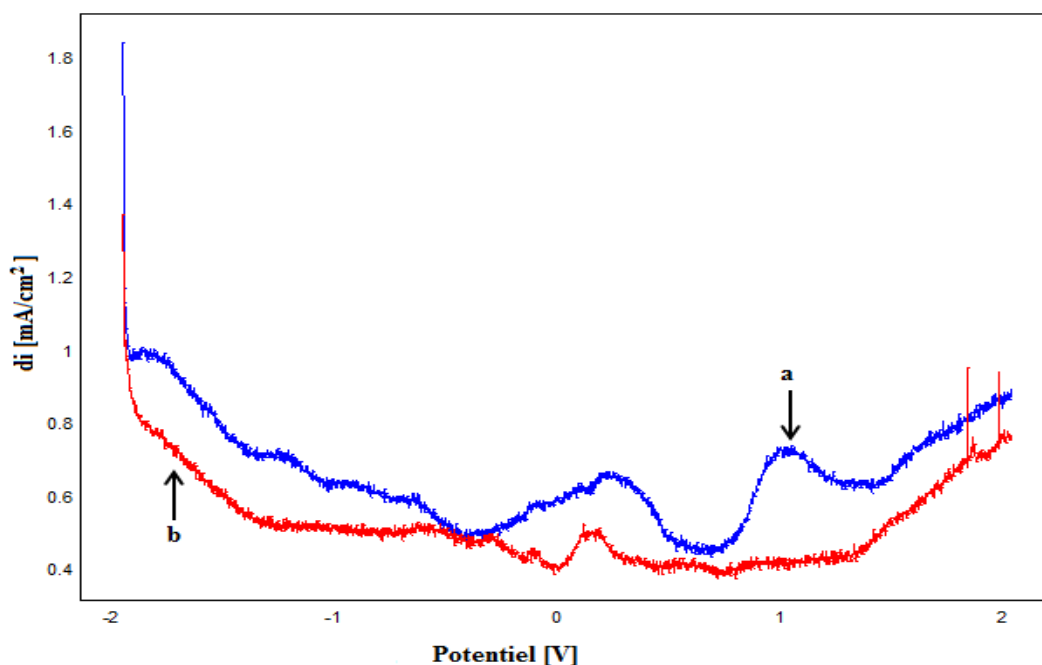


Figure IV.21: Voltammogrammes à ondes carrées enregistrés sur les électrodes a-CPE-Molécule, b- CPE-Molécule+ ions Cu^{2+} mis en solution ($4,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$).

Lors de l'étude de l'effet de la vitesse de balayage, nous avons constaté l'apparition d'un pic d'oxydation vers environ $0,8\text{V}$ (Figure IV.22).

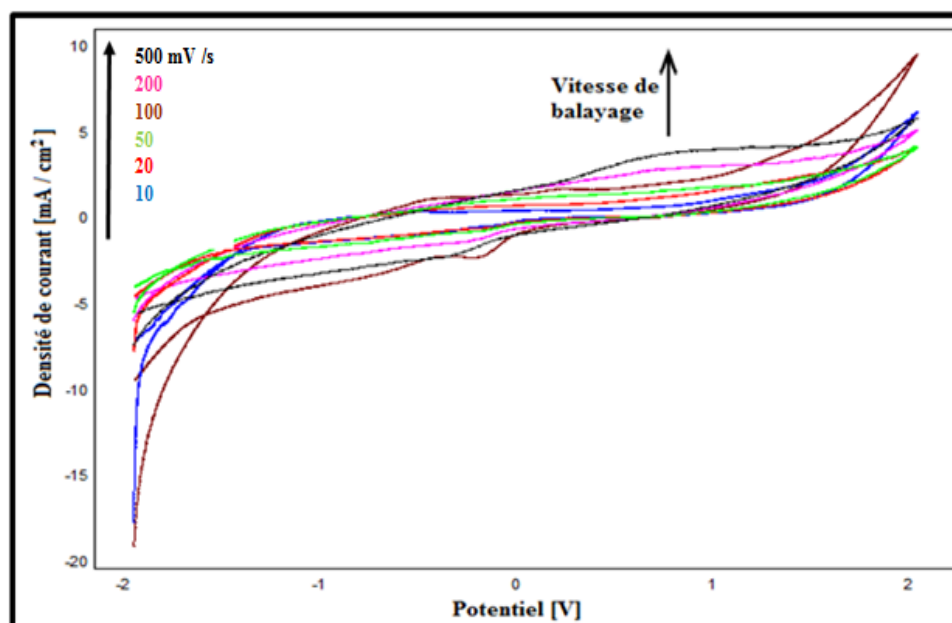


Figure IV.22: Voltammogrammes cycliques, enregistrés, dans une solution Na_2SO_4 ($0,1\text{M}$) contenant Cu^{2+} ($4,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) à différentes vitesses de balayage sur CPE-PN-Molécule.

Le tableau IV.4 résume les valeurs des potentiels du pic (Epic) et les densités de courant correspondantes (Ip) en fonction de la vitesse de balayage.

Tableau IV.4 : Effet de la vitesse de balayage sur la densité de courant du pic d'oxydation

Vitesse [mV / s]	10	20	50	100	200	500
E pic [V]	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
I pic [mA /cm ²]	1,082	1,594	1,822	2,449	2,904	4,1

L'influence de la vitesse de balayage a été étudiée dans une étape finale pour l'électrode émergée dans la solution de Na₂SO₄ (0,1M) enrichie par les ions Cu²⁺ (Figure IV.23). Nous constatons que l'intensité de courant du pic d'oxydation accroit avec la racine carrée de vitesse, les points de la courbe sont à peine linéaires ce qui signifie que la réaction d'oxydation est gérée par un mécanisme complexe

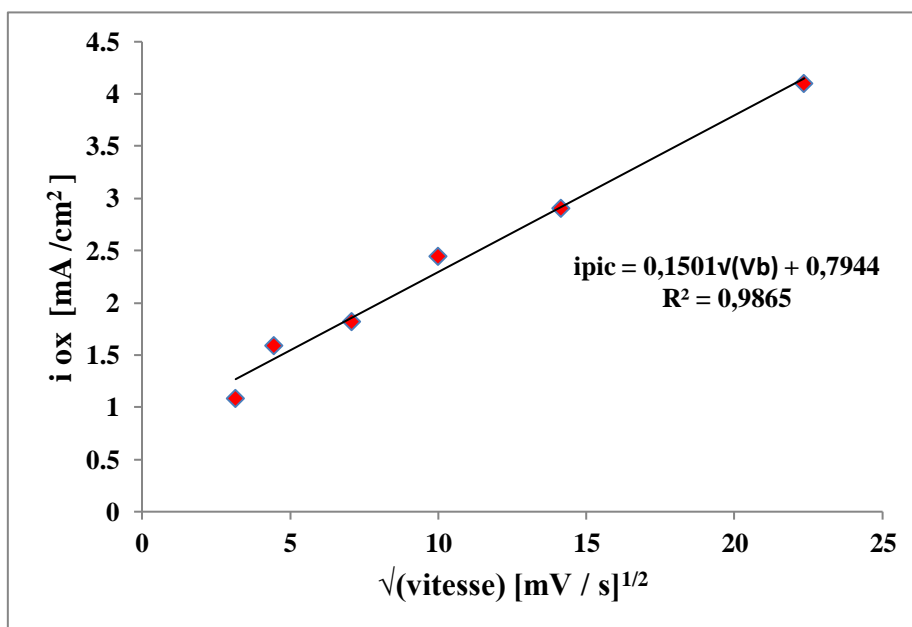


Figure IV.23 : Influence de la vitesse de balayage sur les intensités du pic d'oxydation dans une solution Na₂SO₄ (0,1M) contenant Cu²⁺ (4,38.10⁻³ mol/l).

4. Courbe de calibration du cuivre

La courbe d'étalonnage a été tracée dans les conditions optimisées, précédemment décrites, à l'aide de la voltamétrie à ondes carrées. L'intensité de courant du pic anodique sur CPE-PN-Molécule est proportionnelle à la concentration de Cu²⁺ dans la gamme de concentration allant de 10 à 70mg/100ml (Figure IV.24).

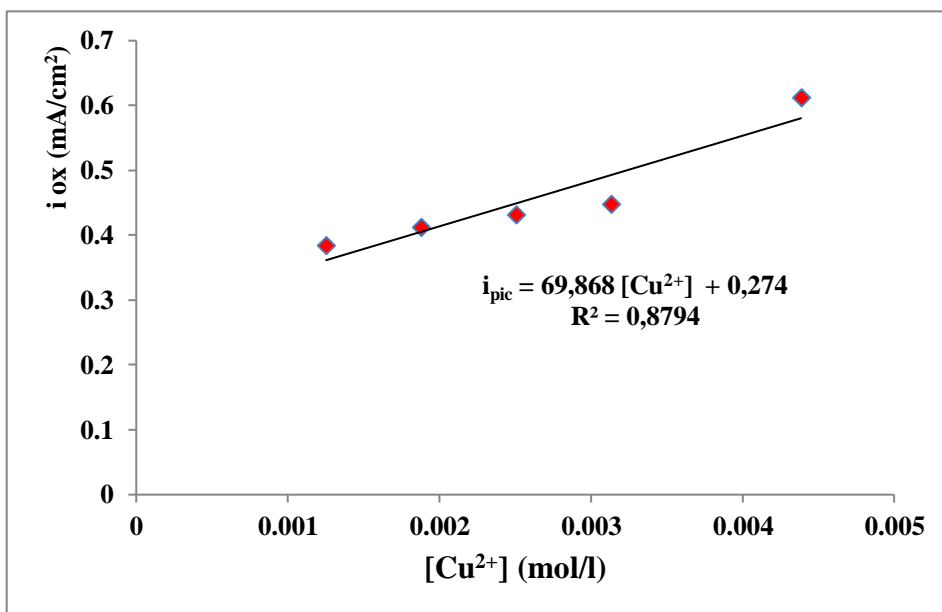


Figure IV.24 : Courbe de calibration du cuivre.

Ainsi, les paramètres de détection ont été évalués : la déviation standard (SD), limite de détection (LD) et limite de quantification (LQ), regroupés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5: Electroanalyse du cuivre

SD (mol/l)	$1,29 \cdot 10^{-3}$
LD (mol/l)	$5,57 \cdot 10^{-5}$
LQ (mol/l)	$1,86 \cdot 10^{-4}$

5. Surfaces des électrodes vues au microscope optique

La figure IV.25 représente les images des surfaces des électrodes vues au microscope optique. Nous observons que la morphologie de la surface a changé dans l'électrode modifiée, avec l'apparition des amas de cristaux qui couvrent la surface et qui peuvent correspondre à la formation des clusters de produits de complexation étalés sur toute la surface.

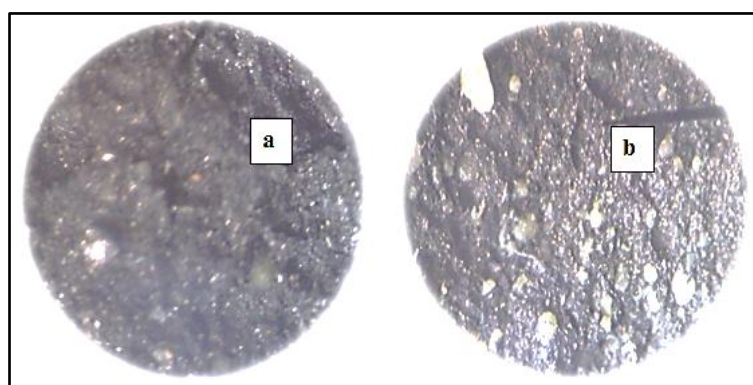


Figure IV.25 : Images obtenues par microscopie optique avec grossissement de 4/0,10 (a) CPE-PN et (b) CPE-PN- Molécule, après accumulation dans la solution contenant Cu^{2+} ($4,38 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

Notre électrode correspond dans son fonctionnement à un système d'éponge opérationnel selon le processus illustré par la figure IV.26 :

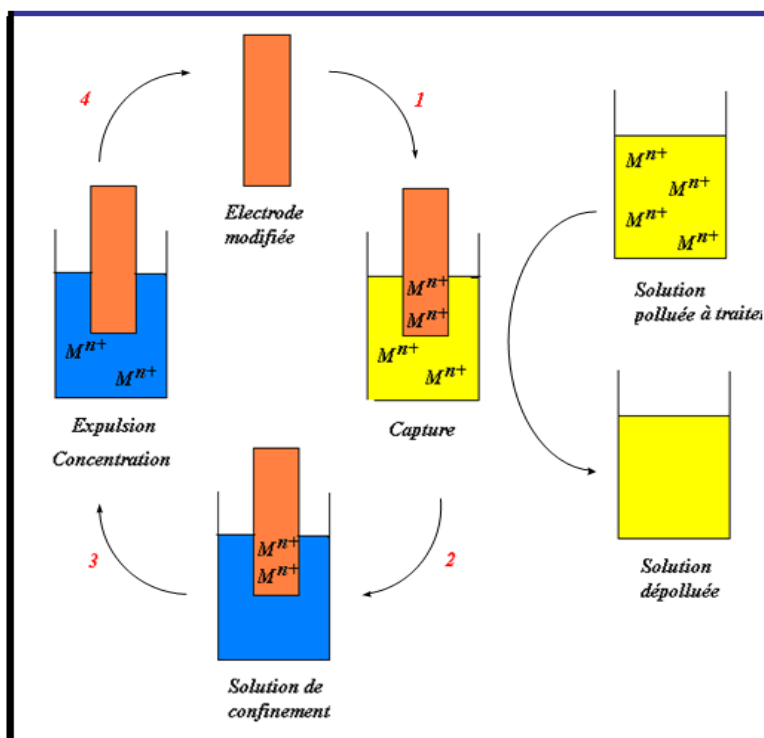


Figure IV.26: Procédure de chélation des métaux

Cette méthode consiste à plonger une électrode modifiée dans une solution contaminée, les métaux lourds seront capturés et vont se déposer à la surface de l'électrode. Dans un deuxième temps, on retire l'électrode modifiée et on la plonge dans une solution de confinement afin d'expulser les métaux nocifs. Et donc, la solution sera dépolluée.

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, en utilisant principalement la voltamétrie cyclique à l'aide d'une électrode à pâte de carbone graphite et de phosphate naturel modifiée par la molécule organique.

Au terme de ce chapitre nous pouvons dégager les conclusions suivantes :

- ✓ L'électrode à pâte de carbone graphite et de phosphate naturel modifiée par la molécule organique est un système simple et efficace pour la détermination du fer ($DL=1,16 \cdot 10^{-6}$ mol/l) et du cuivre ($DL=5,57 \cdot 10^{-5}$ mol/l).
- ✓ L'accumulation du Fe(II) et du Cu(II) dans les électrodes modifiées s'opère par diffusion dans la pâte de carbone et la complexation sur les sites de la matrice organique.

Références bibliographiques

- [1] D.R. Lovley, J.R. Lloyd, Microbes with a mettle for bioremediation. *Nat. Biotechnol* 18, 2000.
- [2] H. S. Lim, J. S. Lee, H. T. Chon, M. Sager *J. Geochem.Explor.*96, 2008.
- [3] A. Gelabert, O. Pokrovsky, J. Viers, J. Schott, A. Boudou, Feurtetmazel, Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2006.
- [4] G. Trippé, F. Le Derf, J. Lyskawa, M. Mazari, J. Roncali, A. Gorgues, ; E. Levillain, M. Sallé, *J. Chem. Eur*, 10, 2004.
- [5] J. Lyskawa, F. Le Derf, E. Levillain, M. Mazari, M. Sallé, L. Dubois, P. Viel, C. Bureau, S. Palacin, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2004.
- [6] B. T. Zhao, M. J. Blesa, N. Mercier, F. Derf, M. Sallé, *New J. Chem.*, 29, 2005.
- [7] M. J. Blesa, B. T. Zhao, M. Allain, F. Le Derf, ; M. Sallé, *J Chem Eur*, 12, 2006.
- [8] N. T. R Lauriane, T. Chelfi, B. Hach et al, *.Bulletin of the Catalysis Society of India*, 9, 2010.
- [9] R. Sadik, N. T. R. Lauriane, et al, *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 9 , 2011.
- [10] M.L Tercier, J. Buffle, F. Graziottin, *Electroanalysis*, 10, 1998.
- [11] F. R. Rouessac, A. Rouessac, *Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Dunod, Paris, 2000.
- [12] I. Adraoui, A. Aziz, *Technologie de Laboratoire* 17, 2007.
- [13] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 2007.
- [14] J.C.Miller, J.N.Miller, *Analyst*,113,1988.

Chapitre V :

Etude de l'influence des dentifrices fluorés sur l'état de surface des alliages de prothèses dentaires

Les alliages métalliques cobalt-chrome, titane et titane-nickel utilisés dans les applications dentaires sont introduits dans la dentisterie comme remplacement possible pour les alliages précieux en raison de l'augmentation du coût de l'or. La corrosion est le principal paramètre pouvant déterminer la biocompatibilité des alliages dentaires. Les prothèses fixées et amovibles métalliques placées à proximité immédiate de la gencive, libèrent des ions métalliques à travers les processus de corrosion et peuvent causer des réactions indésirables.

Le but de ce chapitre est d'évaluer les effets des ions fluorures contenus dans quelques pâte de dentifrice sur le comportement à la corrosion des alliages dentaires Co-Cr, Ti et Ti-Ni utilisés comme prothèses dentaires en milieu salivaire artificiel (Fusayama-Meyer).

Introduction

Les prothèses dentaires sont des dispositifs destinés à reconstruire une dent délabrée suite à une carie ou une fracture. Elles permettent également de remplacer des dents manquantes, soit par un moyen fixe (bridge et implant), soit par des appareils amovibles (à base métallique ou en résine).

En effet, les matériaux utilisés pour fabriquer ces prothèses peuvent être céramiques, céramo-métalliques ou bien métalliques. Ces derniers sont les matériaux (plus précisément biomatériaux) idéals en dentisterie, mais le problème qui se pose réside dans leur sécurité et leur devenir dans l'organisme.

Lorsqu'il s'agit de la présence simultanée de deux métaux ou plus dans la bouche, où la salive joue le rôle d'un électrolyte commun, en raison de son moment dipolaire, qui génère des ions aptes à transporter le courant électrique et crée des piles locales, ce qui facilite le déclenchement du phénomène de corrosion galvanique [1]. Les cations métalliques libérés, pénètrent dans le corps et provoquent plusieurs anomalies en plus de l'intoxication chronique [2-5].

En outre, la mastication, les variations continues du pH du milieu, son potentiel d'oxydation, sa conductivité, la présence de micro-organismes ou du fluor dans la cavité buccale sont des facteurs qui ont un effet négatif sur les caractéristiques fonctionnelles et esthétiques des matériaux dentaires et donc sur leur corrosion [6].

De nombreuses études ont montré que les techniques électrochimiques permettent de mettre en évidence l'étude de la corrosion de nombreux types d'alliage. Par conséquent, et selon la littérature, l'alliage idéal, en plus de sa biocompatibilité, devrait pouvoir résister aux conditions, les plus extrêmes qu'il peut être amené à subir en bouche, quelles que soient les conditions individuelles auxquelles il sera confronté [7-9].

Dans ce contexte, l'objectif principal de ce chapitre est l'étude du comportement électrochimique des alliages Titane-Nickel, Cobalt-Chrome et du Titane (grade 2) dans un milieu salivaire artificiel, Fusayama-Meyer [10], et l'évaluation du comportement de corrosion de ces alliages sous l'effet de quelques pâtes de dentifrices commercialisés.

I. Rappel sur le fluor

1. Intérêt du fluor en odontologie

Si le fluor est utilisé depuis longtemps en carioprofylaxie, il a suscité de nombreuses controverses. Aujourd'hui, de nouvelles recommandations ont permis de clarifier son emploi et un consensus se dégage. L'usage régulier quotidien du fluor à faible dose sous forme topique apparaît comme la mesure prophylactique la plus efficace pour faire diminuer l'incidence de la maladie carieuse [11]. Aussi, les recommandations sont-elles d'augmenter l'exposition au fluor topique chez les patients à risque carieux, en particulier avant et pendant un traitement d'orthopédie dento-faciale [11]. Sa présence dans l'environnement des dents limite la déminéralisation de l'émail par les acides bactériens et favorise

la reminéralisation des lésions initiales grâce aux nombreuses interactions fluor-émail. Différentes voies d'application topiques peuvent être utilisées; les applications individuelles réalisées par le patient comprennent les dentifrices, les solutions de rinçage ou les gommages à mâcher. Des applications professionnelles, gels, vernis fluorés ou pâtes prophylactiques peuvent aussi être utilisées.

L'utilisation individuelle biquotidienne d'un dentifrice à 1500 ppm et quotidienne d'une solution fluorée à 0,05 % constituent les recommandations actuelles pour les patients porteurs de dispositifs d'orthopédie dento-faciale [12], [13].

II. Partie expérimentale

1. Appareillage

Les expériences électrochimiques ont été menées en utilisant un potentiostat voltalab (PGSTAT 100 modèle, Eco Chimie B.V, Utrecht, Pays-Bas) contrôlé par le logiciel voltmaster 4.

Les électrodes de Titane-Nikel, Titane (grade 2) et de Cobalt-Chrome ont été utilisées comme électrodes de travail (ET) ; l'électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence (ER) et une plaque de platine a été utilisée comme contre électrode (CE).

2. Préparation des électrodes

On prépare les matériaux par découpage d'une partie du dentier ensuite, on fixe un fil qui servira à établir le contact électrique entre l'alliage et la solution électrolytique et enfin, on nettoie la surface par le papier abrasif. Les électrodes sont prêtes à être utilisées.

A noter que le travail avec ce type d'électrodes nécessite une grande précision et une manipulation soigneuse citant, par exemple, l'immersion de la plaque dans l'électrolyte rapidement après polissage et rinçage de l'électrode avec de l'eau distillée.

3. Préparation de l'électrolyte

Pour l'ensemble de cette étude, nous avons utilisé la salive artificielle de Fusayama-Meyer. Cette dernière joue le rôle d'un électrolyte puisqu'elle contient des molécules neutres dispersées et mobiles (l'eau en particulier) et des ions qui assurent la conduction électrique.

Pour préparer cet électrolyte, on procède par le mélange des éléments cités dans tableau V.1, étant les solutés avec de l'eau distillée qui joue le rôle du solvant.

Tableau V.1 : Composition de la salive Fusayama en g/l[10]

Constituants	KCl	NaCl	CaCl ₂ .2H ₂ O	NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	Na ₂ S.9H ₂ O	Urée
Salive de Fusayama	0,4	0,4	0,906	0,690	0,005	1

III. Résultats et discussion

1. Effet de NaF

Dans cette partie nous étudierons l'effet de la présence du fluor dans la salive, sachant que le fluor entre dans la composition de plusieurs aliments et boissons, mais aussi il est présent en quantités relativement importantes dans les différents types de dentifrices. Le fluor joue un rôle très important dans le maintien en forme des dents naturelles, puisqu'il permet d'arrêter ou de ralentir la réaction de déminéralisation [14], cependant en présence d'alliages dentaires dans la cavité buccale, les résultats sont plutôt inverses.

1.1. Alliage Co-Cr

La figure V.1 représente les voltammogrammes cycliques enregistrés sur une électrode (1cm x 1cm x 1mm) de l'alliage Co-Cr, en milieu salivaire en présence et en absence du fluor. Nous constatons que la présence du fluor dans le milieu provoque une élévation considérable des densités de courant électriques.

Toutes les manipulations faites au cours de ce travail sont effectuées dans un volume de 100 ml d'électrolyte et à pH neutre.

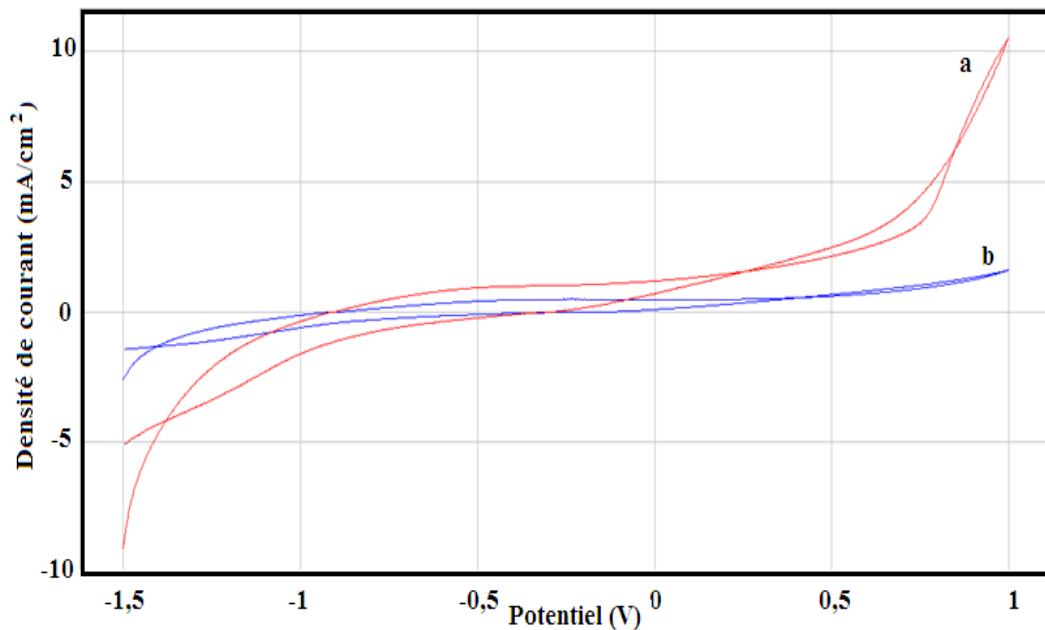


Figure V.1 : Voltammogrammes cycliques enregistrés pour l'alliage Co-Cr à la vitesse de balayage 100mV/s dans un milieu salivaire, (b) sans NaF, (a) contenant 0.6 g de NaF.

La figure V.2 illustre l'effet de la concentration de NaF sur les densités de courant de l'alliage Co-Cr.

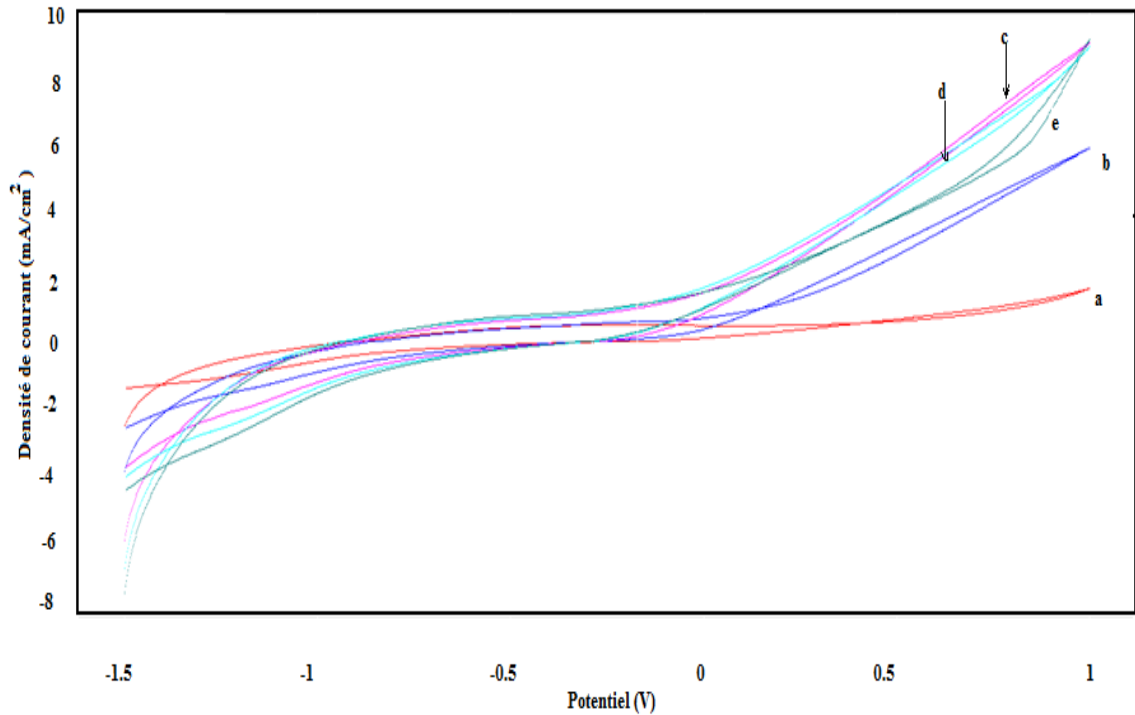


Figure V.2 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'alliage Co-Cr à la vitesse de balayage 100mV/s dans un milieu salivaire, (a) sans NaF, (b) contenant 0,1g NaF, (c) 0,2g NaF, (d) 0,3g NaF et (e) 0,4g NaF

D'après la figure, on constate que les densités de courant augmentent avec la concentration du fluor dans la salive.

A partir des droites de Tafel (Figure V.3), enregistrées sur l'électrode Co-Cr à 100mV/s, en milieu salivaire contenant différentes concentrations de fluor, nous avons déterminé les paramètres électrochimiques que nous avons regroupé dans le tableau V.2.

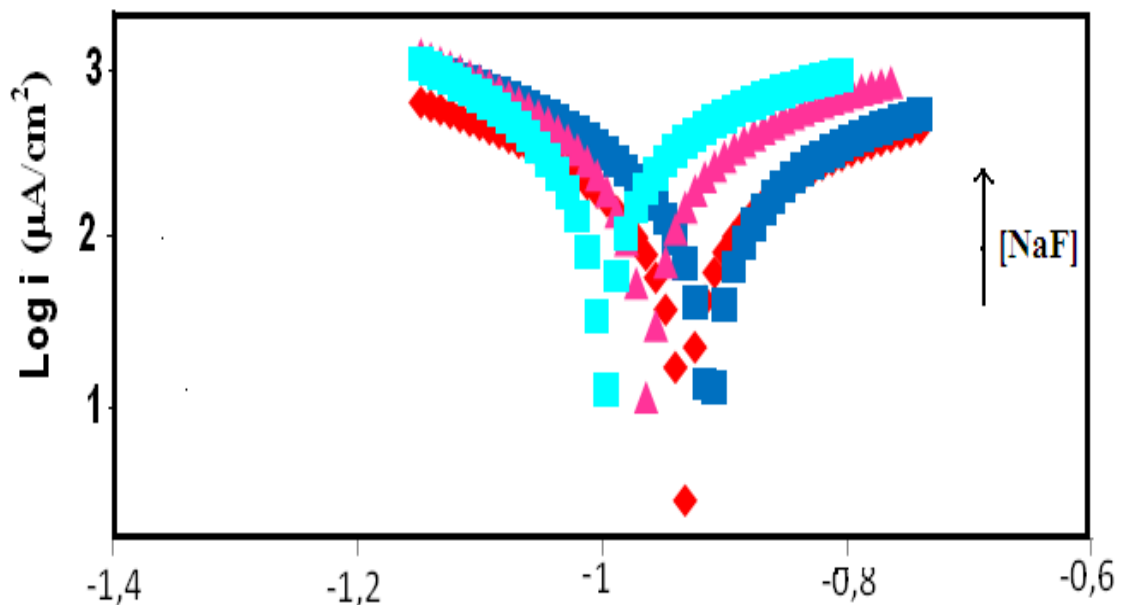


Figure V.3 : Courbes de polarisations enregistrées sur l'alliage Co-Cr à 100 mV/s en milieu salivaire contenant NaF.

Les densités de courant de corrosion augmentent avec la teneur du fluor dans le milieu selon la figure V.3. Les pentes anodique et cathodique varient dans le même sens, ce qui laisse suggérer que le mécanisme de la réaction de corrosion est influencé par la présence du fluor.

Tableau V.2 : Les paramètres électrochimiques de corrosion de l'alliage Co-Cr en milieu salivaire en absence et en présence de NaF.

NaF(g)	E (i=0) (mV)	R _p (ohm.cm ²)	i _{corr} (μA/cm ²)	b _a (mV)	b _c (mV)	Coefficient	Corrosion (mm/année)
0	-933	687,52	62,6420	378,1	-330,8	0,9977	966,6
0,1	-911,8	500,71	199,3259	415,5	-392	0,9975	1395,0
0,2	-961,7	334,66	186,0806	962,5	-326,6	0,9963	2176,0
0,3	-998,35	296,35	193,6775	431,6	-302,1	0,9987	2265,0
0,4	-998,0	270,87	214,6	435,3	-300,4	0,9980	2510
0,5	-984,1	246,04	235,3	404,9	-302,2	0,9982	2752
0,6	-975,2	246,70	245,8	453,8	-314,1	0,9977	2874
0,7	-950,3	247,22	254,4	469,3	-334,1	0,9992	29992
0,8	-934,5	254,0	239,2	426,9	-334,4	0,9973	2798

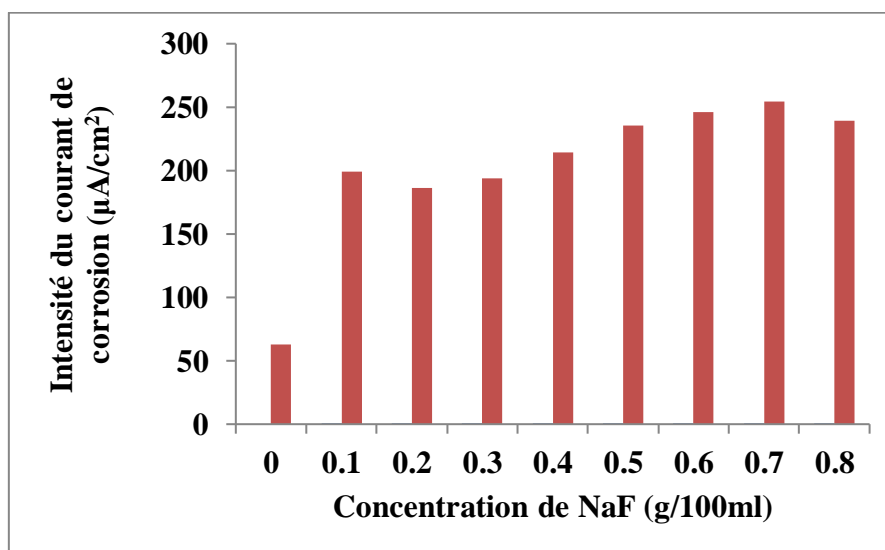


Figure V.4 : Evolution de l'intensité du courant de corrosion de l'alliage Co-Cr en fonction de la concentration de NaF (g/100ml).

Ces résultats sont confirmés par la figure V.5, qui illustre l'évolution de la résistance de polarisation (R_p) de l'interface métal/solution avec la teneur en fluor dans le milieu. Nous constatons que les valeurs de R_p baissent considérablement avec la concentration du fluor. La résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion (Figure V.6).

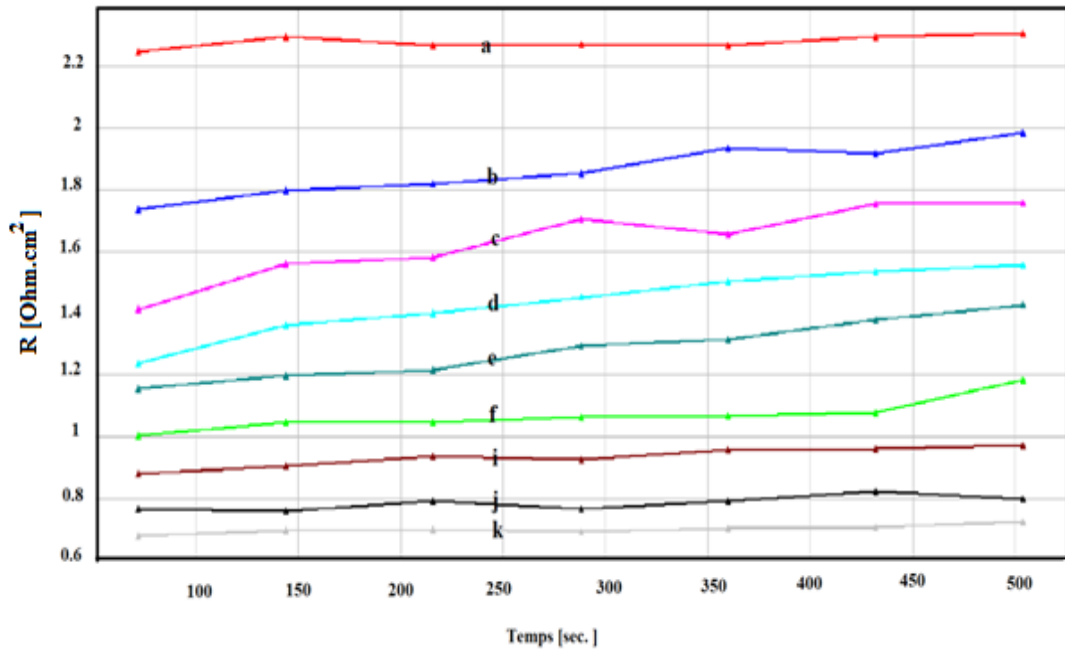


Figure V.5 : Courbes des résistances de polarisation enregistrées sur l'alliage Co-Cr en milieu salivaire.

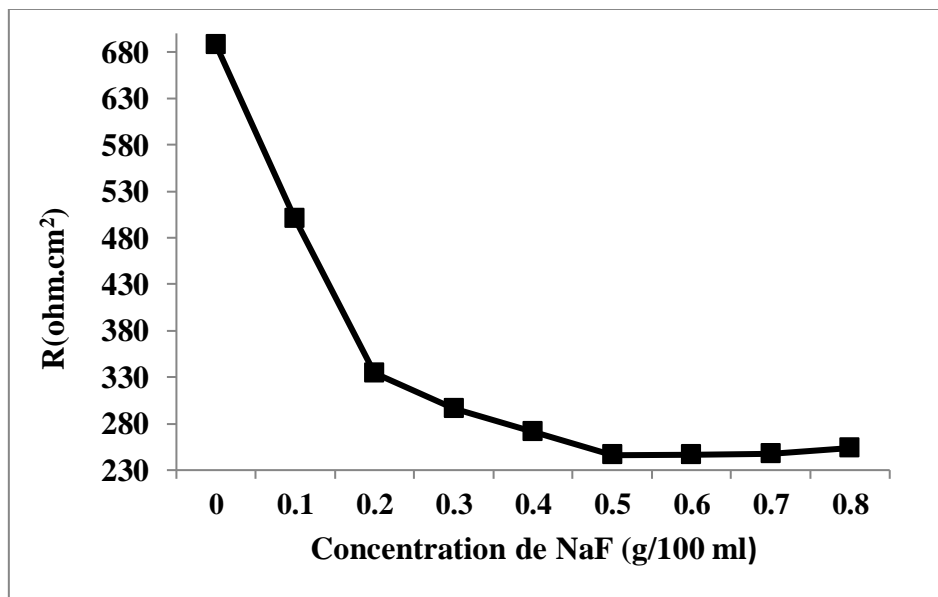


Figure V.6 : Evolution de la résistance de l'alliage Co-Cr en fonction de la concentration de NaF.

Pour confirmer ces résultats nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance, qui permet de visualiser les différentes étapes de la réaction électrochimique qui a lieu à l'interface métal/solution. Nous constatons que le diagramme d'impédance a l'allure d'une demi-boucle vers les hautes fréquences, qui pourra être attribuée à la réaction de corrosion, nous constatons aussi que le diamètre de cette demi-boucle diminue au fur et à mesure que la concentration du fluor augmente dans le milieu, ce qui laisse suggérer que la présence des ions F^- rend agressive la salive artificielle (Figure V.7).

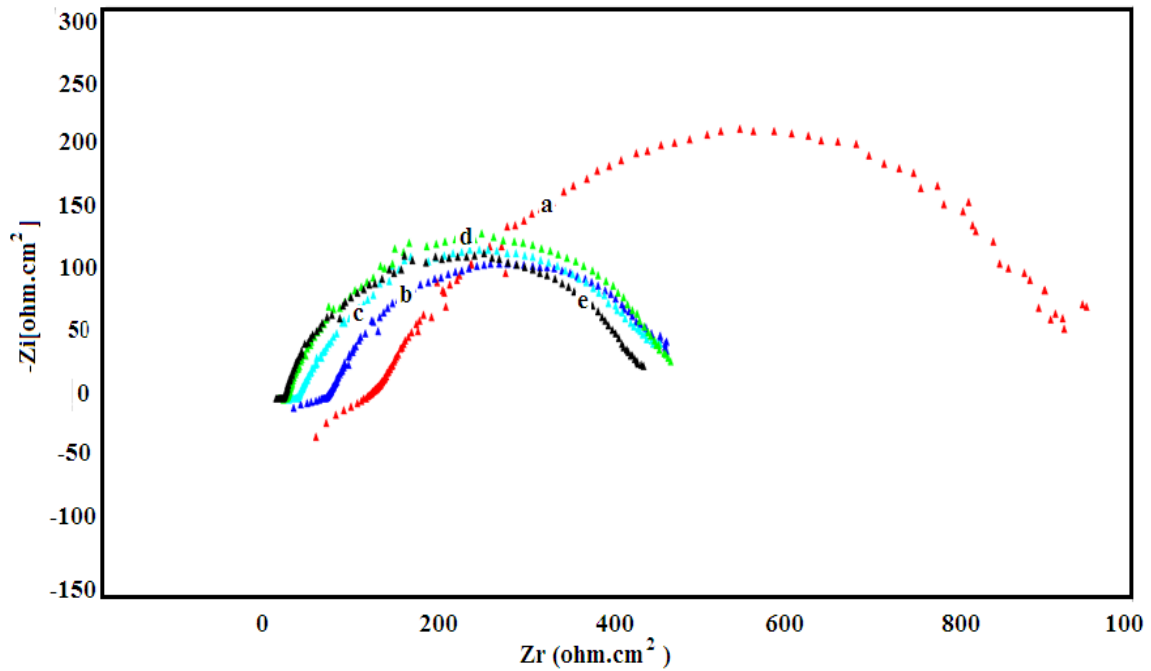


Figure V.7 : Diagrammes d'impédance enregistrés pour l'échantillon Co-Cr en milieu salivaire, (a) sans NaF, (b), (c), (d), et (e) contenant respectivement 0,1; 0,3g ; 0,5g et 0,7g de NaF.

1.2. Alliage Titane

Nous avons étudié aussi le titane (grade 2), utilisé actuellement en Europe comme implant. Le comportement du Ti dans le milieu contenant le fluor est un peu différent, comparé au Co-Cr. La voltammétrie cyclique illustrée par la figure V.8 représente l'effet de l'addition du fluor dans le milieu salivaire. Les densités de courant ont chuté à partir de l'ajout de 0,6g du fluor dans la salive, probablement en raison de la passivation de la surface du titane, connue par la diversité de ses degrés d'oxydation, souvent élevés et par conséquent conduisent à des films d'oxydes très stables.

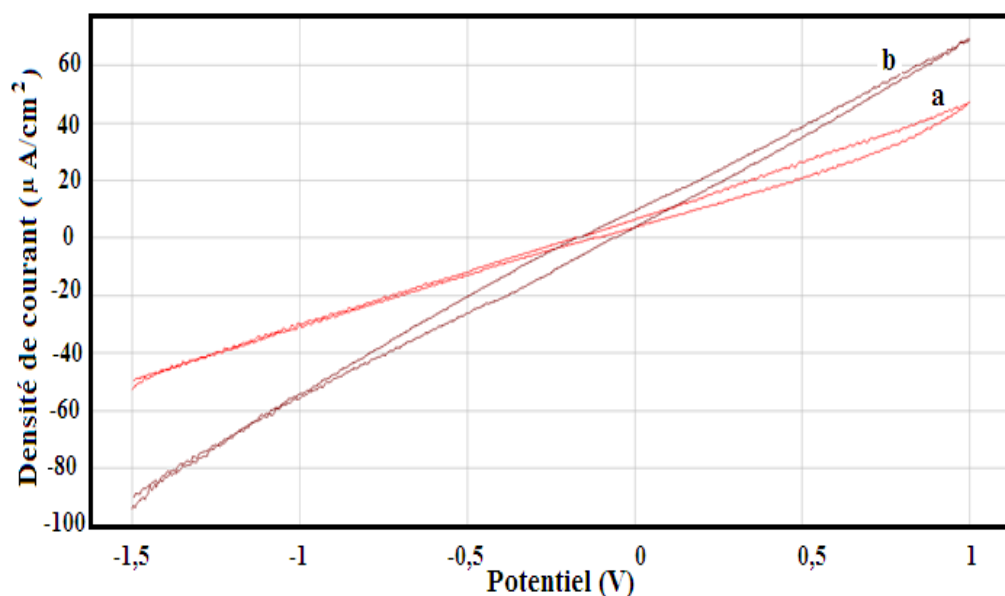


Figure V.8 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s pour l'échantillon Ti en milieu salivaire, (a) sans NaF, (b) contenant 0,6g de NaF.

La figure V.9 montre les droites de Tafel, enregistrées pour le titane grade 2, en milieu salivaire contenant différentes concentrations de fluor. Les paramètres électrochimiques déduits de ces droites, en l'occurrence la densité de courant de corrosion, les pentes anodique et cathodique, etc. sont regroupés dans le tableau V.3.

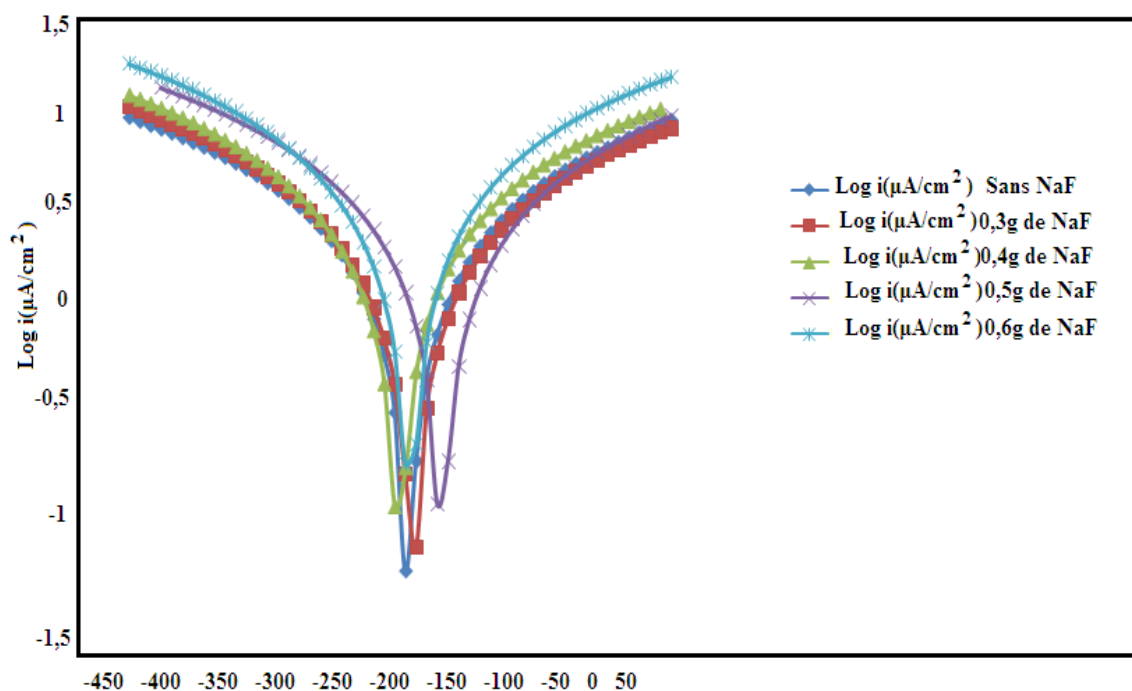


Figure V.9 : Courbes de Tafel enregistrées à 100 mV/s pour l'échantillon Ti en milieu salivaire en absence et en présence de différentes concentrations de NaF.

Tableau V.3 : Paramètres électrochimiques de corrosion du Titane grade 2 en milieu salivaire en absence et en présence de NaF.

NaF(g)	E (I=0) (mV)	Rp (Ohm.cm²)	icorr(µA/cm²)	Ba (mV)	Bc(mV)	Coefficient	Corrosion (µm/année)
0	-190,2	26790,0	2,3036	369,2	-400,7	0,9957	26,98
0,1	-1094,1	655,28	95,3871	600	-278,9	0,9982	1115
0,2	-1158,2	706,11	88,3563	929,0	-217,1	0,9996	1033
0,3	-109,7	27830,0	2,2329	394,6	-370,8	0,9955	26,11
0,4	-200,8	23060,0	2,6394	389,2	-367,5	0,9961	30,67
0,5	-168,8	22130,0	2,7516	383,3	-370,3	0,9961	32,16
0,6	-192,9	16870,0	3,5617	318,0	-373,3	0,9956	41,65
0,7	-1215,3	674,09	0,0981	1291,3	-180,9	0,9997	1147,0
0,8	-1255	539,65	0,1024	736,3	-151,3	0,9998	1197,0

Nous constatons que la présence de faibles concentrations de NaF dans la salive, provoque une forte accélération de la corrosion de la surface du titane, dont les densités de courant de corrosion s'approchent de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, au delà de ces concentrations, les densités de courant de corrosion chutent et prennent des valeurs correspondantes à la phase de passivation (Figure V.10). Aux faibles concentrations, les ions fluorures ont accéléré la corrosion de la surface du titane, qui a conduit à la formation d'une couche de passivation plus au moins stable. La force de cette couche d'oxyde est évaluée par l'évolution du potentiel abandon, enregistré par le titane grade 2, en milieu salivaire contenant différentes concentrations de fluor (Figure V.11).

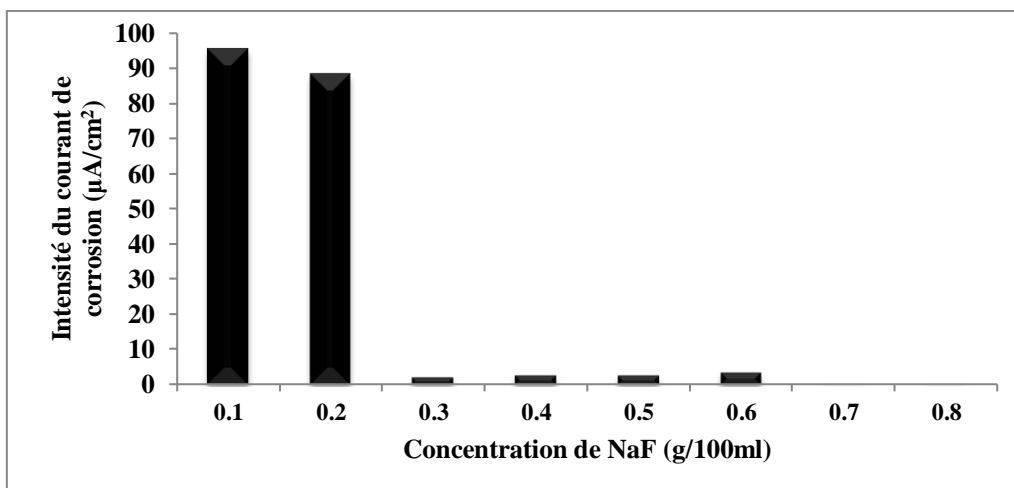


Figure V.10 : Evolution de l'intensité de courant de corrosion du Ti grade 2 en fonction de la concentration de NaF(g/100ml).

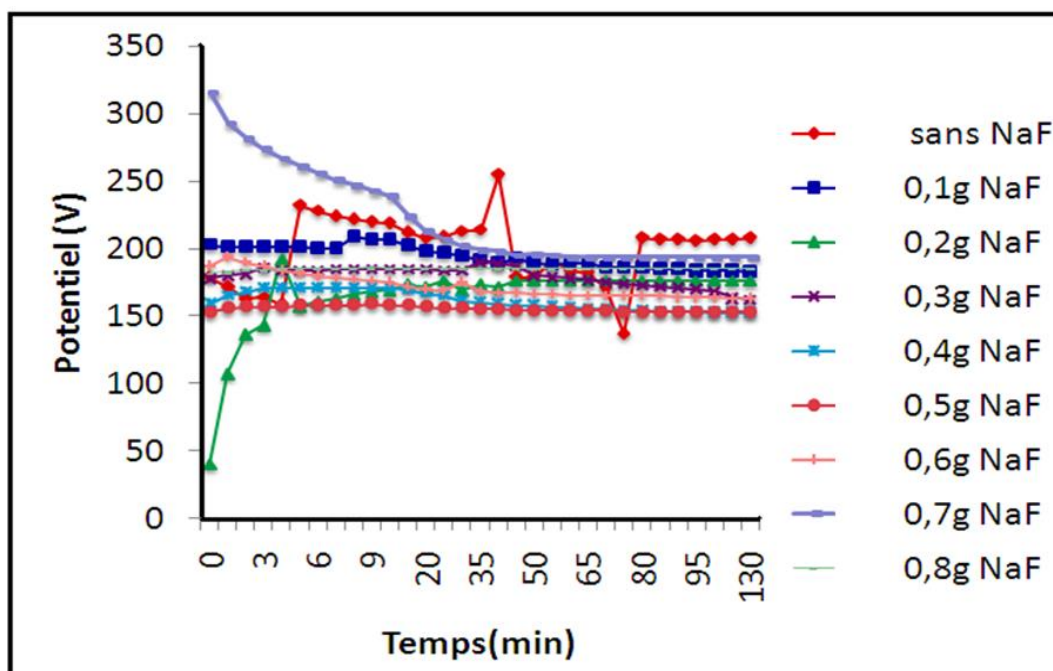


Figure V.11 : Potentiel abandon de l'échantillon Titane grade 2 dans un milieu salivaire en absence et en présence de NaF.

1.3. Alliage Ti-Ni

Nous avons suivi aussi le comportement de l'alliage Ti-Ni, largement utilisé en orthodontie et en endodontie. Les voltamogrammes cycliques, tracés pour l'électrode Ti-Ni en milieu salivaire contenant différentes concentrations de fluor, n'a pas donné d'informations sur l'effet du fluor, probablement, en raison de la rapidité du balayage (Figure V.12).

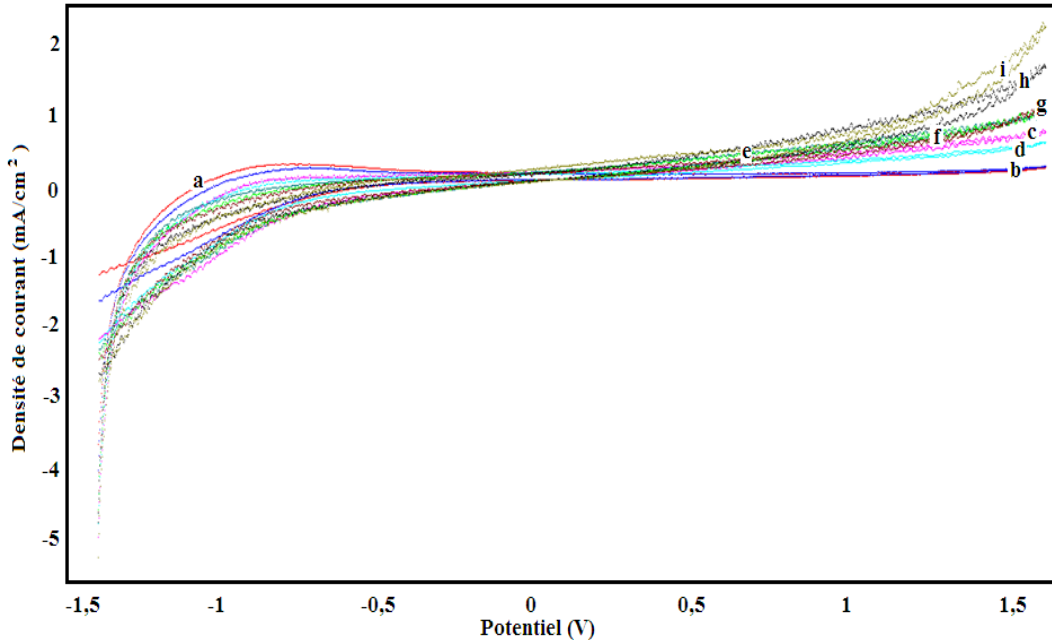


Figure V.12 : Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100mV/s pour l'alliage Ti-Ni à la vitesse de balayage 100mV/s en milieu salivaire, (a) sans NaF, (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) et (i) contenant respectivement 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 et 0,8g de NaF.

Les droites de Tafel, illustrées par la figure V.13, nous ont permis de déduire les paramètres électrochimiques, regroupés dans le tableau V.4.

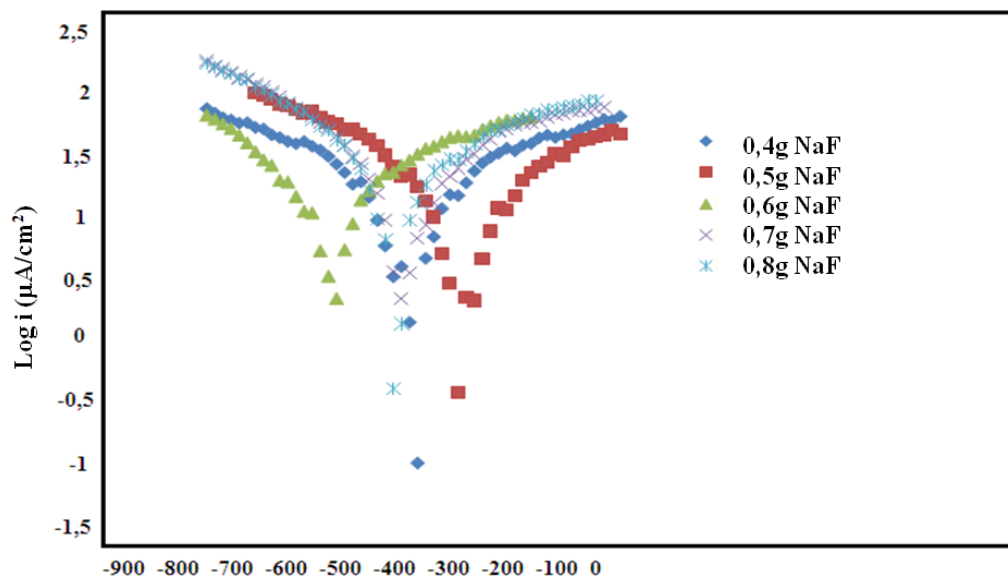


Figure V.13 : Courbes de Tafel enregistrées en milieu salivaire en absence et en présence de NaF sur l'échantillon Ti-Ni à vitesse de balayage 100mV/s.

Tableau V.4 : Paramètres électrochimiques de corrosion de l'alliage Ti-Ni en milieu salivaire en absence et en présence de NaF.

NaF (g)	E(i = 0) (mV)	Rp (Ω.cm ²)	i _{corr} (μA/cm ²)	ba (mV)	bc (mV)	Coefficient	Corrosion (mm/année)
0	-1169,1	523,570	110,57	540,8	-241,5	0,9994	1252
0,1	-1087,9	696,94	83,4	523,3	-233,3	0,9968	882,2
0,2	-1003,0	1410,0	65,4218	1981,8	-264,5	0,9993	765,1
0,3	-838,8	6360,0	12,8942	416,5	-215,2	0,9979	150,8
0,4	-596,1	3900	15,5901	389,1	-349,4	0,9817	182,3
0,5	-540,7	4500	19,7760	460,0	-341,4	0,9830	223,1
0,6	-675,0	3130	16,7358	379,3	-240,7	0,9978	195,7
0,7	599,6	2240	27,4545	520,7	-287,9	0,9972	321,1
0,8	-611,1	2410	23,9899	402,7	-246,9	0,9939	280,5

Nous constatons que le comportement de l'alliage Ti-Ni, ressemble beaucoup à celui du titane grade 2, mais les densités de courant de corrosion ont des valeurs inférieures, ce qui laisse penser, que la présence du nickel améliore l'état de surface du titane (Figure V.14).

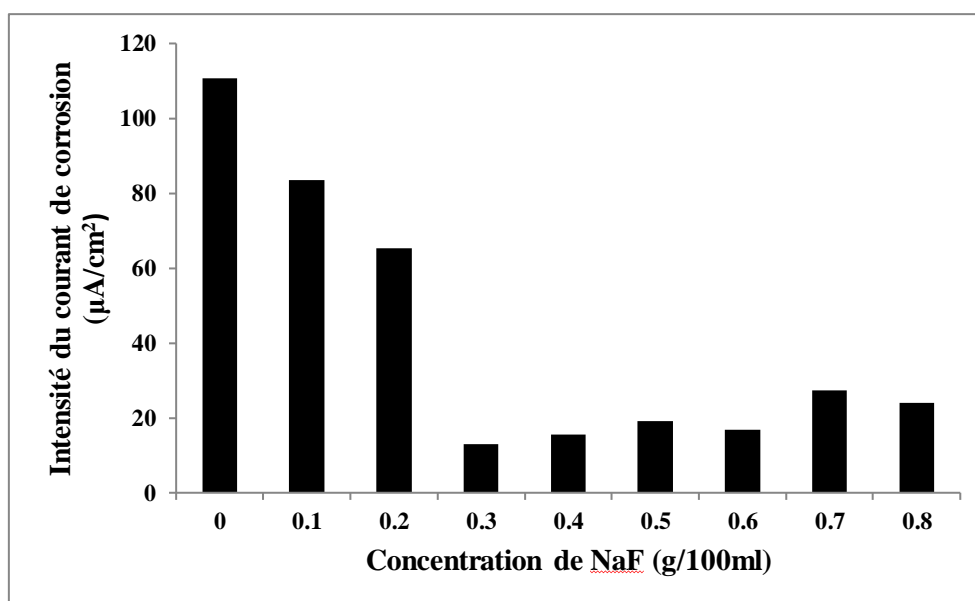


Figure V.14 : Evolution de l'intensité du courant de corrosion du Ti-Ni en fonction de la concentration de NaF (g/100ml).

L'effet de la présence du fluor dans le milieu salivaire, rend le milieu agressif et conduit au déclenchement d'une réaction de corrosion, parfois très intense. Une comparaison de la résistance à la corrosion des alliages étudiés, en présence du fluor nous a permis de déduire les conclusions suivantes :

- Au niveau de la résistance de polarisation (Figure V.15) : **Co-Cr < Ti < Ti-Ni**

- Au niveau des diagrammes d'impédance (Figure V.16) : **Co-Cr < Ti < Ti-Ni**

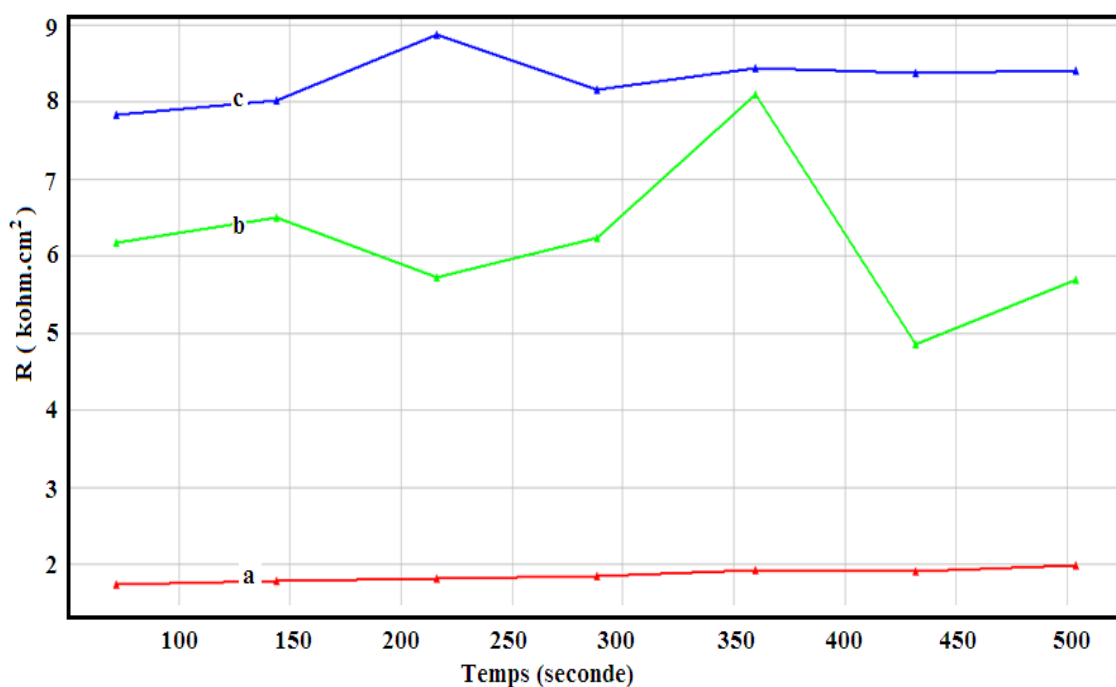


Figure V.15 : Courbes des résistances de polarisation des trois alliages en milieu salivaire contenant 0,1g de NaF: (a) Co-Cr, (b) Ti-Ni et (c) Ti.

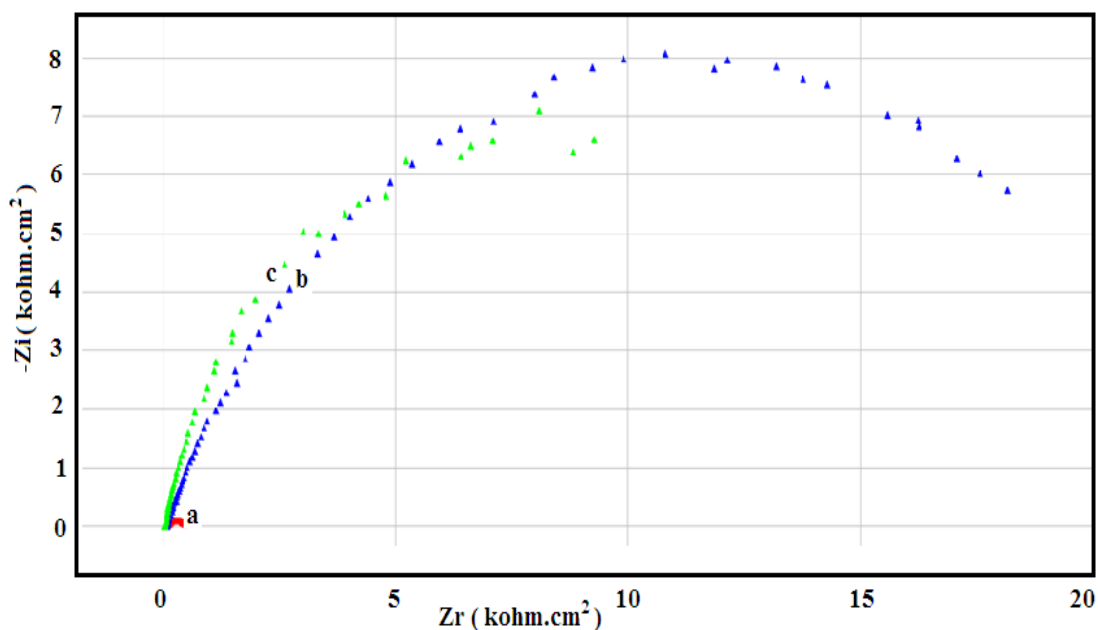


Figure V.16 : Les diagrammes d'impédance enregistrés pour les trois alliages (a) Co-Cr, (b) Ti et (c) Ti-Ni en milieu salivaire contenant 0,1g de NaF.

A partir des paramètres extraits des droites de Tafel, nous avons pu comparer le comportement électrochimique des trois alliages (figure V.17) : **Co-Cr < Ti < Ti-Ni**

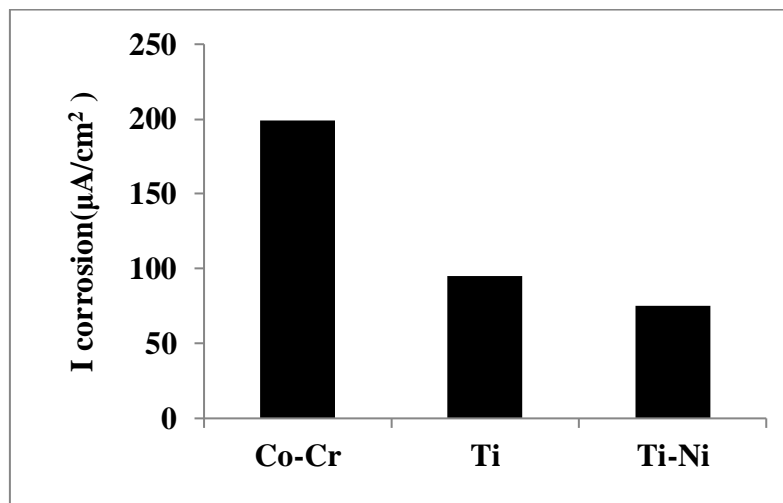


Figure V.17 : Comportement électrochimique des alliages étudiés à la corrosion dans un milieu salivaire contenant 0,1g de NaF.

2. Effet des dentifrices

Dans le but de tester l'effet des pâtes de dentifrice sur la corrosion des différents alliages, nous avons ajouté des quantités bien déterminées, de quatre échantillons commercialisés dans le milieu salivaire.

2.1. Alliage Co-Cr

Dans le cas de l'alliage Co-Cr, les voltammogrammes cycliques enregistrés en milieu salivaire contenant la même quantité des dentifrices étudiés, sont représentés par la figure V.18, Nous constatons que l'addition des dentifrices ne suit pas la même logique, un échantillon parmi les quatre, étudiés a donné lieu à des valeurs de courants très basses.

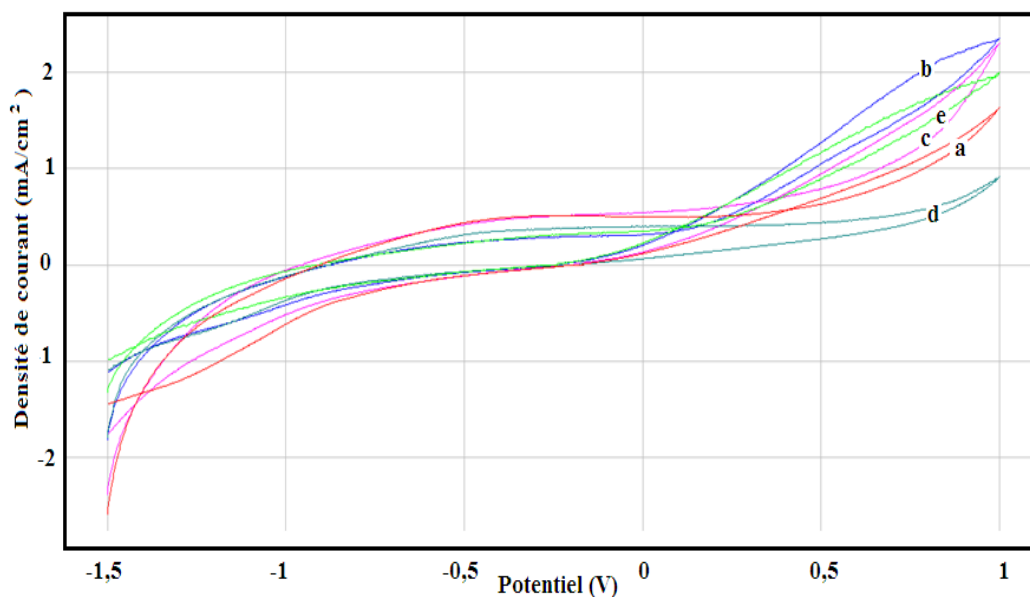


Figure V.18 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s pour l'alliage Co-Cr en milieu salivaire (a) sans dentifrice, (b), (c), (d) et (e) contenant respectivement 1g du dentifrice 1, dentifrice2, dentifrice3 et dentifrice4.

Le tracé des droites de Tafel (Figures V.19 et V.20), nous a permis de constater que l'état de surface du Co-Cr est amélioré en présence des échantillons 1, 3 et 4, par contre l'échantillon 2 accélère d'avantage la corrosion.

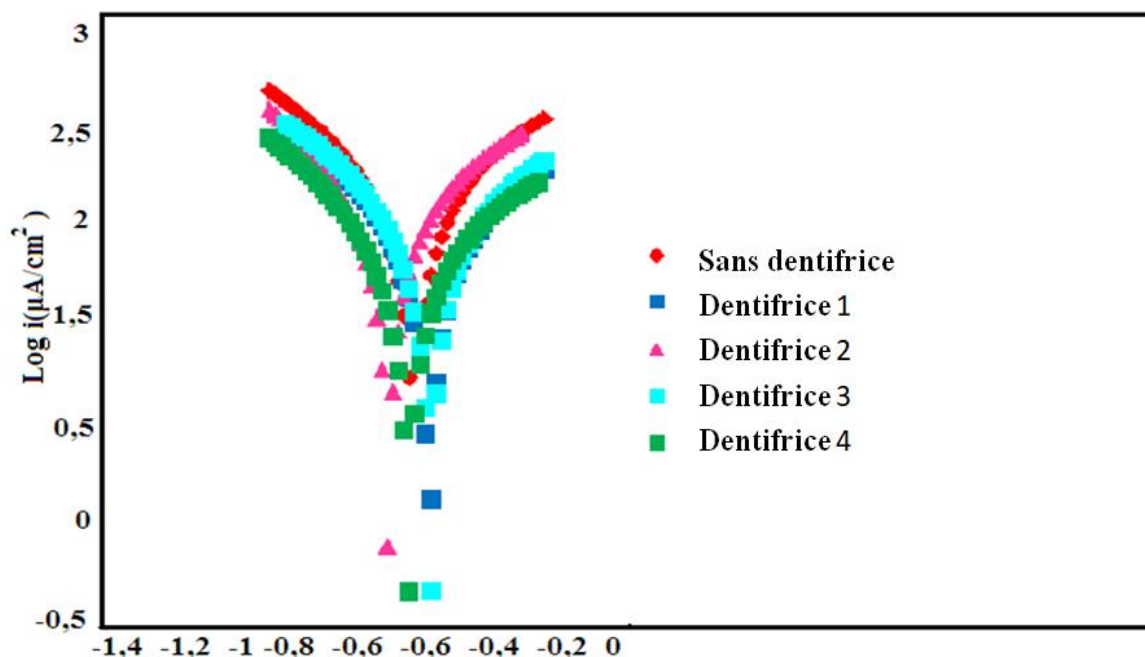


Figure V.19 : Courbes de polarisation enregistrées sur l'échantillon Co-Cr en milieu salivaire en absence et en présence des pâtes de dentifrice.

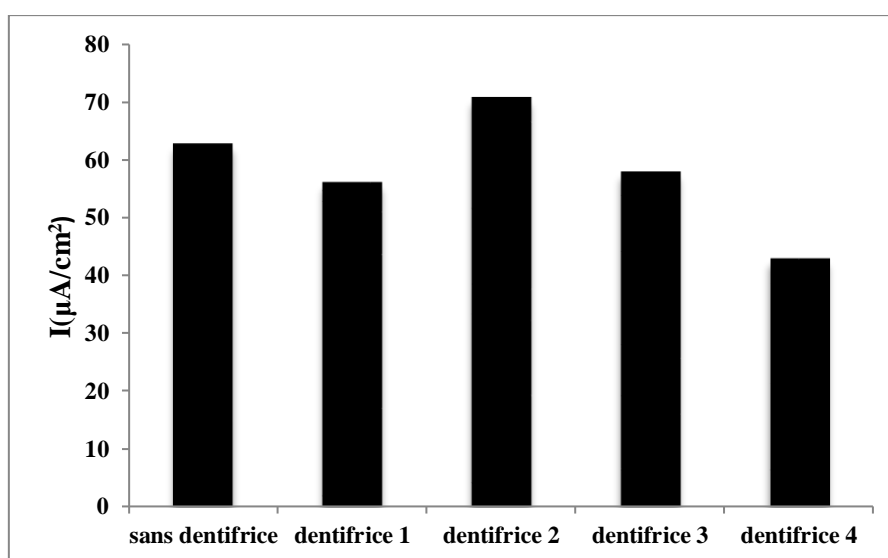


Figure V.20 : Effet des quatre échantillons de dentifrice sur le courant de corrosion de l'alliage Co-Cr en milieu salivaire.

Selon l'étude de l'évolution de la résistance de polarisation (figure V.21), nous constatons que l'échantillon 2 présente une résistance inférieure à celle obtenue en absence du dentifrice.

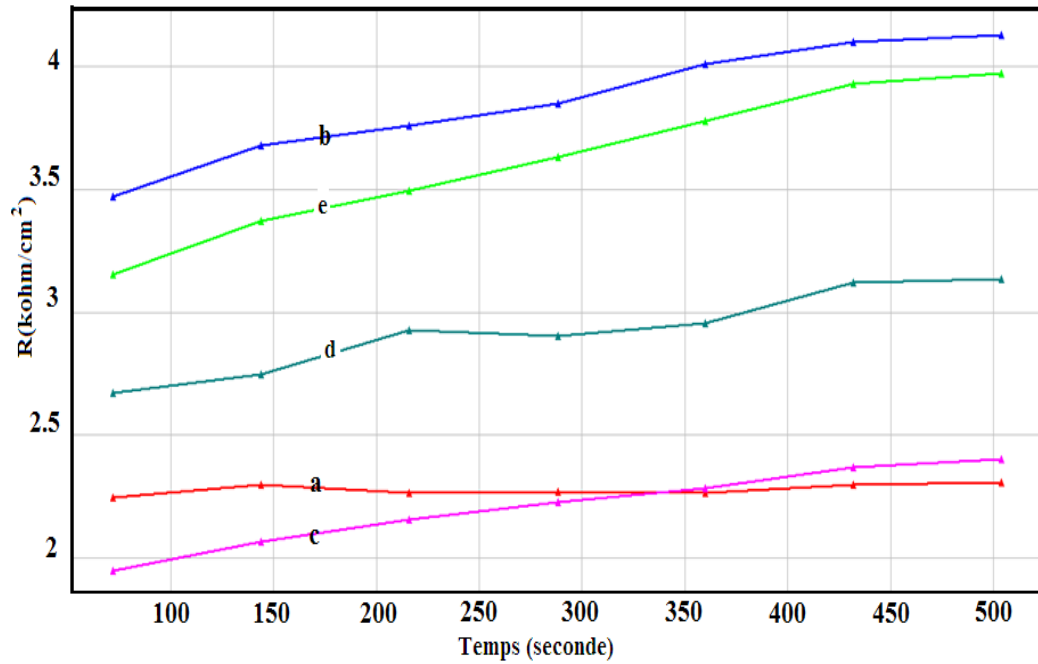


Figure V.21 : Courbes des résistances de polarisation de l'alliage Co-Cr en milieu salivaire, (a) sans dentifrice, (b), (c), (e) et (f) contenant respectivement 1g du dentifrice 1, dentifrice 2, dentifrice 3 et dentifrice 4.

2.2. Alliage Ti

Dans le cas du titane grade 2, le comportement électrochimique est différent, les voltammogrammes cycliques (Figure V.22) présentent des densités de courant presque nulles, en raison de la noblesse de ce métal, qui résiste suffisamment à la corrosion.

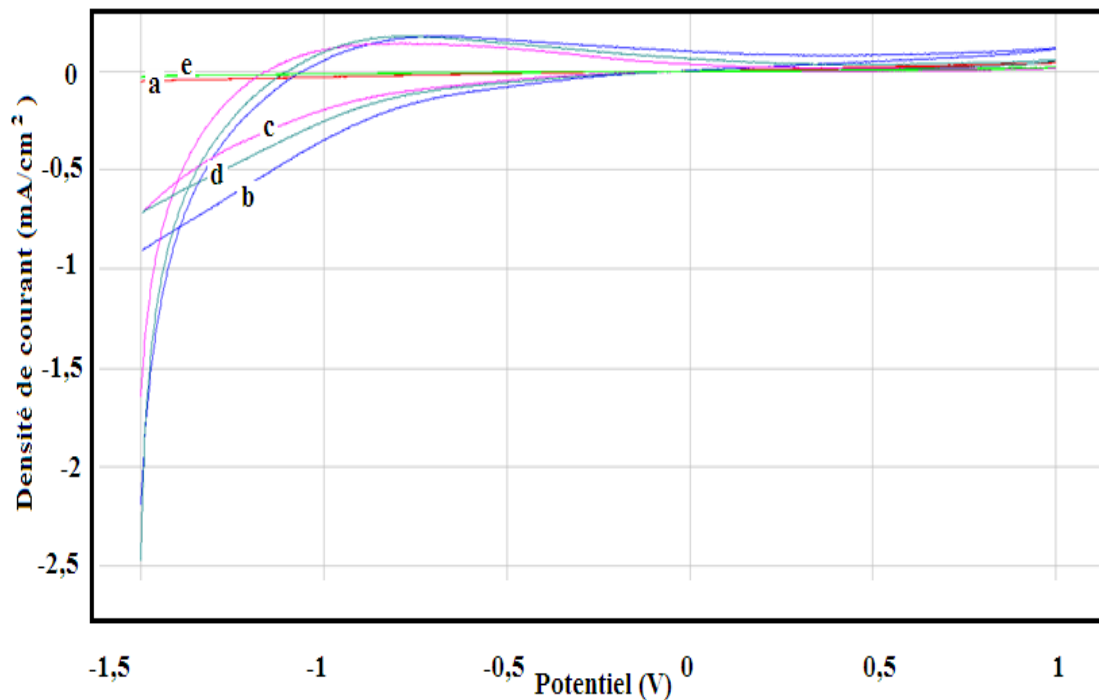


Figure V.22 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s pour l'alliage Ti en milieu salivaire, (a) sans dentifrice, (b), (c), (d) et (e) contenant respectivement 1g du dentifrice 1, dentifrice 2, dentifrice 3 et dentifrice 4.

L'étude de l'évolution de la résistance de polarisation, effectuée pour le titane en présence des 4 échantillons, a révélé que l'état de surface se détériore en présence des dentifrices et dans l'ordre suivant (Figures V.23 et V.24) : **dentifrice 1 < dentifrice 3 < dentifrice 2 < dentifrice 4.**

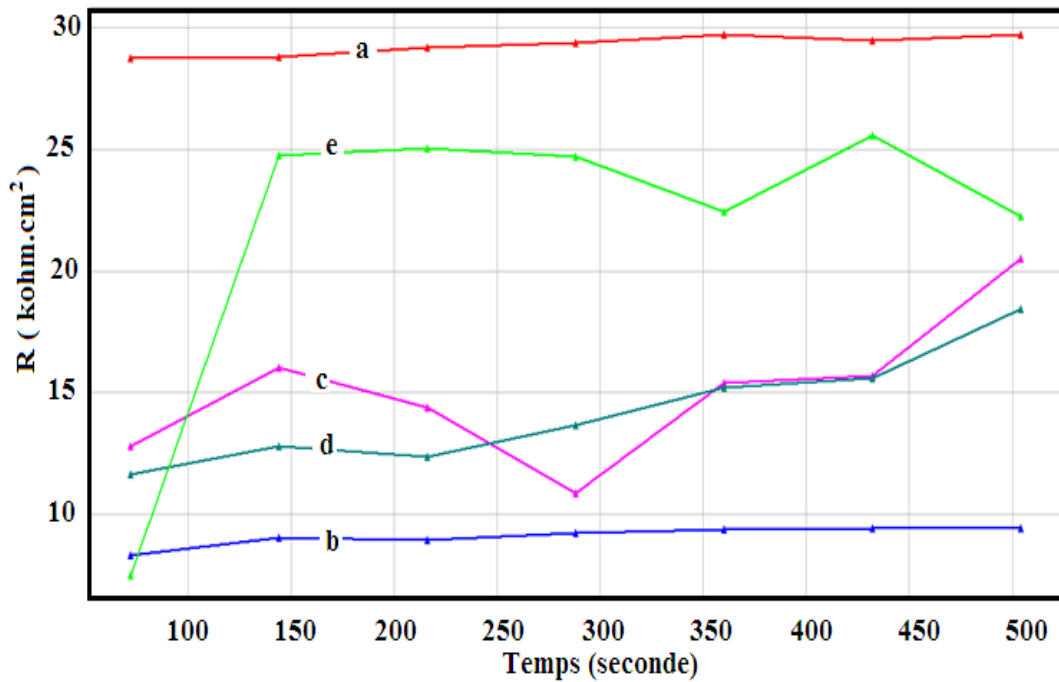


Figure V.23 : Courbes des résistances de polarisation de l'alliage Ti en milieu salivaire, (a) sans dentifrice, (b), (c), (d) et (e) contenant respectivement 1g du dentifrice 1, dentifrice 2, dentifrice 3 et dentifrice 4.

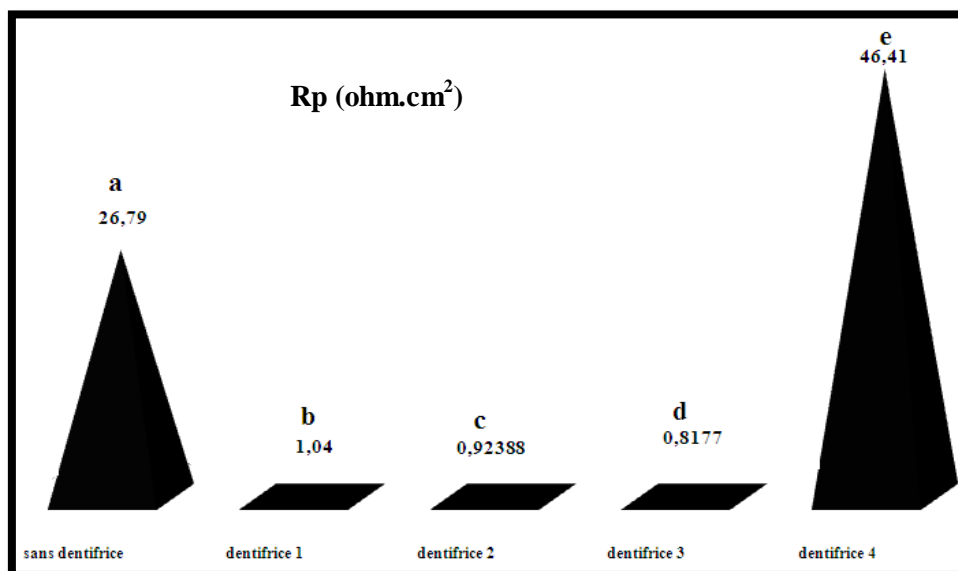


Figure V.24 : Variation de la résistance de polarisation de l'alliage Ti en milieu salivaire, (a) sans dentifrice, (b), (c), (d) et (e) contenant respectivement 1g du dentifrice 1, dentifrice 2, dentifrice 3 et dentifrice 4.

2.3. Alliage Ti-Ni

La figure V.25 montre les voltamogrammes cycliques, enregistrés pour l'électrode Ti-Ni, en milieu salivaire contenant, séparément, les différents dentifrices étudiés. Nous constatons encore une fois que la voltamétrie ne permet pas d'identifier l'effet des dentifrices sur les alliages dentaires étudiés.

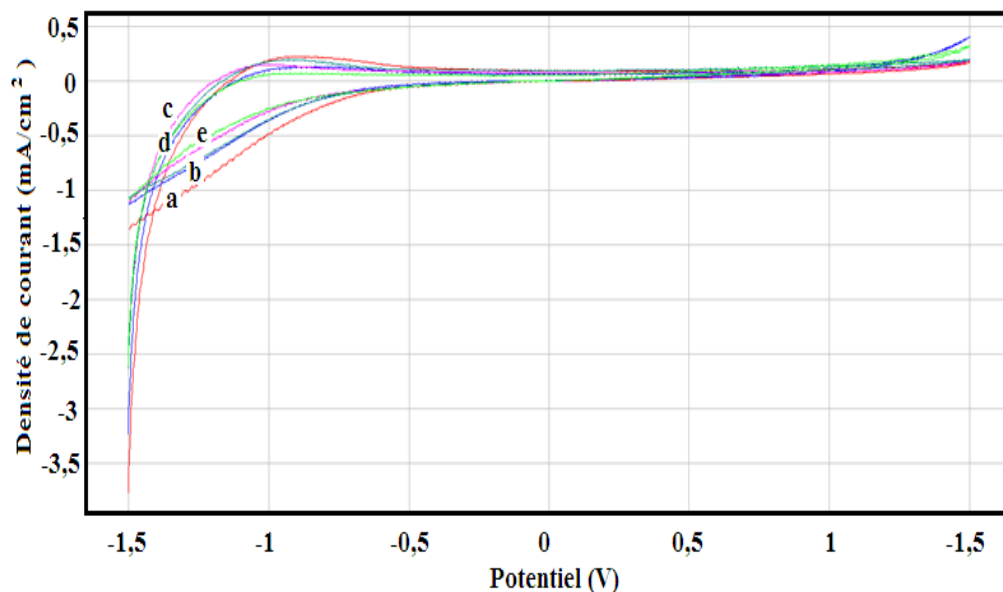


Figure V.25 : Voltamogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s pour l'alliage Ti-Ni en milieu salivaire, (a) sans dentifrice, (b), (c), (d) et (e) contenant respectivement 1g du dentifrice1, dentifrice2, dentifrice 3 et dentifrice 4.

Nous avons analysé par la suite en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique, ses diagrammes sont illustrés par la figure V.26.

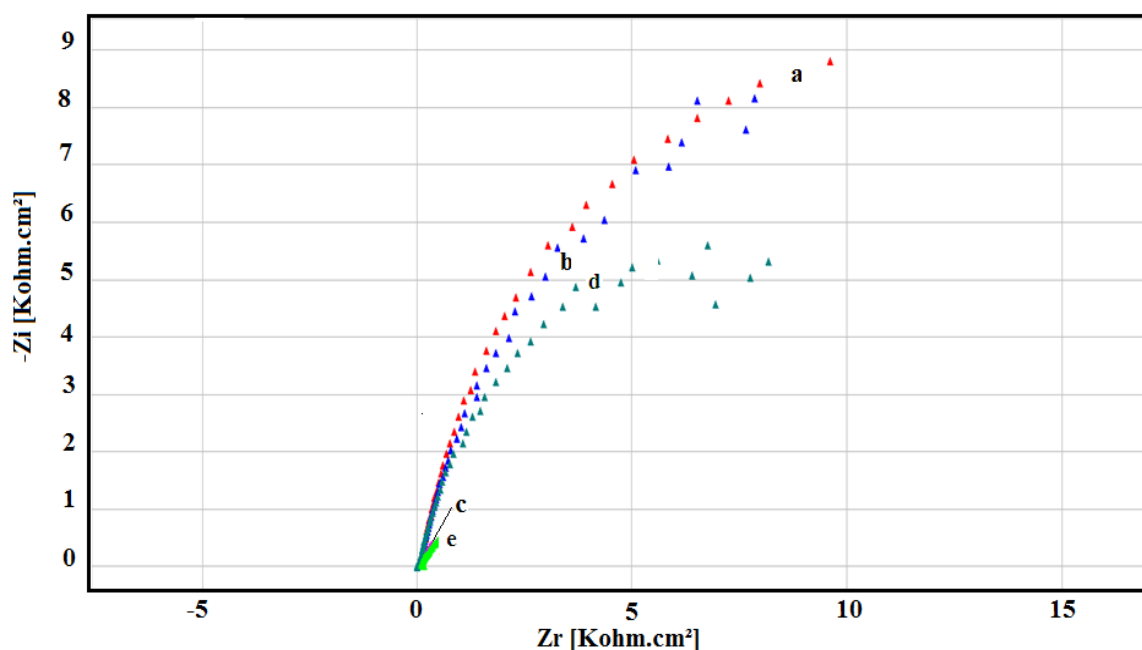


Figure V.26 : Diagrammes d'impédance enregistrés pour l'alliage Ti-Ni en milieu salivaire, (a) sans dentifrice, contenant 1g du (b) dentifrice1, (c) dentifrice2, (d) dentifrice 3 et (e) dentifrice 4.

Ces diagrammes donnent lieu à des demi-boucles, qui tendent à se fermer en présence des différents dentifrices. Ce qui montre que l'alliage Ti-Ni est actif en présence de ces échantillons. L'ordre d'activité du Ti-Ni en présence des dentifrices est comme suit :

Dentifrice 1 < dentifrice 3 < dentifrice 2 < dentifrice 4

Conclusion

De nos jours, la demande en matière esthétique dentaire devient de plus en plus croissante pour une multitude de raisons, citant tout d'abord le remplacement des dents manquantes, la restauration des dents brisées, cariées ou abîmées ou bien pour l'amélioration esthétique des dents.

Etant donné que l'environnement buccal est favorable à la biodégradation des alliages dentaires à cause de ses propriétés qui accélèrent le processus de corrosion, l'étude de ce dernier devient de plus en plus très importante. En effet, les biomatériaux sont en principe biocompatibles. Mais certaines conditions peuvent entraîner l'apparition de phénomènes de corrosion ce qui pourrait avoir des effets secondaires sur la santé.

Parmi les facteurs qui influencent ce processus, l'existence du fluor dans la cavité buccale. Cet élément provient de l'utilisation du dentifrice fluoré qui est la mesure la plus efficace de prévention des lésions carieuses.

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié le comportement électrochimique de trois alliages dentaires : le Co-Cr, le Ti-Ni et le Ti, en milieu salivaire contenant les ions fluorures. L'effet de l'ajout de quelques pâtes de dentifrice fluorées est aussi testé.

D'abord, l'évolution du potentiel de corrosion avec la concentration de NaF montre que les alliages de Ti-Ni et du Ti forment spontanément des couches de passivation dès les premiers ajouts de Fluor dans la salive, et leur potentiel de passivation est atteint après l'addition de 0,6 g de NaF. Par contre, l'alliage Co-Cr passe à l'état actif en présence de faibles concentrations de Fluor, parallèlement, sa résistance diminue.

Ainsi le classement des trois alliages étudiés, en termes de résistance à la corrosion, en milieu salivaire contenant le fluorure de sodium est le suivant : **Co-Cr < Ti < Ti-Ni**

En outre, l'étude de l'effet des pâtes de dentifrice, nous a montré que les alliages Ti et Ti-Ni deviennent actifs suivant l'ordre : **Dentifrice 1 < dentifrice 3 < dentifrice 2 < dentifrice 4.**

Pour le Co-Cr, la surface s'améliore en présence des échantillons 1, 3 et 4, alors que l'échantillon 2 accentue la vitesse de corrosion.

Références bibliographiques

- [1] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Réimpr.corr. Lausanne : Presses Polytechniques et universitaires Romandes, 2003.
- [2] JW. Vahey, PT. Simonian, Conrad EU. Carcinogenicity and metallic implants. Am J orthod Dentofacial Orthop, 24, 1995.
- [3] JJ. Jacobs, JL. Gilbert, RM. Urbon, Corrosion of metal orthopaedic implants. J Bone Joint Surg, 80A, 1998.
- [4] N. Staffolain, F. Damiani, C. Lilli, Ion release from orthodontic appliances. J Dent, 27(6), 1999.
- [5] RB. Tracana, JB. Sousa, GS. Carvalho. Mouse inflammatory response to stainless steelcorrosion products. J Mater Sci: Mater Med, 5, 1994.
- [6] RenataPoljak-Guberina, DubravkaKnezovic-Zlataric, Marina Katunaric. Dental Alloys and Corrosion Resistance. Acta Stomat Croat, 36, 2002.
- [7] DF. Williams, Definitions in Biomaterials. Proceeding of a Consensus Conference of theEuropean Society for Biomaterials. Chester, England. March, 1986.
- [8] B.D. Ratner, New ideas in biomaterials science – A path to engineered biomaterials. J. Biomed. Mater. Res. 27, 1993.
- [9] P. Exbrayat, Question C.E.S. : la biocompatibilité des matériaux dentaires. Journal de Biomateriaux Dentaires, 13, 1998.
- [10] Meyer Fusayama (F Laurent et coll, 2001 ; B. Grosogeat et coll,1991).
- [11]. Marinho, V. C. C, Higgins, J. P. T, S. Logan, & A. Sheiham, Topical fluoride (toothpastes, mouthrinses, gels or varnishes) for preventing dental caries in children and adolescents. Cochrane Database Syst. Rev. CD002782, 2003.
- [12]. P. E. Benson, et al. Fluorides for the prevention of white spots on teeth during fixed brace treatment. Cochrane Database Syst. Rev. CD003809, 2004.
- [13]. A. Derks, , C. Katsaros, J. E. Frencken, M. A. Van't Hof, & A. M. Kuijpers-Jagtman, Cariesinhibiting effect of preventive measures during orthodontic treatment with fixed appliances. A systematic review. Caries Res. 38, 2004.
- [14] E. M. Wilkins, Clinical Practice of the Dental Hygienist, Lippincott Williams & Wilkins, 10th Edition, 2009.

Conclusion générale et perspectives

De nombreuses pathologies, telles que le cancer, le diabète, les maladies cutanées et celles neurodégénératives, sont un réel problème de santé publique présentant également un enjeu économique pour les industries pharmaceutiques et dermo-cosmétiques qui développent une recherche active dans ce domaine. Ces maladies ont un point commun : le stress oxydant dont les mécanismes moléculaires doivent impérativement être élucidés pour proposer des outils de diagnostic, de prévention et des solutions thérapeutiques. Ces outils de diagnostic nécessitent la mise au point et l'utilisation de moyens analytiques simples, fiables et peu onéreux. Ces exigences font appel à l'électrochimie et aux nanotechnologies et parfois le couplage des deux. Dans ce sens, l'utilisation des électrodes à pâte de carbone graphite pour développer de nouveaux capteurs électrochimiques a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés uniques telles que leur excellente conductivité, leur grande surface active et leur bonne stabilité. Par ailleurs, les capteurs électrochimiques sont largement appliqués dans le contrôle environnemental par l'analyse d'une variété de polluants tels que les métaux lourds, les pesticides ainsi que d'autres molécules organiques.

Cette thèse a visé en premier lieu le développement de nouveaux capteurs électrochimiques à antioxydants et d'autres pour la chélation des métaux toxiques en milieux environnementaux ou même thérapeutiques pour la suite de cette étude.

La deuxième thématique de ce travail a concerné les alliages utilisés comme prothèses dentaires fixes et amovibles métalliques en milieu buccal qui sont exposés à l'influence des facteurs chimiques, biologiques, mécaniques, thermiques et électriques. Dans cette optique, des méthodes électrochimiques ont été utilisées pour étudier l'influence de quelques pâtes de dentifrice fluorées sur la résistance à la corrosion des alliages dentaires titane, titane-nickel et cobalt-chrome.

C'est dans ce cadre que différentes électrodes ont été élaborées et caractérisées; leurs propriétés structurales et morphologiques ont été examinées par microscopie optique. Par ailleurs, leurs propriétés électrochimiques ont été étudiées par voltammétries cyclique, linéaire, à onde carrée et par impédance électrochimique.

Après une étude bibliographique détaillée sur le stress oxydant, radicaux libres et leurs effets sur l'organisme nous avons présenté les systèmes de défense : les antioxydants. Nous avons rappelé aussi les différents modes de modifications des électrodes solides et à pâte de carbone de même leurs usages en électrochimie. Et finalement, ce chapitre a été clôturé par une synthèse bibliographique sur les alliages utilisés en odontologie et les notions de biocompatibilité et de corrosion.

Dans le deuxième chapitre, nous avons exposé les principes théoriques des techniques expérimentales physiques et électrochimiques utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre est dédié à l'utilisation de l'ail comme modificateur de l'électrode à pâte de carbone pour inhiber la réaction de réduction du peroxyde d'hydrogène qui est souvent considéré comme un radical libre puissant.

Cette étude a montré que l'électrode qui a donné le meilleur résultat est celle contenant 30% d'ail et 70% de carbone graphite. Une formule mathématique a été proposée pour le calcul de la capacité antioxydante de l'ail qui dépasse 80%, et sa capacité à inhiber la réaction de réduction de H_2O_2 qui a atteint 100%.

Dans le quatrième chapitre, nous avons élaboré un capteur électrochimique capable de détecter et de complexer le fer et le cuivre. Ce capteur a été fabriqué à partir de la pâte de carbone graphite et de phosphate naturel modifiée par la molécule organique du 2-Chloroquinoline -3-Carbaldehyde. Des caractéristiques électrochimiques spécifiques à ce capteur, tels que la stabilité, la reproductibilité, la limite de détection et de quantification ont été identifiées. La limite de détection des métaux étudiés est de $1,16 \cdot 10^{-6}$ mol/l et $5,57 \cdot 10^{-5}$ mol/l respectivement pour le fer et le cuivre. Au regard de ces limites de détection, nous pouvons déduire que ce capteur élaboré a plus d'affinité aux ions Fe^{2+} qu'aux ions Cu^{2+} . L'accumulation du Fe (II) et du Cu (II) dans les électrodes modifiées s'opère par diffusion dans la pâte et la chélation sur les sites de la matrice organique.

Le cinquième et dernier chapitre de ce travail a été consacré à l'étude du comportement de trois alliages dentaires : le Co-Cr, le Ti-Ni et le Ti, en milieu salivaire contenant les ions fluorures pour évaluer, en suite, l'effet de quelques dentifrices fluorés sur ces alliages.

Le suivi de l'évolution du potentiel de corrosion avec la concentration de NaF a montré que les alliages de Ti-Ni et du Ti forment spontanément des couches de passivation dès les premiers ajouts du fluore dans l'électrolyte, et ils atteignent leur potentiel de passivation après l'addition de 0,6 g de NaF. Par contre, l'alliage Co-Cr passe à l'état actif en présence de faibles concentrations de fluore avec diminution de sa résistance. Le classement des trois alliages étudiés, en termes de résistance à la corrosion, en milieu salivaire artificiel fluoré est comme suit : **Co-Cr < Ti < Ti-Ni**. En outre, l'étude de l'effet des pâtes de dentifrice, nous a montré que les alliages Ti et Ti-Ni deviennent actifs suivant l'ordre : dentifrice 1 < **dentifrice 3 < dentifrice 2 < dentifrice 4**. Pour le Co-Cr, la surface s'améliore en présence des échantillons 1, 3 et 4, alors que l'échantillon 2 accentue davantage la vitesse de corrosion.

Pour compléter notre recherche sur les capteurs électrochimiques nous envisageons en perspectives de procéder comme suit :

- ✓ Caractériser les différents complexes formés par les méthodes physiques : Rayons X, Microscopie Electronique à Balayage, Résonance Magnétique Nucléaire, Microscopie à Effet Tunnel.
- ✓ Développer des applications dans le domaine de la reconnaissance moléculaire (transduction électrochimique).
- ✓ Utiliser ces capteurs à des fins cliniques dans des milieux physiologiques réels (sang, salive, sérum, urines...) et au suivi de la cinétique d'une réaction biochimique et de l'état sanitaire d'un patient.

Par ailleurs, à la suite de l'étude des alliages de prothèses dentaires, nous suggérons les actions complémentaires suivantes :

- ✓ Étudier la composition de la surface des alliages des prothèses dentaires avant et après immersion dans la solution de test en utilisant la microanalyse par sonde électronique.
- ✓ Faire une étude au spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) pour déterminer les concentrations des ions métalliques des alliages libérés dans la salive artificielle.
- ✓ Étudier les propriétés mécaniques et physiques des alliages dentaires après utilisation des dentifrices fluorés.
- ✓ Procéder à l'inhibition de la corrosion de ces alliages par des inhibiteurs naturels et pourquoi pas les commercialiser en dentifrices et bains de bouche.