

UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE



**Faculté des Sciences et Techniques de
Beni Mellal**



Centre d'Etudes Doctorales

Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Santé

THESE

Présentée

Pour l'obtention du

Doctorat

Par

HAMBATE GOMDJE VALERY

Discipline : **Chimie Physique**

Spécialité : **Electrocatalyse**

Elaboration et caractérisation des différentes électrodes modifiées par le Phosphate Naturel marocain et les Argiles camerounaises.

Soutenue le 07 Décembre 2013 devant la commission d'examen :

Président : A.HAFID: Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal

Rapporteurs : Y. NAIMI : Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'sik, Casablanca

A. KHERIBECH : Professeur à la Faculté des Sciences d'El Jadida

M. SAJIEDDINE: Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques Béni Mellal

Examineurs : L. BENOIT : Professeur à l'Université de Maroua, Cameroun

M. KHOULI : Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal

A. CHTAINI: Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mon père feu **Gondje Marc** et à ma mère feu **Dero Jeanne**. J'aurai bien voulu que vous soyez en vie à ce moment précis mais hélas, la force du destin ne l'a pas voulu.

A ma Chère et tendre épouse **Dingarom Christelle**, ma compagne de tous les temps dont l'amour indéfectible fut pour moi un leitmotiv durant ces dures années de recherches.

A mon fils bien-aimé **Hambate Gondje Ariel Yvan**, j'ose croire que ce travail te servira d'exemple.

« C'est le devoir de chaque homme de rendre au monde au moins autant qu'il en a reçu ».

A. Einstein

Remerciements

Ce Travail a été effectué sous la direction du Professeur **Abdelilah Chtaini** du Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire et des Matériaux Inorganiques (LEMMI) de la Faculté des Sciences et Techniques de Beni-Mellal.

Ma première pensée va naturellement à mon encadrant, le Professeur **Abdelilah Chtaini** qui m'a accueilli au sein de l'équipe d'électrochimie moléculaire et des matériaux inorganiques et guidé tout au long de mes recherches. Ses précieux conseils m'ont éclairé durant ces trois années de thèse. Je le remercie sincèrement pour son soutien et pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche. Nos discussions, même dans les moments les plus critiques m'ont beaucoup apporté. Il a été à mon écoute et, lorsque physiquement cela lui était impossible, il a toujours trouvé un moyen d'être présent et disponible pour moi. Si ce travail de thèse a pu aboutir et que j'ai pu lui « offrir » des résultats c'est avant tout parce qu'il a su réunir pour moi les conditions idéales tant matérielles qu'intellectuelles. Pour tout cela et plus, je lui suis extrêmement reconnaissant.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements au Professeur **Loura Benguellah Benoît**, pour son intérêt constant pour mes travaux. Je le remercie pour toutes nos discussions, son aide et pour m'avoir fait partager son expérience. Il a su m'aider à évoluer tant pour me préparer à une carrière professionnelle que dans ma vie personnelle. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée et pour toutes les opportunités qu'il a su me créer. Je ne saurai utiliser les mots de la langue de Molière pour exprimer tout le bien dont j'ai pu bénéficier de lui. Je ne pourrai que dire merci Professeur.

Mes sincères remerciements vont aussi à l'endroit du Professeur **Ketcha Joseph Mbadcam**, pour ses différents conseils et sa disponibilité. Il n'a ménagé aucun effort pour m'apporter tout le soutien dont j'avais besoin au moment opportun.

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 **AHMED ZEGHAL**, Doyen ; le Professeur **Zyad Abdelmajid** vice doyen et sans oublier le Directeur du centre d'études Doctorales de la dite Faculté.

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

J'exprime ma vive reconnaissance au Professeur **A. Hafid** pour avoir accepté de présider le jury. Son soutien sans limite et ses qualités humaines resteront gravés dans ma mémoire.

Mes sincères remerciements vont également aux membres de jury de thèse : le Professeur **Y. Naimi** de la faculté des sciences de Ben M'sik de Casablanca pour avoir mobilisé son temps et ses compétences pour examiner ce travail, le Professeur **A.Kheribech** de la faculté des sciences d'El Jadida qui a bien voulu apporté son expertise pour l'amélioration de la qualité de ce travail sans oublier les Professeurs **M.Sajjedine et M.Khouili** qui ont pu mobiliser de leur temps afin d'apporter l'expertise scientifique nécessaire pour la clarté de ce travail.

J'exprime ma gratitude à toute l'équipe d'électrochimie moléculaire et des matériaux inorganiques au sein de laquelle j'ai effectué tous mes travaux. Je ne saurai m'en passer sans remercier sincèrement le Professeur **Rachida Najih** dont les conseils et les orientations furent pour moi très bénéfiques dans la réalisation de mes travaux de thèse.

Cette thèse n'aurait pas pu être ce qu'elle est, sans le concours de l'ensemble des personnes du laboratoire, qui ont participé de près ou de loin à son élaboration, ou qui, par leur présence, ont simplement contribué à rendre l'atmosphère générale conviviale, voire franchement hilarante (!). Je tiens donc à remercier **Salah El Quatli, Ngon Thérèse Rosie Lauriane, Onguene Raymond, Abdelmajid Sadiki Lamari, Hayat Oubenamar, Hind Hissou, Hind Sâadane et Madiha Ennachete** qui m'ont accompagné durant toutes ces années.

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

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

Sommaire

Dédicace	i
Remerciements	ii
Liste des figures	x
Liste des Tableaux	xiv
Abréviations	xv
Résumé	xvi
Abstract	xvi
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Revue de la littérature	7
INTRODUCTION	8
I. La pollution de l'eau	8
I.1 Classification	8
I.1.1 La pollution naturelle	8
I.1.2 La pollution domestique	9
I.1.3 La pollution industrielle	9
I.1.4 La pollution agricole	9
II. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS	10
II.1. Origine et toxicité des métaux lourds	10
II.2. Les rejets des métaux lourds dans l'eau	10
II.3. Effet sur la santé humaine	11
III. GENERALITES SUR LE PARACETAMOL	12
III.1. Introduction	12
III.2. Synthèse de la molécule de Paracétamol	12
III.3. Effets du Paracétamol sur les êtres vivants	14
III.4. Effets néfastes du Paracétamol sur l'environnement	15
IV. GENERALITES SUR LES ANTIOXYDANTS	16
IV.1. Définition	16
IV.2. Mécanismes d'action des radicaux libres	16
IV.3. Rôle et principaux types d'antioxydants alimentaires	18
IV.3.1. Les antioxydants endogènes :	19
IV.3.2. Les antioxydants exogènes :	19
a) Les médicaments	19

b) Les antioxydants naturels.....	19
V. Mode de détection et de conversion des substances chimiques par voie électrochimique.....	25
V.1.Généralités sur les électrodes modifiées.....	28
V.1.1. Modification de la surface des électrodes solides.....	28
V.1.1.1. Modification covalente.....	28
V.1.1.2. Modification par adsorption.....	28
a) Adsorption physique.....	29
b) Adsorption Chimique.....	29
V.1.1.3. Modification par film polymérique ou modification multicouches.....	29
V.1.2. Modification directe : les électrodes à pâte de carbone.....	30
V.2.1. Electrodes à pâte de carbone à liant non conducteur.....	31
V.2.2. Electrode à pâte de carbone à liant conducteur.....	32
V.2.3. Les électrodes métalliques.....	32
a) Electrodes à base des métaux purs.....	32
b) Electrodes à base des métaux supportés ou additionnées.....	32
V.2.4. Les électrodes non métalliques.....	33
V.3. Application des électrodes modifiées dans l'environnement.....	33
V.3.1. Introduction.....	33
V.3.1.1. Métaux lourds.....	34
V.3.1.1.1. Méthodes d'analyse des métaux lourds.....	34
V.3.1.1.1.1. Méthodes électrochimiques d'analyse des métaux lourds.....	34
V.4. Application des électrodes modifiées dans l'agroalimentaire et la médecine.....	35
V.4.1. Introduction.....	35
V.4.1.1. Les Antioxydants.....	36
V.4.1.1.1. Méthodes d'analyse des antioxydants et les molécules à capacité thérapeutique.....	36
V.4.1.1.2. Les techniques d'analyses spectrométriques et chromatographiques des antioxydants et des médicaments.....	36
V.4.1.1.3. Méthodes électrochimiques d'analyse des antioxydants et des médicaments.....	39
Conclusion.....	40
Références.....	41
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	47
I. Electrodéposition.....	48
I.1. Mécanismes d'électrodéposition.....	49
II. La voltamétrie.....	51

II.1. Composants et principes des techniques voltamétriques	51
II.2. Analyses voltamétriques	52
II.2.1. La voltamétrie cyclique.....	53
II.2.2. La voltamétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry)	56
III. Spectroscopie d'impédance	57
IV. Chronoampérométrie	61
V. Chronopotentiométrie	63
VI. Spectrométrie infrarouge.....	64
VII. Diffraction des rayons X	64
VIII. Microscopie électronique à balayage (MEB)	65
IX. Microscopie électronique par Transmission (MET).....	66
X. Surfaces spécifiques d'échanges (méthode BET)	66
Références.....	68
Chapitre III : Capteurs Electrochimiques pour la détection des traces de Plomb, Cadmium et cuivre	69
Introduction.....	70
I. Partie expérimentale.....	71
I.1. Appareillages	71
I.2. Réactifs	71
I.3. Préparation des électrodes d'acier modifiées à pâte de carbone et du phosphate Naturel ..	71
I.3.1. Electrodéposition du Phosphate Naturel sur l'électrode d'acier modifiée par la pâte de carbone.....	71
I.3.1.1. Composition et caractérisation du Phosphate Naturel	71
I.3.1.2. Composition Minéralogique du Phosphate Naturel	71
I.3.1.3. Composition de la matière phosphatée	72
I.3.1.4. Structure des apatites	73
I.4. Procédure	74
II. Résultats et discussion	75
II.1. Electrode d'acier modifiée par la pâte du carbone et le phosphate Naturel.....	75
II.1.1. Morphologie de la surface.....	75
II.1.1.1. Détection des ions Pb^{2+}	77
II.1.1.1.1. Analyses électrochimiques de surface	77
II.1.1.1.2. Variation de la vitesse de balayage	77
II.1.1.1.3. Optimisation de la réponse électrochimique du Pb^{2+}	81
II.1.1.1.3.1. Influence du temps de préconcentration.....	81
II.1.1.1.3.2. Effet du pH.....	82

II.1.1.1.3.3. Influence de la concentration des ions Pb^{2+}	83
II.1.1.1.4. Courbe de calibration	84
II.1.1.1.5. Etude morphologique.....	85
II.2. Détection des ions Cd^{2+}	85
II.2.1. Comportement électrochimique du Cd(II) sur NP-CPS	87
II.2.2. Influence du pH du milieu	87
II.2.3. Influence du temps de préconcentration.....	88
II.2.4. Courbe de calibration	89
II.2.5. Interférence des ions Cd^{2+} , Pb^{2+} et Cu^{2+}	89
III. Electrode de cuivre modifiée par les argiles Camerounaises. Application à.....	90
l'électroanalyse des métaux lourds.....	90
III.1. Caractérisation de l'électrode de Cuivre modifiée par l'argile Camerounaise	90
III.2. Electroanalyse du plomb et du cadmium.....	92
III.2.1. Détection des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} par l'électrode d'argile.....	92
III.2.1.1. Influence de temps d'accumulation du cadmium.....	93
III.2.1.2. Courbe de calibration du cadmium	94
III.2.2. Détection du plomb.....	94
III.2.2.1. Courbe de calibration du plomb.....	95
III.2.2.2. Spectre MET	96
III.3. Application Pratique	98
III.3.1. Généralités sur la pollution des aliments par les métaux lourds	98
III.3.2. Source de Pollution des aliments par les métaux lourds	99
III.3.3. Partie Expérimentale.....	99
III. 3.3.1. Capteurs électrochimiques.....	99
III. 3.3.1.1. Constitution d'un capteur :	100
III.3.4. Application Analytique du Capteur : Jus d'orange et eau du robinet	101
III.3.4.1. Collecte des oranges dans la Région Tadla Azilal	101
III.3.4.2. Protocole de manipulations	101
III.4. Résultats et discussions.....	101
Conclusion	105
Références.....	106
Chapitre IV :Capteurs Electrochimiques pour la Détection du Paracétamol, glucose et le pouvoir antioxydant dans les denrées Alimentaires (pastèque et citron)	107
I. Electrode à pâte de Carbone modifié par le Cuivre (Cu-CPE)	108
I.1. Partie expérimentale.....	108

I.1.1.Appareillages	108
I.1.2.Réactifs	108
I.1.3.Procédure	108
I.2.Résultats et Discussion	109
I.2.1.Etude Morphologique de la surface	109
I.2.2.Etude Electrochimique du Paracétamol sur Cu-CPE.....	110
I.2.2.1.Introduction.....	110
I.2.2.2.Analyses voltamétriques	111
I.2.2.1.Effet du pH.....	113
I.2.3.Electroanalyse du glucose	115
I.2.3.1.Introduction.....	115
I.2.3.2.Intérêt de l'analyse du glucose.....	116
I.2.3.3.Valeurs normales.....	117
I.2.3.4. Etude Electrochimique du glucose sur Cu-CPE.....	118
I.2.4.Détermination du pouvoir antioxydant des Denrées Alimentaires	120
I.2.4.1.Cas de la Pastèque.....	120
I.2.4.2.Cas du Citron	121
I.2.4.2.1.Methode proposée pour la détermination du pouvoir antioxydant	122
Conclusion	126
Références.....	127
Chapitre V : Réactivité des électrodes à pâte de carbone modifiées par des molécules organiques	128
1. Partie expérimentale	129
1.a. Préparation de l'électrode	129
1.b.Mesures électrochimiques.....	131
2. Résultats et discussion.....	132
2.a. Comportement électrochimique des électrodes modifiées.....	132
3.b. Electroanalyse des métaux	134
4.c. Mode de fixation des métaux	139
5. d. Mécanisme de reconnaissance des métaux étudiés.....	139
Conclusion.....	140
Références.....	141
CONCLUSION GENERALE	142

Liste des figures

Figure 1 : Différentes formes de ROS.....	18
Figure 2. Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse.....	50
Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé	52
Figure 4: Fonction imposée.....	53
Figure 5: Voltamogramme cyclique enregistré pour une espèce Red seule en solution.	54
Figure 6: Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps.	57
Figure 7: Voltamogramme résultant de la voltamétrie à onde carrée.....	57
Figure 8: circuit équivalent d'un système électrochimique (Schéma de RANDLES.....	58
Figure 9 : circuit équivalent d'un système électrochimique (Schéma de RANDLES).	60
Figure 10: Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la pulsation ω . Cas idéal où les pulsations ω_c , ω_a , ω_d sont Suffisamment différentes les unes des autres.	60
Figure 11: Saut de potentiel en fonction du temps appliqué lors d'une chronoampérométrie et aspect de la variation de courant obtenue avec un couple redox ox/red.....	62
Figure 12: Chronopotentiogramme typique d'un système électrochimique réversible.....	63
Figure 13 : Illustrations du montage de Bragg de diffraction des rayons X et de la définition des Angles.....	65
Figure 14 : Projection de la maille hexagonale sur le plan 001 de l'hydroxyapatite	73
Figure 15 : Projection sur le plan de base 001 de la structure de l'apatite (on a retiré les ions OH- ainsi que les ions calcium qui entourent l'axe sénaire hélicoïdal afin de mettre en évidence les tunnels)	74
Figure 16: Micrographie électronique de phosphate naturel.	76
Figure 17: Spectre de diffraction X de phosphate naturel après traitement	77
Figure 18: Spectre d'adsorption infrarouge de phosphate naturel traité à 900°C	77
Figure 19: Voltampérogramme enregistré dans une solution 0.1 mol l ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ et à la vitesse de balayage de 100Mv/s de l'électrode d'acier (a) et de l'électrode d'acier modifiée par la pâte de carbone et le phosphate naturel (b).....	78
Figure 20: Voltampérogramme enregistré dans une solution 0.1 mol l ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ et à la vitesse de balayage de 100Mv/s de l'électrode d'acier (a) et de l'électrode d'acier modifiée par la pâte de carbone et le phosphate naturel (b) contenant les ions Pb ²⁺ à 10mg/.....	79
Figure 21: Voltamogramme à onde carrée enregistré pour l'électrode NP-CP-S, en milieu Na ₂ SO ₄ (0.1 M, pH=7). (a) en présence du Pb ²⁺ . (b) en absence du Pb ²⁺	80
Figure 22: Voltammogramme cyclique, enregistré, dans une solution Na ₂ SO ₄ 0.1M contenant Pb ²⁺ (10 mg/l), à différentes vitesses de balayage, pour l'électrode d'acier modifiée, conjointement, par la pâte de carbone et le phosphate naturel.....	80

Figure 23: Influence de la vitesse de balayage sur les intensités de pics d'oxydation dans une solution de 0.1M de Na ₂ SO ₄ contenant 10mg/l de Pb ²⁺ (pH=7).....	81
Figure 24 : Influence du temps de préconcentration sur les intensités de pics d'oxydation dans une solution de Na ₂ SO ₄ 0.1M contenant 10mg/l, à pH=7.....	82
Figure 25 : Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydation dans une solution de Na ₂ SO ₄ 0.1M contenant 10mg/l pendant un temps d'accumulation de 15 min.	83
Figure 26 : Voltammogrammes à onde carrée enregistrés, pour l'électrode NP-CP-S, en milieu Na ₂ SO ₄ (0.1M), à différentes concentrations de Pb ²⁺	84
Figure 27 : Influence de la Concentration des ions Pb ²⁺ sur l'intensité des pics à l'électrode d'acier modifiée par la pâte de carbone et le phosphate naturel dans les conditions optimales.....	84
Figure 28: Spectre MET du Carbone graphite et du phosphate Naturel après électroanalyse du Cadmium	86
Figure 29: Spectre MET du Carbone Graphite et du phosphate naturel après électroanalyse du Plomb et Cadmium.	86
Figure 30: Voltamogramme obtenus après 5min de préconcentration dans Na ₂ SO ₄ 0.1M contenant 10mg/L de cadmium, pH= 2.	87
Figure 31: Influence du pH de la solution de préconcentration sur l'intensité du pic anodique de 10mg/L de Cadmium, temps d'accumulation est de 5min, électrolyte support est 0.1M Na ₂ SO ₄	88
Figure 32: Effet du temps d'accumulation sur le pic d'oxydation de 10mg/L de Cadmium (pH=2) dans 0.1M Na ₂ SO ₄ sur NP-CP-S.	88
Figure 33: Variation de l'intensité du pic d'oxydation du cadmium en fonction de la concentration du cadmium dans les conditions optimisées.....	89
Figure 34: Effet des interférences des trois cations étudiés en milieu Na ₂ SO ₄	90
Figure 35 : Micrographie électronique de l'argile Camerounaise.....	91
Figure 36 : Composition chimique de l'argile Camerounaise traitée.....	91
Figure 37: Courbes de polarisation enregistrées pour les électrodes de cuivre et cuivre modifié par l'argile en milieu HClO ₄ (0.1M).....	92
Figure 38 : Voltamogrammes correspondant à la détection des ions Cd ²⁺	93
Figure 39 : Effet du temps de préconcentration sur la densité de courant de réduction des ions Cd ²⁺ ..	94
Figure 40 : Variation de la densité du pic de réduction du cadmium à la surface de l'électrode d'argile en fonction de la concentration.	94
Figure 41 : Voltamogrammes correspondant à la détection des ions Pb ²⁺ par l'électrode d'argile, en milieu HClO ₄ (0.1M). Effet de la variation de la concentration des ions Pb ²⁺	95
Figure 42: Courbe de calibration du plomb à la surface de l'électrode d'argile.....	96
Figure 43: Spectre MET de l'argile avant réduction des métaux	97
Figure 44: Spectre MET de l'argile après électroanalyse du cadmium.....	97
Figure 45: Spectre de l'argile après électroanalyse du plomb et de cadmium	97

Figure 46: Principe d'un capteur	100
Figure 47: Structure d'un capteur.....	100
Figure 48: Principe de fonctionnement du capteur à Métaux lourds	101
Figure 49 :. Voltamogrammes d'ondes carrées enregistrés dans le jus d'orange dans les conditions optimales à l'électrode NP- CP-S en présence de plomb (II): a-0 mg / L, b-5 mg / L, c-8 mg / L, d-10 mg / L et e-20 mg / L.....	103
Figure 50: Voltamogrammes d'ondes carrées enregistrés dans l'eau de Robinet dans les conditions optimales à l'électrode NP- CP-S en présence de plomb (II): a-2 mg / L, b-5 mg / L, c-8 mg / L, d-10 mg L, 15mg/L et e-20 mg / L	104
Figure 51 : Microscopie Electronique à Balayage de l'électrode à pâte de carbone Modifiée par le Cuivre.....	109
Figure 52: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour Cu-CPE (a) et nu CPE (b), en milieu 0,1M NaOH à 100 mV / s.....	111
Figure 53: Voltamogrammes Cycliques enregistrés sur l'électrode Cu-CPE en milieu 0,1M NaOH à 100mV/s a- en présence de 06,6Mm paracétamol, b-en absence du paracétamol	112
Figure 54 : Voltamogrammes cycliques enregistrés pour Cu-CPE en milieu NaOH. Effet de la concentration du Paracétamol.	112
Figure 55: Voltamogrammes à onde carrée dans 0,1M NaOH sur Cu-CPE. Effet de la concentration du paracétamol	113
Figure 56 : Courbe de calibration du paracétamol sur Cu-CPE.	113
Figure 57 : Voltamogrammes cycliques enregistrés pour 0,5Mm paracétamol sur une électrode à pâte de carbone modifiée, en milieu tampon à pH de 4, 6, 7, 2 et 9	114
Figure 58: Influence des intensités de pics d'oxydation du paracétamol par rapport au pH.....	114
Figure 59: Voltamogrammes Cycliques enregistrés pour l'électrode Cu-CPE en milieu alcalin a-en présence de 0,01M de glucose, b-en absence du glucose.....	118
Figure 60: Voltamogrammes à onde carrée du Cu-CPE a-en présence de 0,01M de glucose, b-en absence de glucose.	119
Figure 61: Evolution de la concentration du glucose en fonction de la densité de courant du pic	119
Figure 62 : Voltamogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode Cu-CPE en milieu tampon, a-en présence de l'eau oxygénée, b- en absence de l'eau oxygénée.....	122
Figure 63: Voltamogrammes cycliques, enregistrés pour l'électrode Cu-CPE en milieu tampon a- en présence de l'eau oxygénée, b-en absence du jus de pastèque.....	123
Figure 64 : Voltamogrammes d'ondes carrées enregistrés pour l'électrode Cu-CPE, en milieu électrolytique, a-en présence de l'eau oxygénée, b-en ajoutant le jus de pastèque.....	124
Figure 65 : Voltamogrammes à onde carrée enregistrés pour Cu-CPE en milieu électrolytique, a-en présence de l'eau oxygénée dans le milieu, b-en ajoutant le jus de citron	124

Figure 66 : Voltamogrammes à onde carrée enregistrés sur Cu-CPE en milieu électrolytique, a-en présence de l'eau oxygénée dans le milieu, b-en ajoutant le jus de pastèque, c-en ajoutant le jus de citron	125
Figure 67: Structure des molécules utilisées pour la modification des électrodes de pâte de carbone.	130
Figure 68 : Mécanisme de fixation de la molécule organique à la surface de l'électrode à pâte de carbone:	131
Figure 69: Modification de la surface de l'électrode à pâte de carbone.....	131
Figure 70: Voltamogrammes enregistrés, respectivement, par l'électrode à pâte de carbone (a) et l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule A (b), en milieu tampon à 100 mV/s	132
Figure 71 : Voltamogrammes enregistrés, respectivement, par l'électrode à pâte de carbone (a) et l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule B (b), en milieu tampon à 100 mV/s	133
Figure 72: : Voltamogrammes enregistrés, respectivement, par l'électrode à pâte de carbone (c), l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule B (a), l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule C (d) , en milieu tampon à 100 mV/s.....	133
Figure 73 : Voltamogrammes enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule A préconcentrée dans le plomb à différentes concentrations, en milieu tampon à 100 mV/s.....	134
Figure 74 : Voltamogrammes enregistrés pour les électrodes à pâte de carbone (b) et à pâte de carbone modifiée par la molécule A, préconcentrées dans le plomb, en milieu tampon à 100 mV/s	135
Figure 75: Voltamogrammes enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule B préconcentrée dans le cadmium à différentes concentrations, en milieu tampon à 100 mV/s	135
Figure 76: Voltamogrammes enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule C préconcentrée dans le cadmium à différentes concentrations, en milieu tampon à 100 mV/s	136
Figure 77: Voltamogrammes à onde carrée enregistrés respectivement pour les électrodes, préconcentrées dans le plomb, a- A-CPE, b- pâte de carbone.....	137
Figure 78: Voltamogrammes à onde carrée enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule A préconcentrée dans le plomb à différentes concentrations, en milieu tampon .	137
Figure 79: Voltamogrammes à onde carrée enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule B préconcentrée dans le cadmium à différentes concentrations, en milieu tampon	138
Figure 80: Voltamogrammes à onde carrée enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule C préconcentrée dans le cuivre à différentes concentrations, en milieu tampon.....	138

Liste des Tableaux

Tableau 1 : La Composition Minéralogique du phosphate Naturel de la Région de Khouribga.....	72
Tableau 2 :Résumé de paramètres électrochimiques déduits à partir des droites de Tafel	92
Tableau 3: Electro analyse du Cadmium.....	140
Tableau 4 : Electro analyse du Plomb	140

Abréviations

CPE :	Electrode à pâte de carbone
GCE :	Electrode du carbone vitreux
NP-CPS :	Electrode d'acier modifiée par la pâte de carbone et le phosphate naturel
Ti-NP :	Electrode de titane modifiée par le phosphate naturel
CPE-Mn :	Electrode à pâte de carbone modifiée par le Manganèse
ECS :	Electrode à calomel saturée
ERO :	Espèces réactives de l'oxygène
CE :	Electrophorèse capillaire
HPLC :	Chromatographie liquide à haute performance
GC-MS :	Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectroscopie de masse
HPLC-MS :	Chromatographie liquide à haute performance couplé à la spectroscopie De masse
SAA :	Spectrométrie d'adsorption atomique
SEA :	Spectrométrie d'émission atomique
ICP-AES :	Spectrométrie d'émission plasma
CVAAS :	Spectrométrie d'adsorption atomique en phase vapeur à froid
SWV :	Voltamétrie à onde carrée
CV :	Voltamétrie cyclique
DPASV :	Voltamétrie par redissolution anodique à onde carrée.
DPP :	Polarographie pulsionnelle différentielle
ASV :	Voltamétrie par redissolution anodique
DPV :	Voltamétrie pulsionnelle différentielle
EBD :	Eau bidistillée
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET :	Microscopie Electronique par transmission
LD :	Limite de détection
LQ :	Limite de quantification
RSD :	Déviatiion standard relative
NP :	Phosphate Naturel
UV :	Ultraviolet
ME :	Microélectrodes

Résumé

Une autre génération d'électrodes a été élaborée, il s'agit des électrodes préparées à partir des pâtes d'argile et de phosphate naturel. Pour évaluer le pouvoir de détection de ces électrodes nous avons choisi, comme analytes les métaux lourds tels que, le plomb, le cadmium et le cuivre.

Il s'agit des électrodes d'acier modifiées conjointement par la pâte de carbone et le phosphate naturel. Nous avons également préparé les électrodes de Cuivre modifiée par l'argile camerounaise. L'activité et l'efficacité électrochimique des électrodes ont été évaluées par voltamétrie cyclique et voltamétrie à onde carrée. La structure et la morphologie des couches ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique par transmission (MET).

Dans le cas de l'analyse des métaux lourds, l'intensité du pic, correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé, augmente avec la durée d'accumulation jusqu'à atteindre une limite.

Nous avons testé l'efficacité d'un capteur électrochimique, élaboré au laboratoire, à détecter les métaux lourds contenus éventuellement dans l'eau du robinet et le jus d'orange collectés dans la région de Tadla Azilal.

Les résultats préliminaires ont montré que la présence des cations étudiés dans les échantillons de jus d'orange et de l'eau du robinet, donne lieu à des pics bien définis et séparés, en particulier, dans les voltamogrammes à onde carrée.

Pour détecter le paracétamol et le glucose en milieu biologique, nous avons préparé une électrode à pâte de carbone modifiée par le cuivre. Les résultats ont montré une grande sensibilité et facilité de la mise en œuvre de la méthode. Nous avons également utilisé la même électrode pour évaluer le pouvoir antioxydant de certaines denrées alimentaires (pastèque et citron). Nous avons proposé à la fin une formule mathématique permettant de calculer le pouvoir inhibiteur de l'eau oxygénée sur le pic de réduction.

Nous avons également étudié la réactivité des électrodes à pâte de carbone modifiées par les molécules organiques. Il en ressort que ces électrodes sont sensibles et présente une bonne reproductibilité pour la détection du plomb, du Cadmium et du cuivre à l'état de trace

Mots Clés : Electrodes modifiées, capteurs électrochimiques, voltamétrie cyclique, voltamétrie à onde carrée.

Abstract

Another generation of electrodes has been developed; it is electrodes made from clay and natural phosphate. To evaluate the power to detect these electrodes we have chosen as analytes such as heavy metals, lead, cadmium and copper.

These are steel electrodes jointly modified carbon paste and the natural phosphate. We have also prepared the copper electrodes modified by the Cameroonian clay. The electrochemical activity and the effectiveness of the electrodes were evaluated by cyclic voltammetry and square wave voltammetry. The structure and morphology of the films were examined by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

In the case of the analysis of heavy metals, the peak intensity corresponding to the electric activity of the analyzed element increases with the accumulation time to reach a limit.

We tested the effectiveness of an electrochemical sensor; developed in the laboratory to detect heavy metals may be present in tap water and orange juice collected in the Tadla Azilal region.

Preliminary results showed that the presence of cations in the studied samples of orange juice and tap water, giving rise to well-defined and separated peaks, especially in the square wave voltammograms.

To detect paracetamol and glucose in a biological medium, we have developed a carbon paste electrode modified with copper. The results showed a high sensitivity and ease of implementation of the method. We also used the same electrode to evaluate the antioxidant capacity of certain foods (water melon and lemon.) We proposed to end a mathematical formula to calculate the inhibitor of hydrogen peroxide on the reduction peak power.

We also studied the reactivity of the carbon paste electrode modified by organic molecules. It appears that these electrodes are sensitive and has good reproducibility for the detection of lead, cadmium and copper.

Keys Words: Modified electrodes, electrochemical sensor, cyclic voltammetry, square wave voltammetry

INTRODUCTION GENERALE

Les électrodes modifiées ont attiré beaucoup d'attention au cours des 15 dernières années elles sont caractérisées par une surface chimiquement modifiée donnant ainsi de nouvelles qualités qui peuvent être exploitées pour des fins électrochimiques. La modification des surfaces d'électrodes permet de leur conférer des propriétés spécifiques en vue d'applications dans les domaines des transducteurs, des capteurs chimiques et biocapteurs, ou de l'électrocatalyse.

La conception, l'élaboration, la mise au point et les applications de nouveaux capteurs électrochimiques, particulièrement ceux à détection ampérométrique, ont fait l'objet d'une intense activité de recherche au cours de ces dernières années. Bien que les réalisations industrielles de tels outils analytiques restent limitées, (seul le biocapteur à glucose a connu un succès commercial indéniable), les travaux de recherche actuels visent toujours à améliorer leurs performances analytiques, notamment en termes de spécificité et de sensibilité, en tirant profit des avantages liés au concept et procédé de modification de surfaces des électrodes.

Le carbone est le matériel très important d'électrode qui est largement utilisé en raison de beaucoup d'avantages, y compris l'inertie chimique, large domaine de potentiel, le courant résiduel bas, coût bas, facilité de modification et grande polyvalence. Diverses formes de carbone incluant le carbone vitreux, fil de crayon, graphite pyrolytique, carbone céramique, le graphite imprégné, tige de carbone, films de carbone, nanotubes de carbone, et la pâte de carbone ont pu être employés comme matériaux d'électrodes dans l'analyse électrochimique de métaux lourds. Ces électrodes de carbone peuvent être modifiées par une adsorption physique non spécifique ou adsorption chimique spécifique ou par l'établissement facile de liaisons covalentes. Des électrodes à base de carbone sont utilisées pour différents buts, analyses de métaux lourds et de bio-détecteur jouant le rôle de jonctions de commutation dans l'électronique moléculaire. La détermination des métaux lourds est d'importance primordiale dans le contrôle environnemental en raison de leur effet négatif sur la santé des personnes car la présence du zinc, du plomb, du cadmium, de l'arsenic, du mercure et du chrome même à de basses concentrations est fortement indésirable dû à leur toxicité. La détermination de ceux-ci avec une détection limite basse peut être effectuée par des méthodes électrochimiques. D'ailleurs, dans certains cas la détermination simultanée de plusieurs ions métalliques est aussi possible.

Dans ce cadre, l'électrochimie est un domaine de la chimie inter-faciale qui étudie les processus se produisant à l'interface entre un liquide et un solide (généralement métallique ou semi-conducteur) ou éventuellement à celle entre deux liquides non-miscibles. En effet, les techniques électrochimiques offrent l'avantage principal de permettre un contrôle de la

différence de potentiel au travers de l'interface. Ainsi, l'étude électrochimique d'un système apporte des informations sur la thermodynamique d'une réaction, mais permet également d'analyser une solution par la détermination de traces d'ions métalliques ou de substances organiques. Par ailleurs, l'électrochimie est utilisée pour la conception de nouveaux matériaux par l'électrosynthèse de molécules ou l'électro- dépôt de métaux ou de semi-conducteurs. Il a été développé un nombre important de méthodes électrochimiques adaptées à ces objectifs. La simplicité d'utilisation ainsi que le faible coût de ces techniques en font des outils compétitifs dans les domaines de l'analyse chimique, de la micro-fabrication, des batteries, etc. Ces applications avancées ont été rendues possibles par le développement en parallèle de plusieurs domaines. D'une part, les méthodes électrochimiques, qui dépendent de la mesure du courant ou du potentiel, ont profité des avancées technologiques dans le domaine de l'électronique. D'autre part, les progrès continus de la miniaturisation et de la chimie ont permis l'élaboration d'ultra-microélectrodes et d'électrodes à surface chimiquement modifiée augmentant considérablement l'étendue des applications potentielles des techniques électrochimiques. Enfin, la compréhension théorique des phénomènes électrochimiques se produisant à la surface d'une électrode a énormément progressé, entre autres dans les domaines de la cinétique des réactions, du transport des espèces en solution, et des phénomènes de nucléation et de croissance des dépôts.

Ces dernières années le contrôle de la pollution chimique consiste à détecter en temps réel la concentration ou la présence des espèces chimiques (des ions, des molécules, des bactéries...) dans des milieux aqueux pour prévenir et estimer le danger. Il existe une cinquantaine d'espèces chimiques à contrôler dans l'analyse détaillée des eaux.

Plusieurs techniques d'analyse des milieux aqueux sont utilisées. La plus simple et la moins précise est constituée par l'utilisation du "papier pH". Mais la plupart des méthodes classiques d'analyse des particules chimiques dans l'eau (spectrométrie, chromatographie, colorimétrie,...) sont coûteuses, volumineuses et souvent difficiles à mettre en œuvre. Aussi, le marché fait l'appel au développement d'analyseurs de l'eau portatifs à base de capteurs électrochimiques miniaturisés, performants et à faible coût. Ces capteurs doivent posséder une bonne sensibilité, une bonne sélectivité, une bonne stabilité dans le temps et de plus ils doivent être facile à utiliser. Enfin, on s'oriente vers l'emploi des systèmes multi-capteurs qui donnent rapidement une information fiable concernant le milieu analysé.

Les électrodes modifiées peuvent être utilisées pour l'analyse des traces de métaux, en exploitant les propriétés de reconnaissance spécifique et de préconcentration du modifiant chimique en vue d'une accumulation sur la surface de l'électrode avant sa détection par électrochimie. La sélectivité de la méthode est déterminée par la réactivité du modifiant vis-à-

vis de l'analyte cible, alors que la sensibilité est gouvernée par les processus de transfert de matière (contrôle cinétique) et peut être augmentée via l'utilisation de matériaux poreux.

La détermination du paracétamol et du glucose par voie électrochimique a constitué l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. Le paracétamol est largement utilisé à cause de ses propriétés analgésiques et antipyrétiques.

A l'heure actuelle, la détermination du paracétamol et du glucose est d'une importance capitale dans l'industrie pharmaceutique vue le rôle que jouent ces produits dans le système biologique.

Pour lutter contre les dommages oxydants, l'organisme est équipé de plusieurs systèmes de réparation (enzymes réparatrices de l'ADN) ou d'élimination de molécules endommagées par les espèces réactives de l'oxygène (ROS). Les systèmes dits de prévention empêchent la formation de radicaux libres, notamment par la chélation des métaux de transition. Des protéines telles que l'albumine, la céruloplasmine ou la ferritine ainsi que les hormones (œstrogène ou mélatonine) participent également, de façon indirecte, à la lutte contre le stress oxydant. Enfin, une grande variété de molécules, désignées sous le terme antioxydants, assurent une protection des sites biologiques des plus efficaces, du fait d'une élimination directe des molécules pro-oxydantes.

Historiquement le terme antioxydant était utilisé pour désigner les substances chimiques qui empêchent les réactions avec l'oxygène. Au début du XX^{ème} siècle, les propriétés des antioxydants ont été largement étudiées pour leur utilisation dans les procédés industriels afin de réduire par exemple la corrosion des métaux, le durcissement du caoutchouc ou encore la polymérisation des carburants dans les moteurs à explosion. En biologie, les premières recherches sur les antioxydants concernent la limitation de l'oxydation des acides gras insaturés, cause du rancissement. L'activité antioxydante est facilement mesurée en enfermant hermétiquement des corps gras dans des récipients avec de l'oxygène, puis en vérifiant le taux d'absorption de ce dernier. Cependant, ce n'est qu'avec l'identification des vitamines A, C et E qu'est apparue l'importance des antioxydants dans la biochimie des organismes vivants. Les recherches sur l'action de la vitamine E dans la limitation de l'oxydation des lipides, ont démontré son rôle dans l'élimination des molécules contenant un atome d'oxygène actif avant que ces dernières n'attaquent les cellules. De ce constat l'évaluation du pouvoir antioxydant de nos aliments constitue une préoccupation majeure. Différentes méthodes ont été utilisées par des chercheurs pour évaluer le pouvoir antioxydant dans certains aliments mais plusieurs questions demeurent : ces méthodes sont-elles sensibles ? Sont-elles faciles à mettre en œuvre ? Sont-elles de faibles coûts ? C'est pourquoi ces dernières années, les thématiques de recherches effectuées dans notre laboratoire sont plus axées sur le développement des

électrodes solides à faibles coût avec une grande activité, à faible toxicité, une préparation simple, une forte sensibilité, une excellente résolution entre les pics, une large gamme de potentiel cathodique et l'insensibilité à l'oxygène dissous.

La préoccupation actuelle est aussi de développer des nouvelles électrodes appelées «environmentally friendly electrode» afin de contribuer à la préservation de l'environnement, telle que :

- **Les matériaux à base de phosphate naturel et Argiles**, ces matériaux peuvent être très promoteurs pour le piégeage de polluants minéraux et/ou organiques contenus dans les effluents industriels et aussi pour l'évaluation du pouvoir antioxydant de certains aliments.
- **Les électrodes à pâtes de carbone modifiées par les métaux tels que le Cuivre, le Manganèse** pour la détection du paracétamol et le glucose.

Le plomb et le cadmium sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger à proprement parler. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants.

Des études ont aussi montré que le plomb affecte le système nerveux humain, les vaisseaux sanguins et le foie et causerait également le cancer. Il produit également des effets néfastes sur le développement physique et mental des bébés et des enfants et ce, même à des taux d'exposition très bas.

D'autres métaux présents dans les sols peuvent également causer des problèmes. Le mercure et ses dérivés constituent des toxines qui sont très dangereuses pour la plupart des organismes vivants, alors que le cuivre peut causer des dommages à l'estomac, aux intestins, au foie et aux reins et conduire à l'anémie. Enfin, le cadmium peut aussi provoquer des dommages importants aux reins.

Les jus de citron et de pastèque contiennent des composés à pouvoir antioxydants. Étant donné la fréquence de leur consommation, ils peuvent contribuer de façon importante à la capacité antioxydante du régime alimentaire d'où l'intérêt porté à ces aliments afin de proposer une méthode d'évaluation de leur pouvoir antioxydant.

La présentation de cette étude est structurée en cinq chapitres:

Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur les différents aspects de la pollution et les caractéristiques physicochimiques des métaux lourds ainsi que celles du paracétamol et de certaines molécules antioxydantes. Nous rappellerons aussi les différents modes de modifications des électrodes solides et à pâte de carbone.

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

Dans le troisième chapitre, nous analyserons les traces du plomb, du cadmium et du cuivre en solution aqueuse à l'aide de l'électrode d'acier modifiée conjointement par la pâte de carbone et le phosphate naturel, l'électrode du cuivre modifiée par l'argile. Cette détection est basée sur l'accumulation à circuit ouvert de ces métaux lourds sur la surface de ces modificateurs. Cette étude sera enchaînée par une application sur l'analyse de traces des métaux lourds dans les eaux de robinets de la région de Tadla-Azilal, et sur des aliments telles que le jus d'orange. Nous réserverons le quatrième chapitre pour l'utilisation de l'électrode à pâte de carbone modifiée par le Cuivre pour la détection du paracétamol et du glucose ainsi que pour l'évaluation du pouvoir antioxydants des denrées alimentaires (pastèque et citron).

Au cinquième chapitre, nous étudierons la réactivité des électrodes à pâte de carbone modifiées par les molécules organiques pour la détection des métaux lourds (Plomb, Cadmium et le Cuivre) à l'état de traces.

Chapitre I :

Revue de la littérature

Introduction

L'eau est un élément vital dont l'importance au niveau planétaire est sans cesse rappelée. Si la molécule est assurée de subsister à profusion sauf en milieux arides, sa qualité, nécessaire à une utilisation saine par la nature et l'humanité, est en grand péril. Parmi les nombreux dangers qui concernent l'eau, la pollution par les activités industrielles et agricoles constitue un sujet de préoccupation majeure de nos sociétés développées [1].

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

Ces activités humaines conduisent ainsi à la pollution de l'eau par une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles. Elles perturbent ainsi les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques et compromettent les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu aquatique [2].

I. La pollution de l'eau

I.1. Classification

La pollution est définie par le Nouveau Petit Robert comme étant la « dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant », qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'énergie.

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux de vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures [3].

I.1.1. La pollution naturelle

Les eaux souterraines contiennent quelques impuretés, même si elles ne sont pas directement affectées par les activités humaines. Les types et les concentrations d'impuretés naturelles

dépendent de la nature du matériel géologique par lequel les eaux souterraines se déplacent, et de la qualité de l'eau de recharge. Les eaux souterraines se déplaçant à travers les roches et les sols sédimentaires, peuvent absorber un éventail de composés tels que le magnésium, le calcium, et les chlorures. Certaines couches aquifères ont des concentrations naturelles élevées en constituants dissous tels que l'arsenic, le bore, et le sélénium. L'effet de ces sources normales de contamination sur la qualité d'eaux souterraines dépend du type du contaminant et de ses concentrations [4].

I.1.2. La pollution domestique

Elle provient des utilisations quotidiennes de l'eau à la maison : eaux des toilettes, eaux savonneuses rejetées avec les lessives, les bains ou la vaisselle, les produits versés dans les éviers. A cela il faut ajouter les eaux usées rejetées (effluents) par les installations collectives, telles que les hôpitaux, les écoles, les commerces, les hôtels et restaurant etc.

I.1.3. La pollution industrielle

Les industries de fabrication et de secteur tertiaire ont des demandes élevées en eau pour les procédés de refroidissement, de traitement ou de nettoyage. La pollution des eaux souterraines se produit quand l'eau utilisée est retournée au cycle hydrologique.

L'activité économique moderne exige le transport et le stockage de la matière employée dans la fabrication, le traitement, et la construction. De cette manière, une partie de ce matériel peut être perdue par débordement, par fuite, ou par mauvaise manipulation. L'élimination des pertes, associée aux activités ci-dessus, est une autre source de contamination des eaux souterraines. Les pratiques en matière de disposition d'eau usagée de certains types d'entreprises, telles que des stations-service d'automobiles, fabricants de composants électriques ou de machines, processeurs de photos, sont particulièrement concernées parce que les déchets qu'ils génèrent sont susceptibles de contenir des produits chimiques toxiques. D'autre part, les souterrains et les réservoirs de stockage contenant des produits pétroliers, des acides, des dissolvants ou des produits chimiques peuvent avoir des fuites dues à la corrosion, à des défauts, à des problèmes dans les installations [3].

I.1.4. La pollution agricole

Les pesticides, les engrais et les déchets animaliers sont des sources agricoles de contamination des eaux souterraines. Les sources agricoles de contamination sont nombreuses et variées: débordement des engrais et des pesticides pendant la manipulation, écoulement du chargement et lavage des pulvérisateurs de pesticide ou de tout autre équipement d'application, utilisation de produit chimique. Une région agricole qui manque de drainage est considérée par beaucoup de fermiers comme étant terre perdue du point de vue du revenu. Ainsi, ils peuvent installer des tuiles de drain ou des puits de drainage pour rendre la terre plus

productive. Les puits de drainage servent alors de conduit direct aux eaux souterraines pour les déchets agricoles.

Le stockage de produits chimiques agricoles près de conduits d'eaux souterraines, telles que les puits, les trous d'évier, est susceptible de s'accumuler et de provoquer une contamination. La contamination peut également se produire quand des produits chimiques sont stockés dans des secteurs découverts, non protégés du vent et de la pluie [4].

De très nombreuses molécules sont donc susceptibles de polluer les écosystèmes aquatiques. Toutefois, nous nous intéressons dans cette étude à la pollution par les métaux lourds.

II. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

II.1. Origine et toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds présentent un risque de toxicité via leur accumulation dans le sol, dans les eaux, et par la suite, dans la chaîne alimentaire. Ils peuvent pénétrer dans l'organisme par ingestion mais également par inhalation. C'est pourquoi leurs émissions atmosphériques font notamment l'objet d'un suivi. Ce sont (plomb, mercure, cadmium...) des éléments métalliques de masse volumique élevée (supérieure à 5 g/Cm^3) [5] présents naturellement mais en quantités très faible dans les sols, l'eau et l'air. Par extension, d'autres éléments toxiques sont rattachés à cette catégorie comme le zinc ou l'arsenic. Certains parlent maintenant d'éléments-traces métalliques, ou ETM plus conformes à leurs caractéristiques.

Les ETM sous forme d'émissions atmosphériques sont souvent liés aux particules ou poussières (majoritairement associés aux particules fines), à l'exception du mercure, qui est principalement gazeux [6]. Les neuf métaux lourds qui font l'objet d'un inventaire officiel en Wallonie sont l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure(Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se) et le zinc (Zn) ...Ceux-ci sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ils sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger à proprement parler. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants.

II.2. Les rejets des métaux lourds dans l'eau

Les éléments traces, présents sous une forme particulière dans les sols, apparaissent sous l'effet de l'érosion. Le ruissellement sur les surfaces imperméables ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Outre que les phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur

diffusion dans l'environnement. De fait de leurs propriétés physicochimiques intéressantes (thermiques, électriques, mécaniques, catalytiques, etc...) les métaux lourds sont très largement utilisés. L'industrie métallurgique et minière est la principale source d'émission humaine, le plomb étant présent dans les déchets d'exploitation. On peut citer également la présence de plomb dans les batteries automobiles. Les rejets atmosphériques sont responsables de la quasi-totalité des métaux, mercure, cadmium, arsenic, chrome, plomb.

II.3. Effet sur la santé humaine

Le plomb peut se retrouver dans l'eau et les sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau et lors de l'usure des peintures au plomb. Ainsi les soudures au plomb utilisées dans la fabrication des boîtes de conserve peuvent également contaminer les aliments [7]. Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme. C'est un élément toxique par inhalation et ingestion: saturnisme, toxique pour les organismes vivants (plantes etc.), perturbe la photosynthèse et d'autres mécanismes du métabolisme. Il a des effets toxiques sur le système nerveux central et périphérique. Les enfants exposés de manière prolongée à de faibles doses de plomb peuvent développer le saturnisme (maladie caractérisée par divers troubles : croissance, développement du système nerveux central, développement intellectuel et comportement). Chez les adultes, à fortes doses, celui-ci peut induire des troubles de la reproduction, des insuffisances rénales, et des encéphalopathies.

Le cadmium est connu depuis les années du 2^{ème} siècle. Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques) [8], le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec des aliments. Chez l'homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension.

Une exposition de courte durée à des fortes concentrations de poussières ou de fumées, de composés de cadmium est irritante pour les cellules des systèmes respiratoires et gastro-intestinaux [9]. Une exposition de courte durée à des concentrations de cadmium supérieures aux concentrations maximales recommandées peut causer des nausées, des vomissements, de la diarrhée, des crampes musculaires, de la salivation, des troubles sensoriels, des lésions hépatiques, des convulsions, un état de choc et de l'insuffisance rénale. Lors d'une exposition prolongée à des concentrations supérieures aux limites recommandées, le cadmium peut entraîner de l'emphysème, des dommages aux reins et au foie et le ramollissement des os.

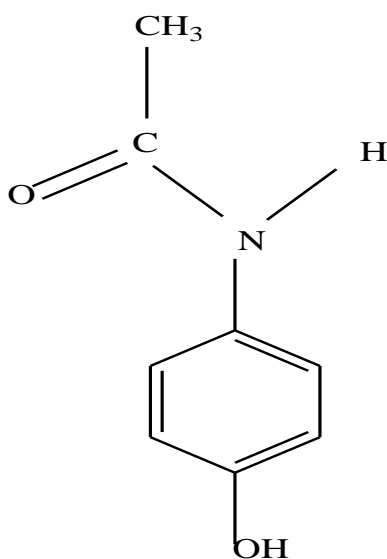
Pour son équilibre est souvent obligé de prendre des médicaments dont chacun à un rôle spécifique d'où porté aujourd'hui au Paracétamol.

III.GENERALITES SUR LE PARACETAMOL

III.1.Introduction

Le Paracétamol ou l'acétaminophène est un analgésique très largement utilisé, et antipyrétique. Il s'agit d'une drogue relativement sûre si la toxicité a été observée avec des doses très élevées. Pur, le paracétamol est un solide cristallin blanc qui fond à 169°C. Il est peu soluble dans l'eau froide à l'eau chaude, mais cette solubilité est d'environ 5g/100mL. Il est très soluble dans l'éthanol (14g/100mL).

L'acétaminophène, la N-acétyl-p-aminophénol, le paracétamol est un composé ayant des propriétés analgésiques, qui est régulièrement utilisé pour soulager les maux de tête, maux de dos, l'arthrite et la douleur postopératoire. Le composé est efficace pour réduire la fièvre associée à des infections bactériennes et virales [10]. La disponibilité immédiate de l'acétaminophène a abouti à l'utilisation accrue du composé dans les tentatives de suicide [11]. Par conséquent, il est indispensable de développer un système fiable et technique sensible pour la détermination de l'acétaminophène dans une variété de matrices.



Le Paracétamol

III.2.Synthèse de la molécule de Paracétamol

Le paracétamol est un amide aromatique acylé qui était utilisé pour la première fois dans la médecine par Joseph Von Mering en 1893, a été utilisé comme analgésique pour la maison des médicaments pour plus de 50 ans, et est accepté comme un médicament efficace pour le soulagement de la douleur et la fièvre chez les adultes et les enfants [12].

En outre, le para-aminophénol, produit de dégradation hydrolytique de paracétamol, et peut être présent dans des préparations pharmaceutiques comme intermédiaire de synthèse ou

comme un produit de dégradation du paracétamol qui peut causer de graves effets de néphrotoxicité et tétrageniques [13,14].

La préparation de l'acétaminophène (paracétamol) comprend le traitement d'une amine avec un anhydride d'acide pour former un amide. Dans ce cas, le para-aminophénol, l'amine est traitée avec l'anhydride acétique pour former l'acétaminophène.

Dans le laboratoire, le paracétamol est facilement préparé par le phénol nitré avec le nitrate de sodium, en séparant le para-nitrophenol désiré du dérivé ortho-et en réduisant le groupe nitro avec le borohydride de sodium. La résultante para-aminophenol est alors acétylée avec l'anhydride acétique. Dans cette réaction, le phénol est activé fortement, ainsi la réaction exige des conditions seulement légères (cf. la nitration de benzène). Le processus industriel est analogue, mais l'hydrogénation est utilisée au lieu de la réduction du borohydride de sodium.

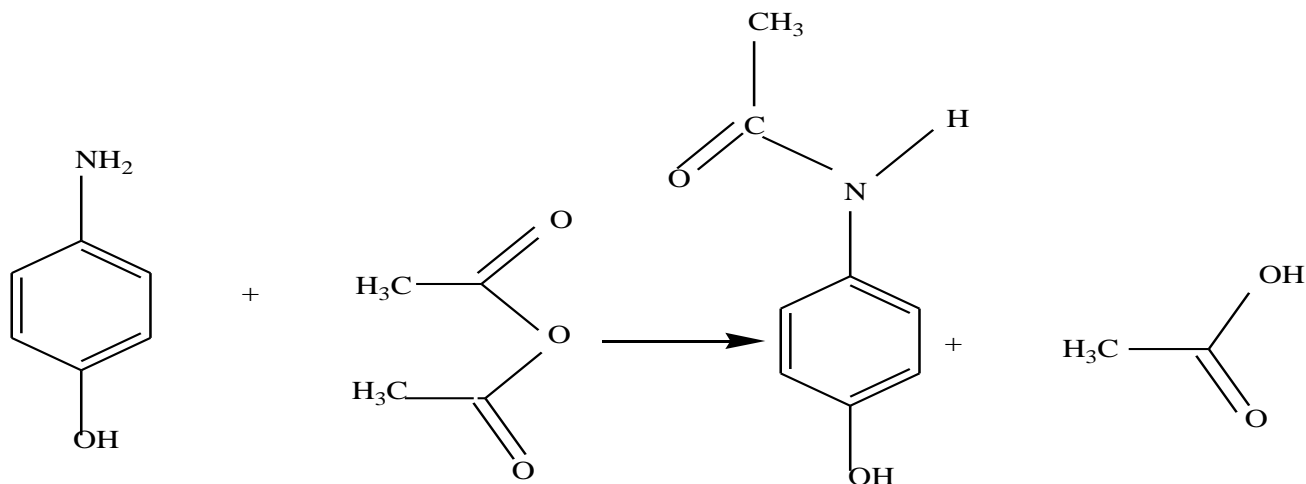
Une synthèse plus simple par Hoechst-Celanese implique l'acylation directe de phénol avec l'anhydride acétique catalysé par le fluorure d'hydrogène (HF), conversion de la cétone à un cétoxime avec l'hydroxylamine, suivie par le réarrangement de Beckmann catalysé par l'acide pour donner l'amide.

L'acétaminophène solide brut contient des impuretés sombres effectuées le long de la para-aminophénol de départ. Ces impuretés, qui sont des colorants de structure inconnue, sont formées à partir de l'oxydation du phénol de départ. Alors que la quantité de l'impureté des colorants est petite, elle est suffisamment intense pour donner de la couleur à l'acétaminophène brut. La plupart des impuretés de couleur est détruit en chauffant le produit brut avec du dithionite de sodium (Hydrosulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Le dithionite réduit les doubles liaisons dans le colorant pour produire des substances incolores. L'acétaminophène est alors recueilli à l'aide d'un entonnoir.

Il est en outre purifié par une technique de cristallisation en utilisant un micro-Tube de Craig

Attention:

- L'anhydride acétique peut causer une irritation des tissus, en particulier dans la partie nasale. Éviter de respirer les vapeurs et éviter tout contact avec la peau et les yeux. Le para-aminophénol est un irritant pour la peau et est toxique.
- Les solutions aqueuses obtenues à partir des opérations de filtration peuvent être diluées avec de l'eau. L'équation de synthèse est illustrée ci-dessous :



III.3.Effets du Paracétamol sur les êtres vivants

L'acétaminophène (paracétamol) est un analgésique contre la fièvre, médicament similaire en vigueur à l'aspirine. Il s'agit d'un ingrédient actif dans de nombreux médicaments en vente libre, y compris le Tylenol et le Midol. Introduit dans les années 1900, l'acétaminophène est un goudron de houille dérivé qui agit en interférant avec la synthèse des prostaglandines et autres substances nécessaires à la transmission des influx douloureux.

Bien que son action soit similaire à celle de l'aspirine, il manque de l'aspirine anti-inflammatoire et des effets anticoagulants, est moins irritant pour l'estomac, et peut être utilisé par des personnes qui sont allergiques à l'aspirine. Une utilisation intensive, cependant, a été liée à une augmentation de l'incidence de l'insuffisance hépatique, en particulier chez les gros buveurs de boissons alcoolisées et de ceux qui ne mangent pas assez, et le surdosage, surtout chez les enfants, peut être fatale.

Dans le cas d'une ingestion supposée pour les chats ou d'une surdose pour les chiens, il est important de consulter un vétérinaire immédiatement pour une désintoxication [15].

Le paracétamol est une substance extrêmement toxique pour les chats qui ne doivent en absorber dans aucun cas. Les chats ne possédant pas l'enzyme glucuronyl transférase, de petites quantités peuvent leur être fatales. La toxicité apparaît pour des doses journalières aussi faibles que 10 mg/kg [16]. Les symptômes initiaux sont le vomissement, la salivation et la décoloration de la langue et des gencives. Au bout de deux jours, les dommages corporels sont évidents et apparaît une jaunisse. Contrairement à ce qui se passe chez l'homme, ce ne sont pas les dommages hépatiques qui causent la mort mais c'est la production de méthémoglobine et le corps de Heinz dans les globules rouges qui empêche le transport de l'oxygène dans le sang, provoquant une mort par asphyxie. Des traitements efficaces sont possibles pour les faibles doses mais ils doivent être administrés très rapidement.

Pour les chiens, le paracétamol est un antalgique utile avec un bon résultat en matière d'efficacité, qui cause moins d'ulcères gastriques que les anti-inflammatoires non stéroïdiens. Mais il ne doit être administré que sur les conseils d'un vétérinaire. En effet, le surdosage, potentiellement mortel, est rapidement atteint même avec des faibles doses. L'hépatotoxicité peut survenir à partir de 100 mg/kg et une méthémoglobinémie à partir de 200 mg/kg [16].

Le paracétamol est létal pour certains serpents et son utilisation dans le but de contrôler la prolifération du serpent brun arboricole (*Boiga irregularis*) dans l'île de Guam à l'aide de fausses souris imprégnées a été validée lors d'une étude [17].

III.4. Effets néfastes du Paracétamol sur l'environnement

La source principale de médicaments dans l'environnement est le résultat de l'utilisation par le patient et du traitement des rejets domestiques et hospitaliers dans les stations d'épuration. L'eau de surface est sans doute le milieu environnemental le plus concerné et aussi le plus étudié, avec des niveaux de concentration qui peuvent aller du ng/L jusqu'à quelques µg/L, mais la présence de médicaments a également été déterminée dans les eaux souterraines, ainsi que dans des eaux de boisson [18].

Les sols peuvent être contaminés par les déjections des animaux traités par des médicaments vétérinaires directement dans les prairies mais aussi par l'épandage sur les champs des boues des stations d'épuration ou des fumiers et purins produits dans les étables. Les résidus médicamenteux pourraient ainsi entrer dans la chaîne alimentaire.

Malgré les faibles concentrations observées, le rejet en continu de médicaments dans le milieu aquatique et le caractère diffus de cette émission confèrent à ces molécules un caractère de pseudo-persistant. Les préoccupations majeures concernent donc actuellement les éventuels impacts sur les écosystèmes et sur la santé humaine. Le débat sur ce sujet reste par contre encore assez controversé.

Les produits pharmaceutiques sont présents dans l'environnement en mélange avec d'autres contaminants chimiques. L'état des connaissances actuelles ne nous permet pas encore d'estimer le risque cumulé du « cocktail » de contaminants chimiques.

D'après une étude [19], le paracétamol pourrait se transformer en produit toxique, lorsque les usines de traitement des eaux usées utilisent le procédé de javellisation. Le paracétamol se transformerait, sous l'action de l'ion hypochlorite ClO^- , en N-acétyl-p-benzoquinone imine et en 1,4-benzoquinone. La première molécule est toxique pour le foie tandis que la seconde est suspectée d'être génotoxique et mutagène. Des études supplémentaires doivent être effectuées pour savoir quelle est la concentration de ces substances à la sortie des eaux usées et pour connaître la persistance de ces produits dans l'environnement.

IV.GENERALITES SUR LES ANTIOXYDANTS

IV.1.Définition

Le terme d'antioxydants est utilisé pour caractériser un ensemble de substances ou composés, de nature diverse, dont la caractéristique commune est d'être capable de s'opposer ou de contrôler l'accumulation au niveau cellulaire de radicaux libres. Cette propriété leur permet d'agir directement ou indirectement en tant que moyen de défense contre les dérivés actifs de l'oxygène [20]. Ils s'opposent aux mécanismes d'oxydation de certaines molécules.

L'action antioxydative est l'une des fonctions physiologiques la plus importante des aliments, est censée protéger les organismes vivants contre les dommages oxydatifs, aboutissant à la prévention de diverses maladies telles que le cancer, les maladies cardiovasculaires et le diabète [21-22]. L'importance de la protection des systèmes de défense dans les cellules vivantes, contre les dommages causés par les espèces réactives de l'oxygène, est bien connue. Les radicaux libres et d'autres oxydants sont d'une grande importance dans le mécanisme d'action de nombreuses toxines [23].

Certains micronutriments ont une activité antioxydante et sont donc susceptibles d'intervenir dans les mécanismes de protection contre la production de métabolites de l'oxygène actif : c'est le cas de certaines vitamines (vitamines E, C et bêta-carotène) et de certains oligoéléments (zinc, sélénium).

IV.2.Mécanismes d'action des radicaux libres

Les mécanismes d'oxydations des composés insaturés biologiques (acides gras, caroténoïdes, polyphénols...) sont souvent des réactions radicalaires avec l'oxygène moléculaire [24-26] et présentent trois phases principales.

- La phase d'initiation où se forme un premier radical libre. L'arrachement du proton est facilité tant par la chaleur (agitation moléculaire) que les rayonnements ou les catalyseurs (métaux tels que Cu, Fe, Co, Mn, Ni...).
- La phase de propagation où l'oxygène fixé donne un radical peroxy qui réagit avec une autre molécule et conduit à un néo radical libre et un hydroperoxyde.

Les hydroperoxydes instables se scindent en composés plus courts [24].

- La phase de terminaison, où se recombinent différents radicaux formés.

Globalement, ce processus conduit à des hydrocarbures, des aldéhydes, des cétones, des acides, des esters, des peracides, des peroxydes, mais aussi à des produits de polymérisation. Sous son effet, l'aliment accuse une perte de qualité nutritionnelle ou organoleptique (rancissement, changement de couleur...). Pour limiter l'oxydation, l'industrie agroalimentaire peut baisser le taux d'oxygène (immersion, vide, atmosphère sous azote), ralentir les réactions

par réfrigération ou congélation, détruire les enzymes d'oxydation (polyphénol oxydases) par blanchiment, et user d'antioxydants inhibant l'oxydation induite par l'oxygène moléculaire.

En limitant les risques de radicaux libres, la présence d'antioxydants, combinée à d'autres techniques, est indispensable à la stabilité des produits. Si l'oxydation résulte uniquement d'une réaction avec l'oxygène, l'antioxydant est alors un antioxygène.

L'organisme a un besoin impératif d'oxygène pour le fonctionnement de ses organes. Mais une très faible partie de l'oxygène que nous respirons aboutit, au niveau cellulaire, à la production de radicaux libres oxygénés. En permanence au niveau de chaque mitochondrie, quelques pour cent de l'oxygène moléculaire O_2 « échappent » à la réduction en eau et forment des radicaux libres oxygénés hautement réactifs, les anions superoxydes O_2^{2-} , une production explosive et massive de cet anion intervient par ailleurs lors de l'activation de certaines cellules phagocytaires (polynucléaires neutrophiles ou éosinophiles, monocytes du sang, macrophages, ...).

Dans tous les cas où il est produit, l'anion superoxyde est en grande partie converti en eau oxygénée (H_2O_2) par une enzyme, la superoxyde dismutase (SOD). En outre, pour les cellules phagocytaires, intervient une autre enzyme, la myéloperoxydase qui permet à l'eau oxygénée (H_2O_2) d'oxyder les ions chlorures (Cl^-) en hypochlorite (ClO^-). Ces molécules jouent un rôle essentiel dans la destruction des bactéries et la défense de l'organisme. C'est là, une des conséquences bénéfiques de la production des anions superoxydes. En dehors de ce cas particulier, l'anion superoxyde est néfaste pour les cellules.

Il en est de même pour d'autres espèces oxygénées réactives parmi lesquelles l'oxygène singulet (1O_2) produit par activation photochimique de l' O_2 (au niveau de la peau ou de la rétine), ou le radical hydroxyle $OH\cdot$ produit par la radiolyse de l'eau ou par réaction de l' O_2^{2-} , sur H_2O_2 . Ces espèces radicalaires sont très réactives (surtout $OH\cdot$).

Les effets négatifs de tous ces radicaux libres sont liés au fait qu'ils contiennent des atomes avec un (ou plusieurs) électrons libres non appariés (des électrons dits « célibataires »). Par ce fait, ils sont particulièrement instables et ont tendance à chercher à stabiliser en s'appariant avec un électron appartenant à une autre molécule. Ceci a donc comme conséquence de déstabiliser une molécule voisine, et d'entraîner une réaction en chaîne aboutissant à des destructions au niveau cellulaire.

La production de radicaux libres est responsable d'attaques au niveau de structures cibles essentielles comme l'ADN et les membranes cellulaires. Elle peut aboutir à des destructions de l'architecture membranaire. Ces atteintes cellulaires sont aujourd'hui impliquées dans le développement de la cancérogenèse. De la même façon, l'oxydation de certaines lipoprotéines (les LDL) est aujourd'hui considérée comme une étape importante de l'athérogenèse.

Ainsi l'accumulation de radicaux libres au niveau cellulaire est aujourd'hui considérée comme un facteur explicatif majeur du développement des pathologies cancéreuses et des cardiopathies ischémiques [27].

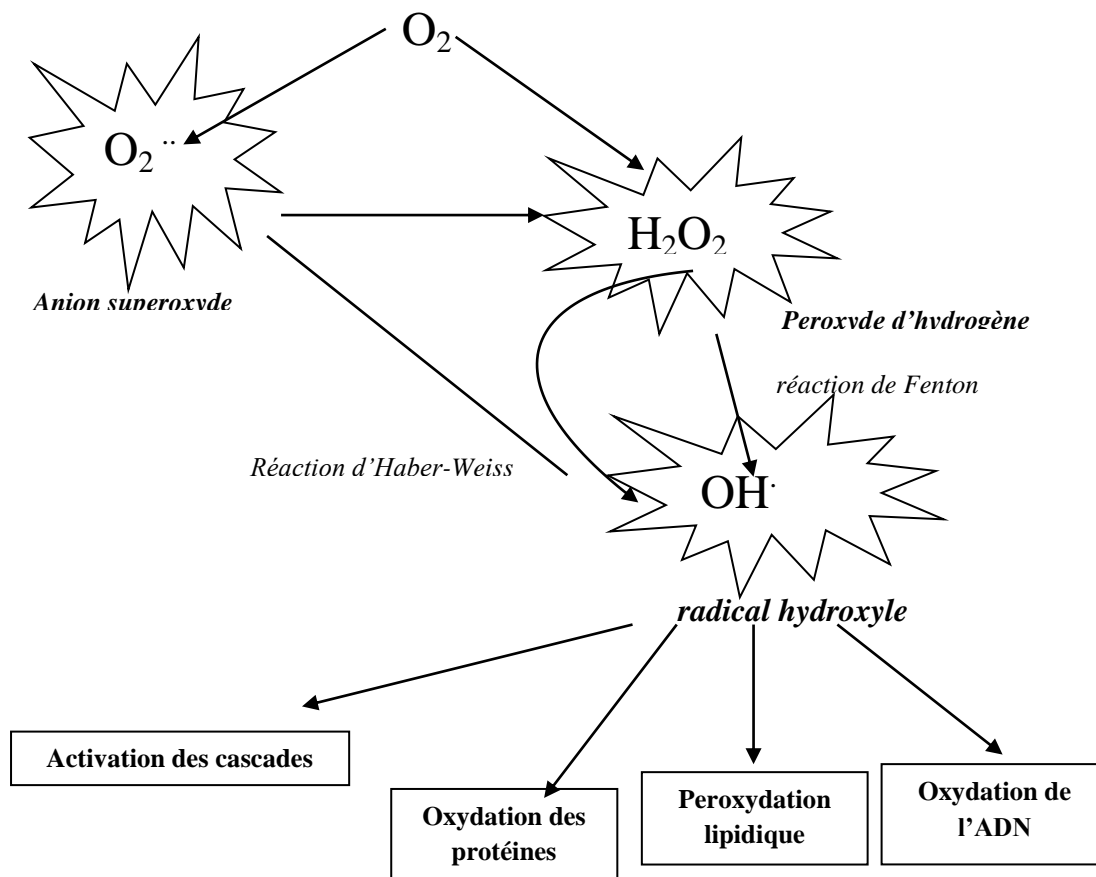


Figure 1 : Différentes formes de ERO [28]

IV.3. Rôle et principaux types d'antioxydants alimentaires

L'antioxydant alimentaire idéal, et facilement incorporable et efficace à faible dose, est non toxique, n'entraîne ni coloration, ni odeur, ni saveur indésirable. Résistant aux processus technologiques, il est stable dans le produit fini. Les molécules à bas potentiel standard ($E^\circ_{ox/red}$) apte à ralentir, retarder ou prévenir les processus d'oxydation [29] sont en fait des agents de prévention ou de terminaison capables d'éviter ou de piéger les radicaux libres. L'action préventive bloque l'initiation en complexant les catalyseurs, en réagissant avec l'oxygène ou en déviant de l'aliment des effets de lumière ou des rayonnements.

En tant qu'agents de terminaison (piégeage de radicaux), les antioxydants transforment les radicaux en composés plus stables et bloquent la phase de propagation. Un tel effet résulte d'une structure de donneurs de H^{\bullet} souvent aromatique, cas des dérivés du phénol

(tocophérols, polyphénols, flavonoïdes...). De nombreux polyphénols d'origine végétale : vitamine E (d-tocophérol), flavonoïdes et flavones, caroténoïdes et vitamine C (acide L-ascorbique) sont des antioxydants naturels disponibles [30]. Certains d'entre eux (β -carotène, lycopène...) sont utilisés comme colorants.

D'autres composés phénoliques de synthèse comme le BHT (3,5-ditertiobutyl-4-hydroxytoluène), le BHA (3-tertiobutyl-4-hydroxyanisole), le TBHQ (tertiobutylhydroxyquinone) et le PG (gallate de propyle), sont autorisés dans certains aliments.

IV.3.1. Les antioxydants endogènes :

La production physiologique d'espèces réactives de l'oxygène (ERO), est régulée par des systèmes de défense des composés d'enzymes (SOD, CAT, hème oxygénase, peroxyrédoxine...), de molécules antioxydantes de petite taille (glutathion, acide urique, bilirubine, ubiquinone, ...) et de protéines (transferrine, ferritine, ...).

Enfin, un système secondaire de défense composé de phospholipases, d'ADN endonucléases, de ligases et de macroxyprotéinases qui empêchent l'accumulation dans la cellule de lipides, d'ADN et de protéines oxydés et participe à l'élimination de leurs fragments toxiques [31].

IV.3 .2. Les antioxydants exogènes :

Toutes ces défenses peuvent être renforcées par des apports exogènes en :

a) Les médicaments

Ils constituent une source importante d'antioxydants. Actuellement, les classes thérapeutiques comme les anti-inflammatoires non stéroïdiens, les antihyperlipoprotéïnémiques, les bêtabloquants et autres antihypertenseurs ont été évalués pour leurs propriétés anti-oxydantes.

b) Les antioxydants naturels

• Acide ascorbique : Vitamine C

La Vitamine C contient une forme énediol qui produit la forme dicétonique par transferts successifs de ses deux atomes d'hydrogène.

La forme énediol est régénérée par l'intervention d'enzyme superoxyde dismutase en présence d'une catalase. On retrouve la vitamine C dans les légumes, les choux, le poivron, le persil, les agrumes et la kiwi. Elle joue un rôle important dans la régénération de la vitamine E.

• La vitamine E

Elle semble devoir fixer le radical hydroxyle avec formation d'une molécule d'ouverture de cycle. On la retrouve dans les huiles végétales (arachides, soja, chardon, tournesol, olive pressé à froid), les amandes, les graines, le lait, les œufs, les légumes à feuilles vertes.

- **Le β carotène**

Parmi les photo-protecteurs actifs, le β carotène apparaît comme un piègeur efficace. Sa constitution polyénique lui confère une capacité de piégeage de l'oxygène par formation d'un dioxétane (addition d'une oléfine et d'une molécule d'oxygène) ou par production d'hydro peroxydes (insertion d'oxygène dans toutes liaisons C-H conjuguées d'une double liaison) susceptibles d'être réduits à leur tour.

Il est présent dans les légumes verts, la salade, les carottes, l'abricot, le melon, les épinards, la papaye.

- **Le sélénium**

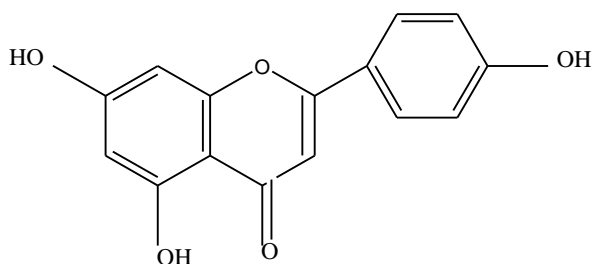
Les effets bénéfiques de cet oligo-élément sur l'organisme ne sont connus que depuis un quart de siècle. Il neutralise les métaux toxiques (plomb, mercure). Il aurait aussi une action préventive sur certains cancers.

- **Les flavonoïdes**

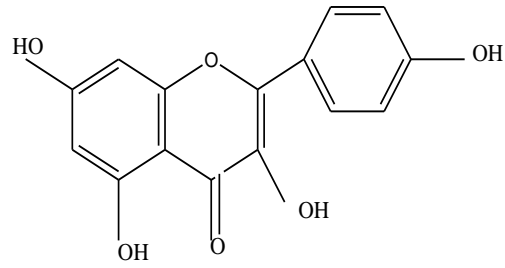
Les flavonoïdes sont des composés non-nutritifs [32]. Un montant considérable de recherche a été orienté vers leur activité antioxydante et la propriété de fixation de plusieurs espèces oxydantes, ainsi que leurs propriétés anti-mutagéniques et anticancérigènes. Cependant, le grand intérêt a été donné à leur potentiel dans la prévention de maladies cardiovasculaires [33].

Le thé, les oignons et les pommes sont la principale source d'apport des flavonoïdes (le thé 48% de la prise totale, les oignons 29% et les pommes 7%) [34], par conséquent, les chercheurs concluent que la prise des flavonoïdes est le facteur le plus fortement lié à la diminution du risque de mortalité dû aux maladies cardiovasculaires chez les sujets âgés.

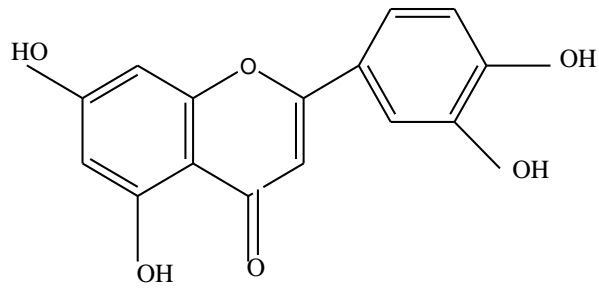
Parmi les flavonoïdes dont les activités sont reconnues, on a les flavonols : la quercétine (Q), le kaempférol (K), la myricétine (M) et les flavones : l'apigénine (A) et la luteoline (L), existent dans 28 légumes et 9 fruits [35]. La quercétine est le majeur flavonoïde diététique (il est représenté par des prises de 16 mg/jour), suivi du kaempférol (4 mg/jour), myricétine (1,4mg/jour), lutéoline (0,92 mg/jour) et enfin l'apigénine (0,69 mg/jour) [34].



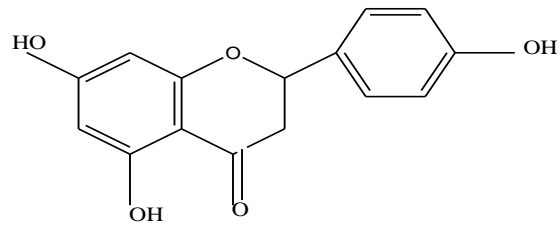
Apigénine



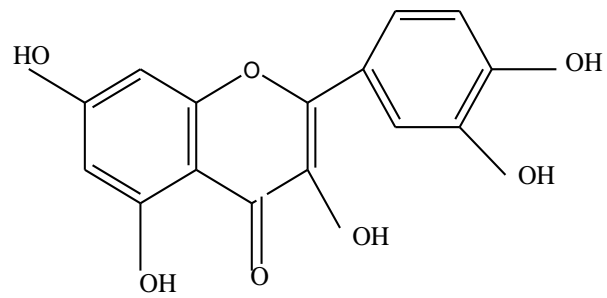
Kaempférol



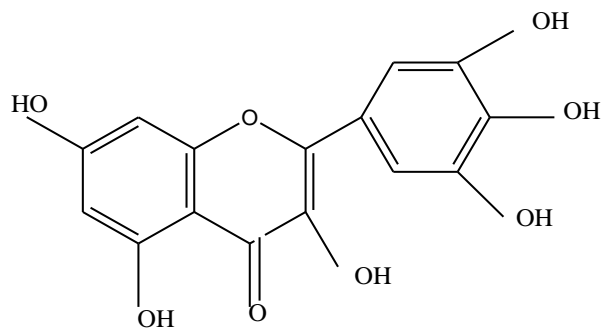
Lutéoline



Naringénine



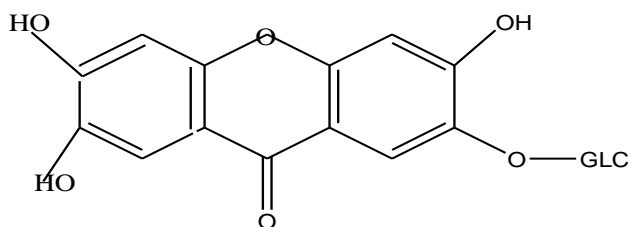
Quercétine



Myricétine

- **les xanthones**

Ils possèdent des propriétés inhibitrices envers la peroxydation des lipides en plus du fait qu'ils captent les radicaux libres contre les anions superoxydes.



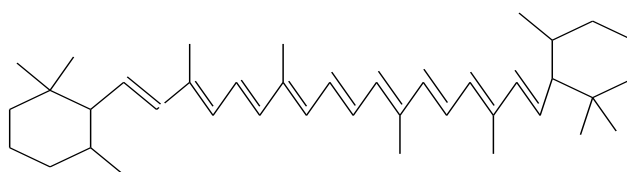
Manguiférine

- **les coumarines**

Ils ont la capacité de capter les radicaux hydroxyles, superoxydes, et peroxydes. Ils préviennent également la peroxydation des lipides membranaires.

- **les caroténoïdes**

Les caroténoïdes réagissent avec l'oxygène singulet, les radicaux peroxydes et alkoxydes en capturant les radicaux libres.



β Carotène

- **les dérivés d'acide phénolique**

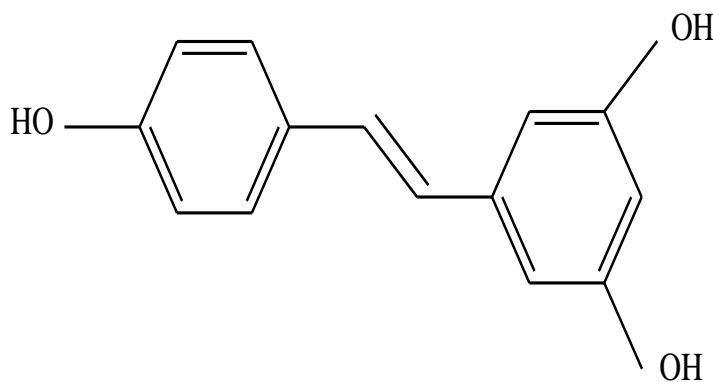
On les retrouve dans de nombreux fruits, légumes, le café, les prunes, les myrtilles, le raisin et les pommes. Les composés possédant les activités antioxydantes et anti radicalaires sont l'acide caféique, l'acide gallique et l'acide chlorogénique.

La plupart de ces composés sont issus de l'acide hydroxycinnamique, de l'acide coumarique, de l'acide caféique, de l'acide férulique et de l'acide chlorogénique.

Il ne faut cependant pas ignorer leur propriété antitumorale car ils ont la capacité de bloquer la nitrosation des amines. Cette nitrosation se fait par réduction du nitrite en oxyde nitrique ou encore par formation des dérivés C-nitroso.

Le verbascoside qui possède une partie catéchole, inhibe l'autooxydation de l'acide linoléique et la peroxydation lipidique microsomale.

Il inhibe aussi la peroxydation lipidique dépendante du fer dans les mitochondries et possède une forte capacité de capter le radical libre DPPH. Comme exemple de dérivés phénoliques possédant une activité antioxydante, le réservératol est le plus cité. Ce stilbène qu'on retrouve dans le raisin, inhibe le développement des lésions pré-néoplasiques de la souris et est connu comme agent chimiopréventif potentiel chez l'être humain.



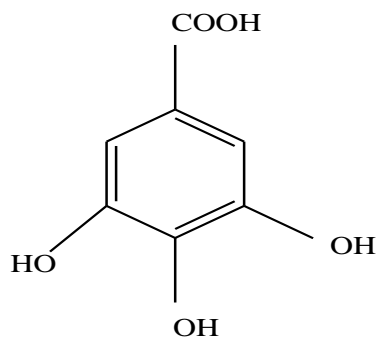
Reservératrol

- **les tanins**

Les tanins inhibent la peroxydation lipidique des mitochondries du foie et des microsomes mais aussi l'oxydation de l'acide ascorbique et du linoléate.

Lors de la peroxydation, les tanins donnent des protons face aux radicaux libres, et des radicaux taniques stables sont formés. Ce qui permet de stopper la réaction en chaîne de l'auto-oxydation lipidique.

Les effets bénéfiques du thé vert ne sont plus à prouver. Le thé par ces polyphénols en particulier le gallate d'épigallocatechine, possède des propriétés antioxydantes et capte les radicaux libres. Les polyphénols du thé vert ont en plus des propriétés antimutagènes ; des propriétés anticancéreuses qui ont été démontrées.

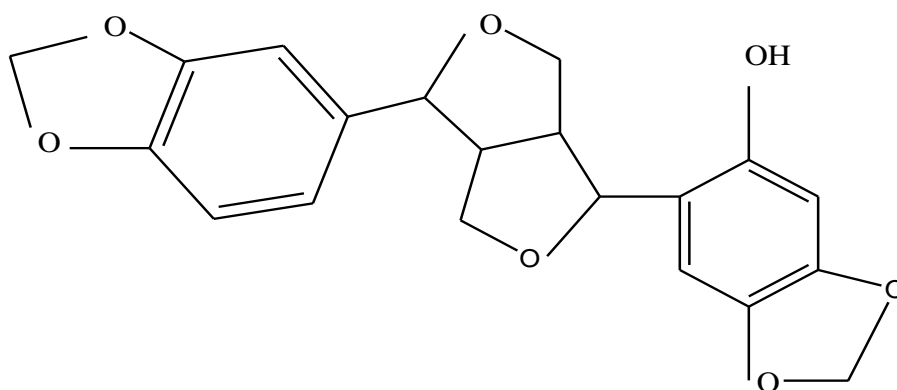


Acide gallique

- **les lignanes**

Les dérivés bifuranyles des lignanes sont étudiés pour leur propriété antioxydante. Ces dérivés sont présents dans les graines de sésame (*Sesamum indicum* DC., Pedaliaceae).

Les lignanes diarylfuranofuraniques tels que le sésaminol sont les substances qui empêchent la détérioration oxydative de l'huile de sésame.



Sésaminol

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

V.1. Généralités sur les électrodes modifiées

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

Un des objectifs essentiels des électrochimistes est le contrôle de la réactivité de l'interface électrode-solution. L'application d'un potentiel permet de faire varier le niveau énergétique de l'interface mais généralement sans contrôle de sélectivité. De façon à imposer et à contrôler les propriétés de l'interface, de nombreux chercheurs de plusieurs disciplines ont modifié la surface d'électrodes par toutes sortes de composés organiques ou organométalliques [36-39]. Depuis l'électropolymérisation du pyrrole par Diaz et ses collaborateurs [40], les électrodes modifiées ont été essayées dans des domaines d'applications divers : photosensibilisation, électrochromisme, anticorrosion [41], batterie et accumulateur de faible poids, et également électrocatalyse [42-43]. Ces recherches permettent l'étude des réactions de transfert de matière aux interfaces solide/solution et le développement de méthodologies électroanalytiques permettant de caractériser et d'exploiter les propriétés des matériaux inorganiques tels que les zéolithes, apatites, 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/liquide faisant intervenir des solutés toxiques (notamment des espèces métalliques) et ceux ayant des vertus thérapeutiques (Paracétamol, glucose et antioxydants). L'accroissement des connaissances dans ce domaine nécessite des efforts de recherche privilégiant à la fois le développement de nouvelles méthodologies permettant l'analyse de ces phénomènes dans des conditions *in situ*, la mise au point de capteurs permettant l'étude de la spéciation et l'analyse de traces, ainsi que l'émergence de nouveaux procédés de dépollution à la surface d'un électro catalyseur et d'évaluation des antioxydants ainsi que du paracétamol et du glucose.

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 (électro catalyse), 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 [44] désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe redox, catalyseur, complexant, adsorbant,...) a été délibérément fixée. Les premiers dans ce domaine ont été Lane et Hubbard [45] qui, en 1973, ont démontré l'influence importante de la modification d'électrodes de platine, par adsorption de dérivés éthyléniques, sur la cinétique de réactions 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 [46-47]. 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 [48-49].

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, elle permet de contrôler la sélectivité, d'augmenter la sensibilité et leur méthode de préparation va influencer la stabilité du système.

Le paracétamol (acétaminophène) est largement utilisé comme analgésique et antipyrétique. Beaucoup de méthodes d'analyses ont été décrites pour l'acétaminophène, y compris la

titrimétrie [50], la chromatographie [51-53], la fluorimétrie [54], la colorimétrie [55-58], la spectrophotométrie UV [59], et les différents modes électrochimiques [60-68].

Les électrodes modifiées ont fait leur preuve dans l'application des nanomatériaux sur la surface des électrodes et qui sont capables d'être médiateurs de transferts d'électrons [69-71]. Différentes électrodes ont été utilisées pour la détermination du Paracétamol et de par la modification de surface en carbone vitreux [72-73], diamant dopé au bore [74-76], liquide ionique carbone [76], la surface d'électrode modifiée avec des gels alcoxyde de zirconium poreux et nanoparticules de nickel revêtues de carbone magnétiques [78-84], ou nanoparticule à pâte de carbone [80] des électrodes en or, modifiées avec une monocouche auto assemblés [81] et des nanotubes de carbone multi-parois et les électrodes nanoparticules de carbone modifiés [76-82].

Bien que l'oxydation électrochimique du paracétamol à une électrode de carbone vitreux a été dans la littérature pour un certain temps [64], seuls quelques applications ont été signalées par la voltamétrie à impulsion différentielle; pour la détermination de la drogue dans le plasma sanguin et dans un seul type de comprimé [65] et dans une variété de formulations de médicaments contenant du paracétamol [73].

Récemment, le comportement par impulsion différentielle voltampérométrique de certains médicaments, y compris le paracétamol à divers polymères conducteurs [62] et à la pierre ponce, à électrodes de carbone mixtes [66] ont été examinés par C.Wang et al [67].

Le Procédé pour la détection électrochimique d'antioxydants a été mis au point, qui est basé sur une mesure avec un radical cytochrome C sur électrode modifiée. 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 [87].

La préparation d'un biocapteur basé sur la tyrosinase, l'immobilisation de l'enzyme sur une électrode modifiée par un carbone vitreux avec nanoparticules d'or électro déposés ceci pour l'évaluation du pouvoir antioxydant des polyphénols. L'enzyme immobilisée par réticulation avec du glutaraldéhyde conserve une activité biologique élevée de ce matériau d'électrode [88].

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 modifié de carbone vitreux. [89]

Dans ce contexte, les électrodes chimiquement modifiées sont une voie prometteuse pour l'analyse de traces des polluants, la détermination du pouvoir antioxydant dans les denrées alimentaires et pour la détermination de certains composés ayant des propriétés thérapeutiques

tels que le paracétamol et le glucose par différentes méthodes électrochimiques : voltamétrie cyclique, voltamétrie à impulsion différentielle, voltamétrie à onde carrée, chronoampérométrie, chronopotentiométrie, etc...

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

V.1.1. Modification de la surface des électrodes solides

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

V.1.1.1. Modification covalente

Elle implique des liaisons covalentes entre la surface de l'électrode et le modificateur pour former une monocouche. On peut citer le travail de J. Schreurs et *al.* [90] qui ont étudié la liaison de l'ion cobalt (Co^{2+}) par une fonction amide à la surface d'une électrode de carbone vitreux.

V.1.1.2. Modification par adsorption

Cette stratégie a été adoptée par plusieurs auteurs [91-94]. 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 fermant 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.

a) Adsorption physique

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

b) 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.

V.1.1.3. 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 [95]. En 1979, Diaz et ses collaborateurs [40] décrivent une électropolymérisation du pyrrole dans l'acétonitrile. Puis, d'autres polymères ont pu être obtenus par voie électrochimique : polyzulène, polythiophène, polyindole [96], polycarbazole [97], polyfluorènes [98].

Les premières électrodes modifiées par des complexes possédant un groupement électropolymérisable a été décrites par Meyer et ses collaborateurs [99]. 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 [100-101] et porphyrines [102-103].

La modification d'une surface d'or par des polymères a suscité beaucoup d'intérêt depuis la première publication de Nuzzo et *al.* [104]. Elle apparaît comme une bonne approche pour l'accumulation des espèces cible 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'analytes et d'obtenir ainsi une sensibilité plus élevée. Wallace et *al.* [105] 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 [106-107].

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...) [108-110]. Il a été trouvé que le métal noble déposé offre une grande activité catalytique pour plusieurs réactions de réduction et d'oxydation.

L'état très dispersé du métal noble sur la surface de substrat, et la surface de substrat était prouvé pour être plus actif que les électrodes du métal. Viltscinka et *al.* ont été les premiers à modifier l'électrode de graphite par un film d'or afin de déterminer le mercure en utilisant la voltamétrie linéaire par redissolution anodique [111]. 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 [112-113].

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 [114].

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 [114-117] ou par des électrodes de diamant dopé au bore [118-121].

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'IrO₂ et RuO₂, SnO₂, PbO₂) [114,122-126].

V.1.2. Modification directe : les électrodes à pâte de carbone

Les électrodes à pâte de carbone (EPC) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [127]. Les EPCs sont préparées en mélangeant de la poudre de

carbone avec un liant adapté comme la paraffine liquide ou la graisse de silicone. La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme une seringue en plastique ou un tube de verre. Une électrode à pâte de carbone chimiquement modifiée (EPCCM) est obtenue par ajout d'un réactif chimique à la mixture [128-129] la surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essai léger.

Plusieurs modes de modification de l'électrode ont été utilisés, pour la détermination d'ions ou de molécules organiques et bio-organiques : introduction dans la pâte d'un adsorbant tel que les polymères [130-133] et la silice [132], dissolution directe de molécules complexantes [133] dans le liant ou fixation de ces molécules sur un solide...

En 1964 Kuwana *et al.* [134-135] ont modifié l'électrode à pâte de carbone par dissolution de composés organiques électroactifs tels que l'antraquinone ou les 5-aminobenzophénone dans le liant. Ces auteurs ont montré que l'électrode à pâte de carbone contenant un constituant autre que le liant, peut avoir un comportement distinct, lui permettant d'améliorer ses performances. Cette méthode a beaucoup contribué au développement de cette électrode, principalement en électroanalyses [135-136]. En fonction de l'électrolyte support, l'électrode à pâte de carbone peut être utilisée dans un large domaine de potentiels, -1.4 V/ECS à +1.3 V/ECS et même atteindre un potentiel de +1.7V/ECS selon Lindquist [137].

La réponse de l'électrode dépend de la quantité et la nature de modificateur, de l'électrolyte et éventuellement de temps de préconcentration et de la concentration de la solution à analyser. La fixation de l'espèce cible en solution à la surface de modificateur introduit dans la pâte atteint l'équilibre au bout d'une durée fixe et implique une saturation de l'électrode. La réponse de l'électrode est invariable après cet équilibre.

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

V.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, bromoforme ou le bromonaphtalène. La vitesse de transfert des électrons diminue avec l'addition du liant [138]. Le rapport liant-carbone est déterminé selon la consistance et les propriétés désirées de la pâte. Généralement ces rapports sont de 18ml de paraffine pour 5g de carbone ou 2ml de nujol pour 1g de carbone. Dans le cas de ces électrodes, seule la fraction de composé électroactif se trouvant à l'interface pâte de carbone-electrolyte 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 [139]. Yao *et al.* [140] ont appliqué la méthode décrite par Kuwana [129] 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 désirées.

V.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.

V.2.3. Les électrodes métalliques

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

a) Electrodes à base des métaux purs

Les métaux tels que le platine, l'argent, l'or et l'acier sont depuis longtemps utilisés [141-142] en raison de leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques. Ces électrodes sont très sensibles à des phénomènes d'adsorption. L'électrooxydation des molécules organiques est affectée par la nature et la structure des substrats [143-144].

b) Electrodes à base des 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. En fin, il arrive que le support soit catalytiquement actif et que l'on ait ce que l'on appelle un catalyseur bifonctionnel. Comme exemple important de ce dernier cas, on peut citer les catalyseurs dans lesquels le platine et le palladium sont supportés sur le charbon actif pour l'oxydation de l'acide formique [143].

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

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

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

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

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

V.2.4. 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 [145]. Le film d'oxyde peut être préparé par oxydation ménagée et contrôlée du métal.

V.3. Application des électrodes modifiées dans l'environnement

V.3.1. Introduction

Afin de répondre aux nouvelles dispositions législatives concernant le contrôle des rejets des polluants organiques et inorganiques, il est recommandé de surveiller leur effet à long terme et tenir compte de leur effet cumulatif. Les progrès constants réalisés dans le domaine de la technologie des matériaux et de la microélectronique contribuent grandement au développement d'une instrumentation de plus en plus sophistiquée. Les équipements analytiques modernes sont conçus de manière intégrée au sein d'un dispositif automatisé contrôlé par ordinateur et autorisant un traitement exhaustif des données expérimentales.

V.3.1.1. Métaux lourds

V.3.1.1.1. Méthodes d'analyse des métaux lourds

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

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

Plusieurs techniques analytiques sont disponibles actuellement pour le contrôle des éléments métalliques à l'état de traces. La chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS). Les spectrométries d'absorption atomique (SAA), d'émission atomique (SEA) et d'émission plasma (ICP) sont en particulier deux méthodes très utilisées dans ce domaine. La spectroscopie d'adsorption atomique qui a permis d'atteindre des seuils de détection très bas, est la spectroscopie d'adsorption atomique (SAA) [161-147]. Plusieurs travaux de spéciation ou de détermination des métaux lourds ont été réalisés, en utilisant la spectrométrie d'adsorption atomique en phase vapeur à froid (CVAAS) [148-149].

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

Cependant l'appareillage utilisé pour ces différentes techniques est donc en général très lourd et coûteux [150]. Ces techniques ne remplissent pas toujours certaines conditions comme la multiplicité des dosages, la simplicité du mode opératoire, la précision, la sensibilité et la rapidité d'exécution. En outre, l'analyse au laboratoire est souvent coûteuse et nécessite beaucoup de temps : prélèvement, transport et stockage des échantillons à analyser, coût du prétraitement et de l'équipement, personnel qualifié, etc...

V.3.1.1.1.1. Méthodes électrochimiques d'analyse des métaux lourds

Pour affronter les nouveaux défis liés aux problèmes analytiques, il y a un grand besoin d'effectuer plusieurs analyses simultanément et rapidement dans les mêmes échantillons, par une méthode analytique performante avec une haute sensibilité et une haute sélectivité. Les techniques électrochimiques offrent l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en

œuvre [150-152]. Dans ce contexte, les méthodes électrochimiques présentent beaucoup d'avantages comparativement aux méthodes spectroscopiques, l'équipement étant moins coûteux et les mesures pouvant être réalisées directement sur site [153].

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

Dans les travaux antérieurs la détermination des ions métalliques était principalement portée à des électrodes à base de mercure [154-156]. Beaucoup de chercheurs [157-160] ont détecté des métaux en trace à la surface d'électrode de mercure, basé sur la complexation de ces ions avec le diacetyldioxime dans la solution. Des résultats prometteurs ont été obtenus par cette électrode; mais l'addition de diacetyldioxime pollue les échantillons. Quand les êtres humains étaient informés avec leur environnement vivant, les électrodes de mercure libres, utilisées pour la détection des ions métalliques sont devenues attirantes [161-163].

Baldwin est le premier qui a utilisé le diacetyldioxime [163] comme un modificateur d'électrode à pâte de carbone pour la détermination de Ni(II) et Cu (I). L'insertion directe de l'agent modificateur est la stratégie la plus utilisée pour modifier les électrodes à pâte de carbone. La pâte de carbone représente une des matières les plus commodes pour la préparation d'électrodes modifiées.

M.F. Mousavi et al.[164] ont modifié l'électrode à pâte de carbone par le 1,4-bis(prop-2-enyloxy)-9,10-anthraquinone afin de détecter le plomb en utilisant la voltamétrie par redissolution anodique à onde carrée (DPASV).D'autres travaux sur la détermination du même métal ont été réalisés en modifiant l'électrode à pâte de carbone [165-166].

V.4. Application des électrodes modifiées dans l'agroalimentaire et la médecine

V.4.1. Introduction

Ces dernières années, l'intérêt porté aux antioxydants naturels, en relation avec leurs propriétés thérapeutiques, a considérablement augmenté. Des recherches scientifiques dans diverses spécialités ont été développées pour l'extraction, l'identification de ces composés à partir de plusieurs substances naturelles à savoir, les plantes médicinales et les produits agroalimentaires [167-169].Plusieurs techniques sont appliquées pour la détermination des pouvoirs antioxydants des denrées alimentaires mais toutes ces méthodes présentées permettent en fonction des milieux alimentaires étudiés, une évaluation optimale et ciblée du pouvoir antioxydant. Elles sont complémentaires les unes des autres, sans que l'une puisse être établie en tant que référence fondamentale.

Les recherches sont axées ces dernières années afin de trouver des électrodes chimiquement modifiées pour la détermination de ces antioxydants dans les aliments [170], à cause du faible coût de ces dernières et leur facilité de mise en œuvre.

V.4.1.1. Les Antioxydants

V.4.1.1.1. Méthodes d'analyse des antioxydants et les molécules à capacité thérapeutique

Les antioxydants sont des composés capables de retarder ou d'empêcher les réactions d'oxydations qui se produisent sous l'influence de l'oxygène de l'atmosphère ou des espèces oxygénées réactives. Ils sont utilisés pour la stabilisation des polymères, des produits pétroliers des produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. Ils sont aussi utilisés dans l'industrie Textile et les tanneries lors de l'opération de teintures.

Les antioxydants sont impliqués dans le mécanisme de défense de l'organisme contre les pathologies liées à l'attaque des radicaux libres.

Les antioxydants endogènes sont des enzymes, comme le superoxyde dismutase, la catalase, le glutathion peroxydase ou des composés enzymatiques tels que l'acide urique, bilirubine, albumine, métallo thionine. Lorsque les antioxydants endogènes ne peuvent pas assurer un contrôle rigoureux et une protection complète de l'organisme contre les espèces réactives de l'oxygène, la nécessité des antioxydants exogènes se pose, comme des suppléments nutritionnels ou des produits pharmaceutiques, qui contiennent comme principe actif un antioxydant.

Parmi les antioxydants exogènes les plus importants, la vitamine E, la vitamine C, β -carotène, les flavonoïdes, minéraux sont ainsi connus, mais également de la vitamine K₃. [170].

Les antioxydants exogènes peuvent provenir de sources naturelles (vitamines, flavonoïdes, anthocyanes, certains composés minéraux), mais peut aussi être des composés synthétiques, comme le butylhydroxyanisole, le butylhydroxytoluène, gallates, etc [171].

Il y a un intérêt croissant en antioxydants, en particulier dans ceux destinés à prévenir les effets présumés néfastes des radicaux libres dans le corps humain, ainsi que la détérioration des graisses et d'autres constituants des denrées alimentaires [172].

Plusieurs techniques analytiques [173] pour l'évaluation du pouvoir antioxydant sont connues et peuvent être classées en diverses catégories.

V.4.1.1.2. Les techniques d'analyses spectrométriques et chromatographiques des antioxydants et des médicaments

Ces techniques spectrométriques [173-192] reposent sur la réaction d'un radical, cation radicalaire ou complexe avec une molécule d'agent antioxydant capable de fournir un atome d'hydrogène.

➤ La méthode DPPH (2,2-diphényl-1 picrylhydrazyle) [171, 174,177]

Le DPPH est un radical stable, en raison de la délocalisation de l'électron libre sur la molécule entière. Ainsi, le DPPH ne peut dimériser, comme c'est le cas avec la plupart des radicaux libres.

La méthode spectrophotométrique avec DPPH a été appliquée pour la détermination de la capacité antioxydante dans les jus de fruits [177] et les extraits de jus de goyave [178].

Plusieurs auteurs ont utilisés cette méthode pour évaluer le pouvoir antioxydant tels que C.Popovici et al [192] qui dans leurs travaux de recherches ont évalué le pouvoir antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH.

➤ La méthode ABTS (2,2-azino-bis (acide 3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonique))
ABTS peut être oxydé par le persulfate de potassium [171] ou du dioxyde de manganèse [140], donnant lieu au cation radical ABTS.

N.Pelligrini et al [193] ont déterminé l'activité antioxydante des boissons par la méthode ABTS.

➤ La méthode FRAP (Ferric Reducing Antioxydant Power)
Cette méthode repose sur la réduction par les antioxydants du complexe des ions ferriques TPTZ (2,4, 6-tri-(2-pyridyl)-1,3, 5-triazine). L'absorbance peut être mesurée pour tester la quantité de fer réduite et peut être corrélé à la quantité d'antioxydants.

Les recherches de M.I.Gil et al [190] ont appliqué cette méthode afin de déterminer la capacité antioxydante des composés phénoliques, des caroténoïdes et de la vitamine C dans la nectarine, des pêches et des prunes de Californie.

➤ L'analyse ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) [176, 180,191]. Cette méthode permet de mesurer l'activité antioxydante contre le radical induit par le 2,2-azobis-(2-amidino-propane) dihydrochloride (AAPH), à 37°C. K. Thaipong et al [176] ont utilisé la méthode ORAC pour déterminer l'activité antioxydante d'un extrait de fruit de goyave dans le methanol.

➤ L'analyse HORAC (Hydroxyl Radical Averting Capacity) [180-182]. Cette méthode permet d'évaluer le pouvoir antioxydant d'un métal chelaté sous des conditions des réactions de Fenton.

Plusieurs auteurs ont utilisé cette méthode pour déterminer l'activité antioxydante de certains composés. Nous pouvons citer les travaux de B. Ou et al [182].

➤ L'analyse TRAP (Total peroxy Radical trapping Antioxydant Parameter) [180-182]. La chemiluminescence du luminol est exploitée pour mettre en exergue les réactions impliquant le radical peroxy. Les travaux très récents de H. Cisova et al [182] permettent de voir comment ils ont pu se servir de cette méthode pour évaluer l'activité antioxydante dans le plasma des rats.

➤ L'analyse basée par l'inhibition de la peroxydation des lipides. Cette méthode se base sur les systèmes de Fenton tels que $(\text{Co(II)} + \text{H}_2\text{O}_2)$ pour provoquer la peroxydation des lipides. Les travaux de H.Slavikova et al [183] sur la capacité antioxydante totale du serum leur a permis d'utiliser cette technique.

➤ La méthode PFRAP (Potassium Ferricyanide Reducing power) [185-186]. Les composés contenant les molécules antioxydantes vont réagir avec le ferricyanure de potassium. L'absorbance augmente et peut être liée à la capacité réductrice des antioxydants /extraits antioxydants. En 2011, les travaux de J.Meng et al [186] sur la capacité antioxydante de composés phénoliques des raisins produits dans la province de Xinjiang (Chine) montrent comment ils se sont servis de cette méthode.

➤ L'analyse CUPRAC (Cupric Reducing Antioxydant Power) [185-187]. Les antioxydants standards ou extraits sont mélangés avec le CuSO_4 et la neocuproïne. Après 30 minutes, l'absorbance est mesurée à 450nm. Lors du dosage, Cu(II) est réduit en Cu(I) sous l'action électrodonneur des antioxydants présents. Cette technique est appliquée par plusieurs chercheurs pour déterminer le pouvoir antioxydant ; c'est le cas des travaux de R.Apak et al [188].

➤ La Fluorimétrie

La spectroscopie de fluorescence a été appliquée pour la détermination des composés phénoliques dans les huiles [189].

La méthode de fluorescence a été développée [195], pour examiner comment l'organisation de la membrane latérale des stérols affecte la puissance antioxydante. Cette information a été utilisée pour évaluer les éventuels effets néfastes de la liposolubilité des antioxydants, qui a été rapporté dans les études cliniques récentes.

➤ Les méthodes chromatographiques.

Ces méthodes sont souvent appliquées pour la séparation et la détection des molécules antioxydantes et sont utilisées avant les techniques spectrophotométriques et électrochimiques pour l'évaluation de la capacité antioxydante totale. Parmi ces techniques, les plus couramment utilisées sont : la chromatographie en phase gazeuse qui est un type courant de chromatographie utilisée pour la séparation et l'analyse des composés. La capacité antioxydante de l'huile de Curcuma (ayant les propriétés antimutagènes) a également été déterminée par chromatographie en phase gazeuse [196]. La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est généralement utilisée pour la détermination des molécules antioxydantes. La HPLC avec détection par fluorescence [197] a été utilisée pour la détermination de gallate de propyle, l'acide nordihydroguaiarétique, l'hydroxyanisole butylé, la ter-butylhydroquinone et le gallate d'octyle dans les huiles comestibles et les aliments.

L'activité antioxydante des extraits d'écorces des racines des plantes [198] a été évaluée par HPLC couplé à la détection électrochimique (HPLC-ED).

V.4.1.1.3. Méthodes électrochimiques d'analyse des antioxydants et des médicaments.

Les techniques électrochimiques ont également été utilisées pour la détermination du pouvoir antioxydant à savoir la voltamétrie cyclique, la voltamétrie à onde carrée, la chronoampérométrie, etc. La capacité antioxydante des extraits végétaux secs [199] a été déterminée par la voltamétrie cyclique réalisée sur une électrode de travail en carbone vitreux. Le thé vert, le thé noir, le romarin et le café, ont été sélectionnés et analysés afin de tester la capacité antioxydante des extraits secs respectifs. La détermination ampérométrique de l'activité antioxydante [197] a été basée sur la réduction de la 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) à l'électrode de carbone vitreux.

Une pâte de carbone à base d'ADN, biocapteur pour l'évaluation électro-catalytique de la capacité antioxydante a été faite [198]. La méthode était basée sur les dommages partiels d'une couche de l'ADN adsorbée sur la surface de l'électrode par des radicaux OH^\cdot générée par la réaction de Fenton et l'oxydation électrochimique ultérieure de l'adénine, pour générer un produit d'oxydation qui est capable de catalyser l'oxydation du NADH (Nicotinamide Adénosine Diphosphate). La présence de composés antioxydants piégés, laissant plus de molécules d'adénine non oxydé. Ainsi, l'augmentation du courant électrocatalytique du NADH est mesurée par voltamétrie à impulsion différentielle.

Les électrodes modifiées ont été utilisées pour la détermination de la capacité antioxydante dans les vins, les résultats étant cohérents avec ceux obtenus par spectrophotométrie [200 - 202].

Conclusion

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

Afin de compléter ces recherches, nous avons préparé et caractérisé des capteurs électrochimiques à base du carbone graphite, de phosphate naturel et de l'argile pour la détection de métaux lourds. Nous nous sommes attardés à suivre l'évolution des performances de ces capteurs électrochimiques et à les relier à leurs propriétés physico-chimiques. Une application sur les aliments consommés dans la région de Tadla-Azilal fut menée et il ressort une conclusion évidente que ces aliments contiennent un taux important de métaux lourds.

La consommation de médicaments ainsi que des aliments à fort pouvoir antioxydant pour le maintien de la santé est aujourd'hui conseillé par les spécialistes du domaine. Dans cette étude, nous avons également fait une étude sur quelques molécules antioxydantes, le paracétamol et le glucose.

Références

- [1] C.Ayral, PhD thesis, University of Toulouse (2009).
- [2] A.El Mhammedi, Doctorat National, Université Sultan Moulay Slimane, Beni-mellal (2008).
- [3] C.E.E. - Symposium européen. Recherches sur l'utilisation agricole des boues d'épuration, C.E.E., Vienne, octobre (1980).
- [4] E. Steinnes, *Environ.Toxicol.Chem.* 9:825-83 (1990).
- [5] C. Baird, *Environmental Chemistry*, W.H. Freeman and company, New York, (1995).
- [6] S.E. Manahan, *Environmental Chemistry*, 6^{ème} édition, Lewis Publishers, (1994).
- [7] J.S. Meyer, *Marine Environ. Res.*, 53 (2002) 423.
- [8] N. Ghosh, *Biomed Environ. Sci.*, 5(3) (1992) 236.
- [9] D. Purves, *Wakeman, Elsevier*.
- [10] P.Fanjul-Bolado, P.J.Lamas-Ardisana, D.Hernandez-Santos, A.Costa-Garcia . *Anal Chim Acta* (2009) 638:133.
- [11] H.Xiong, H.Xu, L.Wang, S.Wang. *Microchim Acta* (2009) 167:129.
- [12] N. R. Goyal, V. K. Gurpta, M. Oyama, and N. Bachheti, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 803.
- [13] J. Forshed, F. O. Andersson, and S. P. Jacobsson, *J. Pharm. Biomed.Anal.* 29 (2002) 495.
- [14] A. Yesilada, H. Erdogan, and M. Ertan, *Anal. Lett.* 24 (1991) 129.
- [15] H.Schmith.Élément de pharmacologie. Paris, 7^e édition, médecine- sciences, flammariens (1989).
- [16] I.Touitou Pharmacologie. Masson, Paris, 8^e édition, (1997).
- [17] J .Johnston, P. Savarie, T .Primus, J.Eisemann, J .Hurley, D .Kohler, *Environ Sci Technol*, vol. 36, n° 17, (2002), p. 3827–33.
- [18] A.Claude, R.L.Alexandre. Les médicaments : nouveaux contaminants de l'environnement mari ? environnement, Risques et santé vol 5, n°4 (2006) p.320-324
- [19] *Environmental science & technology*. ISSN 0013-936X. *Environmental science and technology*, vol. 40, n°2, (2006) p. 516-522.
- [20] A.T. Diplock.*Am.J.Clin.Nutr.* , 53, (1991) 189S-193S.
- [21] B. N Ames, M. K Shigenaga,T. M. Hagen, *Proceeding of National Academy of Science of the United State of America*, 90,(1993), 7915–7922.
- [22] J. M. C.Gutteridge, B. Halliwell, *Oxford University Press* (1994), pp. 111–135.
- [23] T.Nagai, M.Sakai, R.Inoue, H.Inoue, N.Suzuki. *Food Chemistry* 75 (2001) 237–240
- [24] H.Chaveron, *Tec Et Doc*, (1999) : 175-83.
- [25] M.Moll, N Moll. *Additifs alimentaires et auxiliaires technologiques*, 2^eed, série Agro-Alimentaire.Paris : Dunod, (1998) : 89-99.
- [26] M.P. Penfield, A.M Campbell, *Academic Press*, (1990) : 340-7.
- [27] B.Halliwell, J.M.C.Gutteridge. eds.Free radicals in biology and medicine.2nd ed.Oxford, UK, Clarendon Press, (1989).
- [28] B.Garait, these de Doctorat, Université de Joseph Fourier-Grenoble I (2006).
- [29] MH Gordon. *Food antioxydants*. Amsterdam : Elsevier, (1990) : 1-18.
- [30] A Moure, JM Cruz, D Franco, *et al. Food Chem* (2001); 72: 45-171.
- [31] J.Pincemail, , K. Bonjean,, K .Cayeux,. J.O. Defraigne, *Nutrition clinique et métabolisme*. (2002) 16: 233-239.
- [32] M. G. L. Hertog, P. C. H. Hollmann. and D.P .Venema, *J. Agric. Food Chem.*, 40 (9), (1992) p1591.
- [33] H. M. Meltzer, and K. E. Malterud.,*J. Nutr.* (1997), 41 (2). p 50.
- [34] N. C. Cook, and S. Samman, *J. Nutr. Biochem*, (1996) vol 7 (février).
- [35] M. G. L. Hertog, P. C. H. Hollmann, M.B. Katan and D.Kromhout, *Nutr.Cancer*, (1993), 20, p 21.
- [36] P.K. Gupta, *Toxicol.*, 198 (2004) 83-90.

- [37] F. Konradsen, W. Van der Hoek, D.C.Cole, G. Hutchinson, H.Daisley, S. Singh, M. Eddleston, *Toxicol.*, 192 (2003) 249-261.
- [38] R.J. Waltman, J. Bargon, *Can. J. Chem.*, 64 (1986) 76.
- [39] H.D. Abruna, *Coord. Chem. Rev.*, 86 (1988) 135.
- [40] A.F. Diaz, K.K. Knazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc.*, Chem. Commun., 635 (1975).
- [41] A. El Mhammedi, A. Chtaini, A. El Bouadili, *Bull. Electrochem.*, 20 (12) (2004) 533-537.
- [42] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 10 (2007) 1-12.
- [43] J.L. Anderson, L.A. Coury, Jr. et J. Leddy, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 519-89.
- [44] R.F. Lane, A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77(1973) 1401-10.
- [45] H.O. Finklea, *Electroanal. Chem.*, 19(1996) 109-335.
- [46] A.J. Downard, *Electroanalysis*, 12(2000) 1085-96.
- [47] R.W. Murray, *Electroanal. Chem.*, 13 (1984) 191-386.
- [48] M. Kaneko, D. Woehrle, *Adv. Polym. Sci.*, 84 (1998) 141-228.
- [49] J. Schreurs, Thesis, Eindhoven University of Technology, (1983).
- [50] M.I.Blake, and L.B.Shumaker, *J. Ass. Off. Analyt. Chem.*, 56, (1973) 653-655.
- [51] M.A .Carroll,, E.F.White,. and J.E.Zarembo, *Analyt. Chem.*, 53, (1981)1111A-1114A.
- [52] W.O.McSharry, and I.V.E.Savage, *J.Pharm.Sci.*,69, (1980) 212-214.
- [53] J. Wang, and H.D. Dewald, *J. Chromat.*, 285,(1984) 281-287.
- [54] A. Oztunc, *Analyst*, 107, (1982) 585-587.
- [55] J.T.Afshari, and T.-Z.Liu, *Analyt. Chim. Acta*, 43, (2001) 165-169.
- [56] S.F.Belal,, M.A.H.Elsayed, A. Elwalily, and H. Abdine, *Analyst*, 104,(1979) 919-927.
- [57] M.A-H.Elsayed, S.F.Belal, A-f.M .Elwalily,.and H.Abdine, *Analyst*, 104, (1979) 620-625.
- [58] J.W. Murfin, and J.S.Wragg, *Analyst*, 97, (1972) 670-675.
- [59] S.Das, S.C.Sharma,, S.K.Talwar, and P.D. Sethi, *Analyst*, 114, (1989)101-103.
- [60] H.Bramwell, A.E.G.Cass, P.N.B.Gibbsm, and M.J. Green, *Analyst*, 115, (1990)185-188.
- [61] G.Erdogdu, and A.E.Karagozler, *Talanta*, 44, (1997)2011-2018.
- [62] M.A.T.Gilmartin, and J.P. Hart, *Analyst*, 119,(1994) 2431-437.
- [63] O.-W.Lau, S.-F. Luk, and Y.P.M.Cheung, *Analyst*, 114, (1989)1047-1051.
- [64] D.J.Miner, J.R.Rice, R.M.Riggin, and P.T.Kissinger, *Analyt. Chem.*, 53,(1981) 2258-2263.
- [65] I.Navarro, D.Gonzalez-Arjona, , E.Roldan, and M.Rueda, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 6, (1988) 969- 976.
- [66] S.A.Ozkan, B.Uslu, and H.Y. Aboul-Enein,*Analyt.Chem.*,33, (2003) 155-181.
- [67] C.Wang, , C.X.Hu, , Z. Leng, , G.Yang, and G.Jin.*Analyt.Lett.*,34,(2001) 2747-2759.
- [68] J.-M. Zen, and Y-S.Ting, *Analyt.Chim. Acta*, 342, (1997)175-180.
- [69] BM Haran, G Gopu, C Vedhi, *J Appl Electrochem* (2009) 39:1177.
- [70] A Mohammadi, A Bayandori Moghaddam, M Kazemzad, R Dinarvand, J Badraghi. *Mat Sci Eng C* (2009) 29:1752.
- [71] A Mohammadi, A Bayandori Moghaddam, R Dinarvand, J Badraghi, F Atyabi, AA Saboury. *Int J Electrochem Sci* (2008) 3:1248.
- [72] MLS Silva, MBQ Carcia, JLFC Lima, E.Barrado. *Anal Chim Acta*, 383,(2006) 573–574.
- [73] BCL Cao, RA Medeiros, RC Rocha-Filho, LH Mazo,*Talanta*78(2009) 748.
- [74] C .Radovan, C. Cofan, D .Cinghita, *Electroanalysis* 20(2008) 1346.
- [75] C. Cofan, C.Radovan , *Electroanalysis* 8(2008),3952.
- [76] XS Guan, H.Zhang, J. Zheng ,*Anal Bioanal Chem* 391(2008),1049.
- [77] SA Kumar, CF Tang, SM Chen , *Talanta* 76(2008) 997.
- [78] V.Sima, C.Cristea, F.Lapadus, IO.Marian, A.Marian, R.Sandulescu , *J Pharm Biomed Anal* 48(2008)1195.
- [79] SF.Wang, F.Xie, RF.Hu , *Chem* 123(2007), 495.

- [80] Z.Xu, Q.Yue, Z.Zhuang, D.Xiao, *Microchim Acta* 164(2009), 387.
- [81] L.Jia, XH.Zhang, Q.Li, SF.Wang, *J Anal Chem* 62(2007), 266.
- [82] M.Li, L.Jing, *Electrochim Acta* 52(2007),3250.
- [83] LS Duan, F.Xie, F.Zhou, SF.Wang, *Anal Lett* 40(2007) 2653.
- [84] RT.Kachoosangi, GG.Wildgoose, RG. Comptom, *Anal Chim Acta* 618(2008),54.
- [85] B .Muralidharan, G.Gopu, C.Vedhi, P.Manisankar, *Appl Clay Sci* 42(2008),206.
- [86] F.Ghorbani-Bidkorbeh, S.Shahrokhian, A.Mohammadi, R.Dinarvand, *Electrochim Acta* 55(2010),27-52.
- [87] S. Ignatov, D. Shishniashvili, B. Ge, F.W. Scheller, F. Lisdat, *Biosensors and Bioelectronics*.17 (3), (2002), 191–199.
- [88] V. Carralero Sanz, Ma Luz Mena, A. González-Cortés, P. Yáñez-Sedeño. *J.M. Pingarrón Analytica Chimica Acta* 528(1), (2005), 1–8.
- [89] 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), 619–633.
- [90] R.F. Lane, A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77(1973)1401.
- [91] J.M. Pinilla, L. Hernandez, A.J. Conesa, *Anal Chim. Acta*, 319 (1996) 25.
- [92] Yull. D'yachenko, V.V. Kondrat'ev, Z.H. *Anal. Khim.*, 53 (1998) 401.
- [93] Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Anal. Chim.Acta*, 387 (1999) 85.
- [94] M. Kopanica, L. Novotny, *Anal. Chim.Acta*, 368 (1998) 211.
- [95] A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, C.R. Acad. Sci. Paris, 267 (1968)433.
- [96] G. Touillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 173.
- [97] a- A. Desbene-Monvernay, P.C. Lacaze, J.E. Dubois, *J. electroanal. Chem.*, 129 (1981) 229.
- b- A. Desbene-Monvernay, J.E Dubois, P.C Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, 189 (1985) 51.
- [98] J. Rault-Berthelot, J. Simonet, N. J. de chimie, 10 (1986) 169.
- [99] H.D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T.J. Meyer, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, (1981) 103.
- [100] J.M. Galvert, R.H. Schmehl, B.P. Sullivan, J.S. Facci, T.J. Meyer, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2151.
- [101] G.E. Jeffrey, H.S. Munro, D. Parker, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 644.
- [102] K.A. Macor, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 105(1983) 5601.
- [103] A. Bettelheim, B.A. White, S.A. Raybuck, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1009.
- [104] R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4481-3.
- [105] D.M.T. O'Riordan, G.G. Wallace, *Anal.Chem.*, 58 (1986) 131.
- [106] M.A. Rahman, M.-S.Won, Y.-B.Shim, *Anal.Chem*, 75 (2003) 1129.
- [107] M.A. Rahman, D.S. Park, M.-S.Won, S.-M.Park, Y.-B.Shim, *Electroanalysis*, 16 (2004) 1370.
- [108] E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis and D. Jannakoudakis, *Synth. Met.*, 9 (1984) 19
- [109] A. D. Jannakoudakis, E. Thcodoridou, D. Jannakoudakis, *Synth.Met.*, 10 (1985) 131.
- [110] E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis, J. O. Besenhard and R. F. Sauter, *Synth. Met.*,14(1986) 125.
- [111] E.A. Vitichiniskaia, L.L. Zeigman, S.G. Morton, *Electroanalysis*, 7 (1995) 264.
- [112] A.M. Vasil'ev, Z.A. Temerdashev, T.G. Tsyupko, *Zh Anal.Khim*, 54 (1999) 728.
- [113] H. Huang, P.K Dasgupta, *Anal.Chim.Acta*, 380 (1999) 27.
- [114] I. Svancara, M. Pravda, M. Hvizdalova, K. Vytras, K. Kalcher and *Electroanalysis*, 6 (1994) 663.
- [115] Ch. Comninellis, G.P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 335.
- [116] R. Kotz, S. Stucki, B.J. Carcer, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 14-99.
- [117] N.J. Bunce, S.G. Merica, J. Lipkowski, *Chemosphere*, 35 (1997) 2719.
- [118] Y.J. Feng, X.Y. Li, *Water Res*, 37 (2003) 2399.
- [119] M. Panizza, P.-A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, *J. Electroanal. Chem.*, 507

- (2001) 206.
- [120] M. Panizza, P.-A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 336.
- [121] P. Canizares, J. Garcí'a-Gomez, C. Saez, M.A. Rodrigo, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 917.
- [122] L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 951.
- [123] Ch. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 108.
- [124] S. Stucki, R. Kotz, B.J. Carcer, W. Suter, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 99.
- [125] A.M. Polcaro, S. Palmas, S. Dernini, *Curr.Top.Electrochem.* 4 (1997) 137.
- [126] J. Iniesta, J. Gonza'lez-Garcí'a, E. Expo'sito, V. Montiel, A. Aldaz, *Water Res*, 35 (2001) 3291.
- [127] B. Idbelkas, D. Takky, *Ann. Chim.Sci.Mater.*, 26 (2001) 33.
- [128] R.N. Adams, *Anal.Chem.*, (1958) 1576.
- [129] K. Ravichandran, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1586-91.
- [130] T. Kuwana, W.G. French, *Anal.Chem.*, 36 (1964) 241-2.
- [131] R.C. Bower, R.W. Murray, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 461.
- [132] G.L. Lundquist, G. Washinger, J.A. Cox, *Anal.Chem.*, 47(1975) 319.
- [133] M.A. Ruizbarrio, J.M. PingarronCarrazon, *J. Anal.Chem.*, 344 (1992) 34.
- [134] A.R. Paniagva, M.D. Vazquez, M.L. Tascon, P.S. Batanero, *Electroanalysis*, 5 (1993) 155.
- [135] T. Kuwana, W.G. French, *Anal.Chem.*, 36 (1964) 241.
- [136] F.A. Schult, T. Kuwana, *J. Electroanal.Chem.*, 10 (1995) 95.
- [137] R.P. Baldwin, L. Kryger, *Anal.Chem.*, 58 (1986) 1790.
- [138] J. Wang, T. Martinez, *Electroanalysis*, 2 (1990) 419.
- [139] J. Linqvist, *Anal.Chem.*, 45 (1973) 1006.
- [140] K. Kalcher, *Electroanalysis*, 2 (1990) 419.
- [141] B.F. Walknis, J.R. Sehling, E. Kariv, L.L. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3549.
- [142] T. Yao, S. Musha, *Anal.Chim.Acta*, 110 (1979) 203.
- [143] M.C. Carneiro, L. Puignou, M.T. Galceran, *Ana.Chim.Acta*, 408(1-2) (2000) 263-154.
- [144] E. Vinner, M. Stievenart, L. Humbert, D. Mathieu, M. Lhermithe, *Biom.Chromatogr.*, 15(5) (2001) 342-34.
- [145] M.C. Carneiro, L. Puignou, M.T. Galceran, *J. Chromatogr.A*, 669(1-2) (1994)217-224.
- [146] R. Gill, S. C. Qua.A. C. Moffat, *J. Chromatogr.*, 255 (1983) 275.
- [147] Norme française NFT 90-131 septembre (1986).
- [148] J. Issaq.Hallem, W.L. Zielinski, *Jr. Anal. Chem.*, 46 (11) (1974) 1436.
- [149] Y. Madrid, C. Cabera, T. Perez-Corona, C. Camara, *Anal.Chem.*, 67 (1995) 750.
- [150] L.R. Bravo-Sanchez, B. San Vicente de la Riva, J.M. Costa-Fernandez, R. Pereio, A. Sanz-Medel, *Talanta*, 55 (2001)1071.
- [151] F.R. Rouessac, A. Rouessac, Dunod, Paris (2000).
- [152] J. Wang, *J. Anal.Chem.*, 337 (1990) 508-11.
- [153] Z. Galus, *Analyst*, 119 (1994) 763-6.
- [154] M.-L.Tercier, J. Buffe, F. Graziottin, *Electroanalysis*, 10 (1998) 355-63.
- [155] E. Fischer, C.M.G. Berg, *Anal.Chim.Acta*, 385 (1999) 273.
- [156] H.Y. Yang, I.W. Sun, *Anal.Chim.Acta*, 358 (1998) 285.
- [157] M. Korolezuk, *Talanta*, 53 (2000) 679.
- [158] M.A. Saito, J.W. Moffett, *Mar. Chem.*, 75 (2001) 49.
- [159] F. Cordon, S.A. Ramirez, G.J. Gordillo, *J. Electroanal.Chem.*, 534 (2002) 131.
- [160] D. Sancho, L. Deban, I. Campos, R. Pardo, M. Vega, *Food Chem.*, 71 (2000) 139.
- [161] M.F. Mousavi, A. Rahmani, S.M. Golabi, M. Shamsipur, H. Sharghi, *Talanta*, 55 (2001) 305.
- [162] K.C. Honechurch, J.P. Hart, D.C. Cowell, *Anal.Chim.Acta*, 431 (2001) 89.
- [163] Y. Bonfil, M. Brand, E.K. Eisner, *Anal.Chim.Acta*, 464 (2002) 99.

- [164] M.F. Mousavi , A. Rahmani , S.M. Golabi , M. Shamsipur , H. Sharghi, *Talanta*, 55 (2001) 305–312.
- [165] P. Tuzhi, T. Zhe, W. Guoshun, S. Baoen, *Electroanalysis*, 6 (1994) 597.
- [166] T.H. Degfa, B.S. Chandravanshi, H. Alemu, *Electroanalysis*, 11 (1999) 1305.
- [167] S.Moreno ,*Food Science and Technology International*, 8 (3) (2002), 121-137.
- [168] Fr .Marc, A.Davin, L.Deglène-Benbrahim, C. Ferrand, M.Baccaunaud, et P.Fritsch.. *Erudit, M/S : medicine sciences*, 20(4) (2004), 458-463.
- [169] Huang, D., Ou, B., Prior, R. L, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (2005), 1841-1856.
- [170] S.Eddine El Quatli; T.R.Ngono; V.Hambate Gomdje, O.Hayat, H.Hind, N.Rachida; A.Chtaini. *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 10(2011), 30-35.
- [171] A.M.Pioschi and G.P.Negulescu; *Biochemistry and Analytical Biochemistry* 1(2011), 106.
- [172] SC.Litescu, AV.Sandra, SAV.Eremia, M.Diaconu, A.Tache, et al. In Tech Rijeka Croatia (2011).
- [173] P.Molyneux, *J.Sci Technol* (2011) 26:211-219.
- [174] MT.Giardi, G.Rea, B.Berra. Landes Bioscience and Springer Science+Business Media. (2010).
- [175] W.Brand-Williams, ME.Cuvelier and C.Berset, *Lebensm-Wiss u-Technol* (1995) 28: 25-30.
- [176] K.Thaipong, U.Boonprakob, K.Crosby, L.Cisneros-Zevallos and DH.Byrne, *Journal of Food Composition and Analysis* (2006) 19: 669–675.
- [177] AM.Pisoschi, MC.Cheregi and AF.Danet. *Molecules* (2009) 14: 480-493.
- [178] F.Marc, A.Davin, L.Deglène-Benbrahim, C.Ferrand, M.Baccaunaud, et al. *Med Sci* (2004) 20: 458-463.
- [179] L.Su, JJ.Yin, D.Charles, K.Zhou, J.Moore, et al,*Food Chem* (2007) 100: 990–997.
- [180] MI.Gil; FA.Tomas Barberan, B.Hess-Pierce and AA.Kader, *J Agric Food Chem*(2010) 50:4976-4982.
- [181] P.Denev, M.Ciz, G.Ambrozova, A.Lojek, I.Yanakieva, et al, *Food Chem* (2010) 123: 1055-1061.
- [182] B.Ou, M.Hampsch-Woodill and R L.Prior, *J Agric Food Chem* (2001) 49(10): 4619-4626.
- [183] H.Cízová, A .Lojek, L.Kubala and M.Cíz, *Physiol Res* (2004) 53: 523-531.
- [184] H.Slavíková, A.Lojek, J.Hamar, M.Dušková, L.Kubala, et al.*Biol.Med* (1998) 25:9-18.
- [185] Ou B, Hampsch-Woodill M, Flanagan J, Deemer EK, Prior RL, et al, *J Agric Food Chem* (2002)50(10): 2772-2777.
- [186] J.Meng, Y.Fang, A.Zhang, S.Chen, T.Xu, et al. *Food Res Int.* (2011)
- [187] R.Apak, K G.Guculu, M.Ozyurek and SE.Karademir. *J Agric Food Chem* (2004) 52: 7970-7981.
- [188] KF.Magalhaes, ARL.Caires and SL.Oliveira. Encontro de Fisica. (2011).
- [189] GK. Jayaprakasha, B.Girenavar and BS.Patil, *Bioresource Technol* (2008) 99: 4484-4494.
- [190] J.Borowski, A.Szajdek, E J.Borowska, E.Ciska and H.Zielinski, *Eur Food Res Technol* (2008) 226: 459-465.
- [191] SP.Arya, M Mahajan and P.Jain ,*Anal Chim Acta* (2000) 417: 1-14.
- [192] C.Popovici , I.Saykova , B.Tylkowski, *Revue de génie industriel* 2009, 4, 25-39.
- [193] N .Pellegrini, M.Serafini, B.Colombi, D.Del Rio, S.Salvatore, et al, *J Nutr* (2003) 133:2812–2819.
- [194] M Olsher and PLG Chong , *Anal Biochem* (2008) 382: 1-8.
- [195] GK.Jayaprakasha, BS.Jena, PS.Negi, KK.Sakariah, *Z Naturforsch* (2002) 57c: 828-835.
- [196] M.Oishi, T.Matsuda, S.Nojiri, K.Saito, *Food Hygiene and Safety Science* (2002) 43:

104-109.

- [197] VA.Dos Santos, DP.Dos Santos, I.Castro-Gamboa, MV.Zanoni, M.Furlan, *Molecules* (2010) 15: 6956-6973.
- [198] L. Campanella, E.Martini, E.Rita and M.Tomassetti, *J Food Agric Environ* (2006)4: 135-144.
- [199] S.Milardovic, D Ivekovic and BS.Grabaric,*Bioelectrochemistry* (2006) 68: 175-180.
- [200] MF.Barroso, N .de-los-Santos-Álvarez, MJ .Lobo-Castanón, AJ .MirandaOrdieres, C. Delerue- Matos, et al,*Biosensors and Bioelectronics* (2011) 26: 2396-2401.
- [201] L .Campanella, A .Bonanni, E .Finotti, M.Tomassetti, *Biosens Bioelectron* (2004) 9: 641-651.
- [202] K.Kyo-II, K.Hee-Young, L.Jae-Chan, C.Seong-Ho , *Sensors* (2009) 9: 6701-6714.

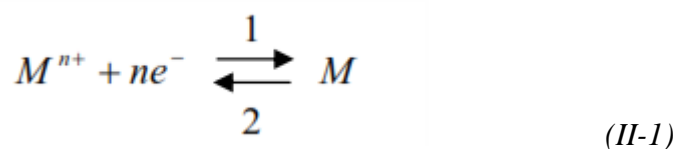
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre s'adresse aux non spécialistes de la matière. Il a pour objectif d'exposer les éléments, principes et méthodes électrochimiques nécessaires à la compréhension des résultats et des interprétations des résultats obtenus dans ce travail. Il ne constitue pas une description exhaustive des méthodes électrochimiques existantes mais se focalise sur les techniques expérimentales utilisées par la suite. Après une présentation générale des dispositifs expérimentaux, des méthodes électrochimiques couramment utilisées et des phénomènes associés, une méthodologie d'analyse est proposée. Dans le cadre de cette étude, une attention particulière est portée aux phénomènes additionnels aux transferts électroniques que sont les phénomènes d'adsorption et les réactions chimiques couplées.

I. Electrodéposition

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intensiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu...), mais de manière courante il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire.

Si une électrode métallique est plongée dans un bain contenant un de ses sels, un échange électronique peut s'établir entre les orbitales des atomes appartenant à l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte (II-1).



Cette réaction traduit un équilibre électrochimique, la relation de Nernst [1] (II-2) détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal dans l'électrolyte :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (II-2)$$

Avec

E_0 : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène (V)

n : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

F : la constante de Faraday (96500 C·mol)

T : la température absolue (K)

Et R : la constante des gaz parfaits (8,31 J·mol·K).

Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_I différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} . La réaction (II-1) se déplace dans le sens 1 s'il s'agit d'une réduction, et dans le sens 2 pour une oxydation. On définit ainsi une surtension d'électrode η :

$$\eta = E_I - E_{eq} \quad (II-3)$$

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ($\eta_{mesurée}$) qui diffère de cette valeur propre η par un terme de chute ohmique IR selon l'équation (II-4):

$$\eta_{mesurée} = \eta + IR_s \quad (II-4)$$

Où

R_s : la résistance de solution comprise entre l'électrode de travail et celle de référence.

I : le courant d'électrolyse.

Notons que ce terme ne doit pas être considéré comme une surtension d'électrode. Elle est en effet propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes.

I.1. Mécanismes d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation (figure 2) peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes :

- *Le transfert de masse*

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution. Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

1. La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
2. La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode ;
3. La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...)

- *Le transfert de charge*

Depuis plusieurs décennies une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants se confrontent, le plus ancien datant des années 50 [2]. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adatome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction

favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux. L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris [3, 4]. Elle précise que l'ion solvaté vient s'adsorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adatome, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente. Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires.

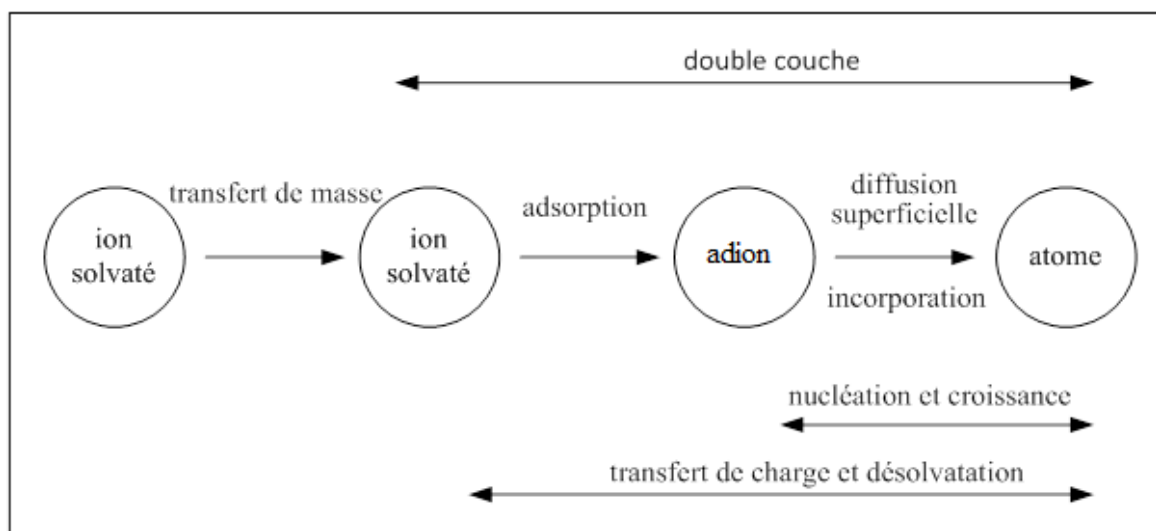


Figure 2. Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse [5].

- *La cristallisation*

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer.

A part les trois étapes d'un processus d'électrodéposition détaillées ci-dessus, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix de potentiels de décharge, des gammes de température, des densités de courant et d'agitations,

constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées.

L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqûres...) [6].

II. La voltamétrie

La voltamétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif. En plus de fournir une estimation du potentiel redox, cette technique peut aussi donner de l'information sur le taux de transfert électronique entre l'électrode et l'analyte, et sur la stabilité de l'analyte dans les états d'oxydation électrolysés (soit s'ils dépendent d'une quelconque réaction chimique).

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

II.1. Composants et principes des techniques voltamétriques.

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont:

- Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.

Les trois électrodes sont:

- i) une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice),
 - ii) une électrode de référence et
 - iii) une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode).
- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

Il est ainsi possible de connaître le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et de mesurer le courant s'écoulant par l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Il n'y a jamais de courant s'écoulant par l'électrode de référence (l'impédance d'entrée du potentiostat ne laisse passer que quelques picoampères). La

différence de potentiel entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence n'est pas connue (on parle alors de résistance non-compensée par le potentiostat).

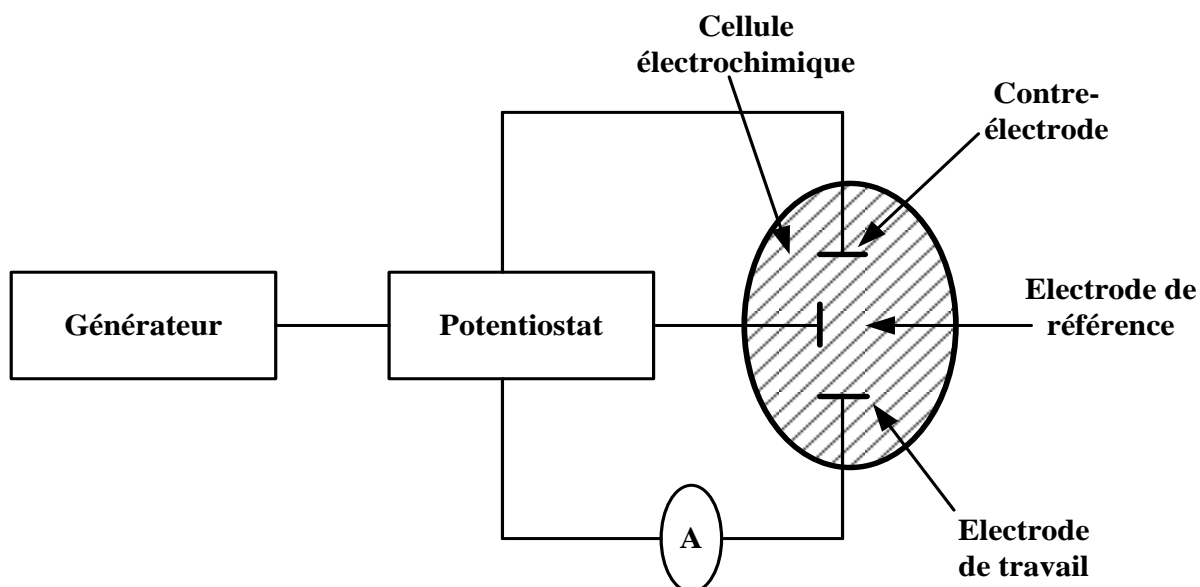


Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé

II.2. Analyses voltamétriques [7]

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

Les différentes techniques voltamétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal $E=f(t)$ est imposé et le signal $i=f(E)$ 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 :

$$E = E_i \pm vt$$

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 voltamogrammes.

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

Les techniques voltamétriques utilisées dans ce travail sont :

- La voltamétrie cyclique,
- La voltamétrie à onde carrée.

II.2.1. La voltamétrie cyclique

En voltamétrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, comme montré ci-dessous (figure 4).

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) fonction du potentiel (E). Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration de l'analyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel, qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, l'information sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique.

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

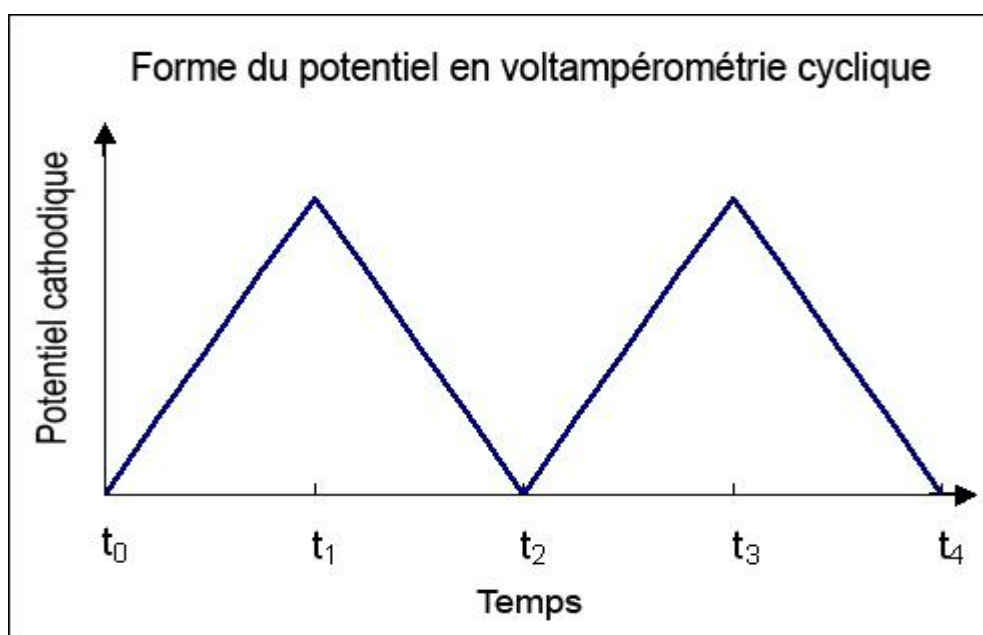


Figure 4: Fonction imposée

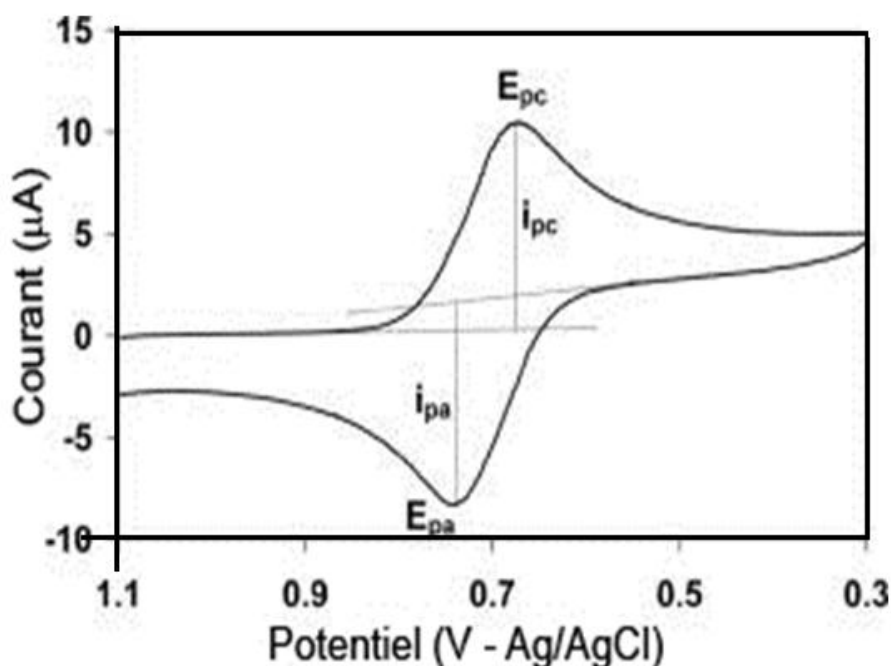


Figure 5: Voltamogramme cyclique enregistré pour une espèce Red seule en solution.

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 [8-12].

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.

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 voltamogramme, les courbes d'oxydation et de réduction.

En électrochimie, on utilise souvent l'équation de Nernst (II-5):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (II-5)$$

Avec E° : 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 [13]:

$$I_p = K A n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} C \quad (II-7)$$

Avec K : coefficient numérique,

A : surface de l'électrode (cm^2),

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

v : vitesse de balayage ($v.s^{-1}$),

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

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 :

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.06/n \quad (II-8)$$

Avec n nombres d'électron mis en jeu.

Le potentiel standard pour un système réversible est donné par :

$$E^\circ = (E_{p,a} + E_{p,c})/2 \quad (II-9)$$

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.

II.2.2. La 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 6). 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 7). 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 sensibilité, en prenant avantage des réponses temporelles différentes du i_f et i_c . En effet, après un changement instantané de potentiel, la décroissance du courant capacitif a lieu plus rapidement que la décroissance du courant faradique. En voltamétrie à onde carrée, deux courants sont mesurés : celui mesuré à la fin de pulse haut et celui mesuré à la fin du pulse bas. Ces deux courants sont ensuite automatiquement soustraits pour donner le courant (visualisé). Le signal est sous forme de pics et la variation de potentiel peut être rapide. Cette méthode autorise des vitesses de balayage de plus de 1 V s⁻¹.

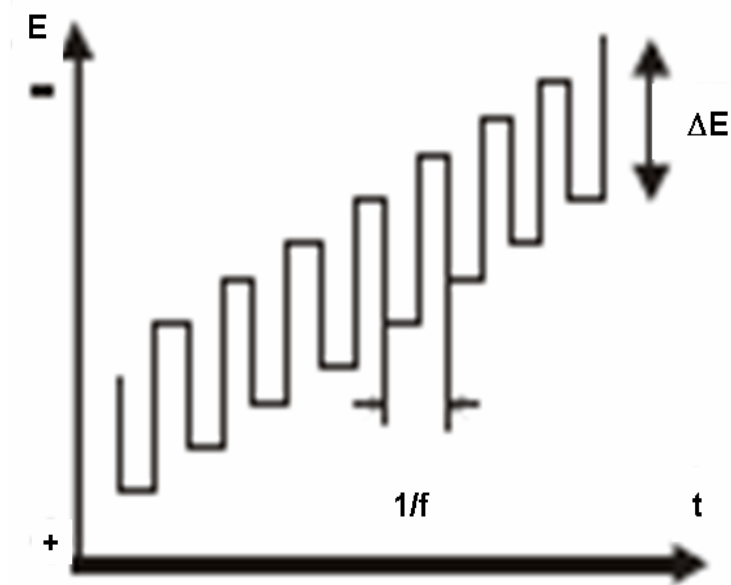


Figure 6: Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps.

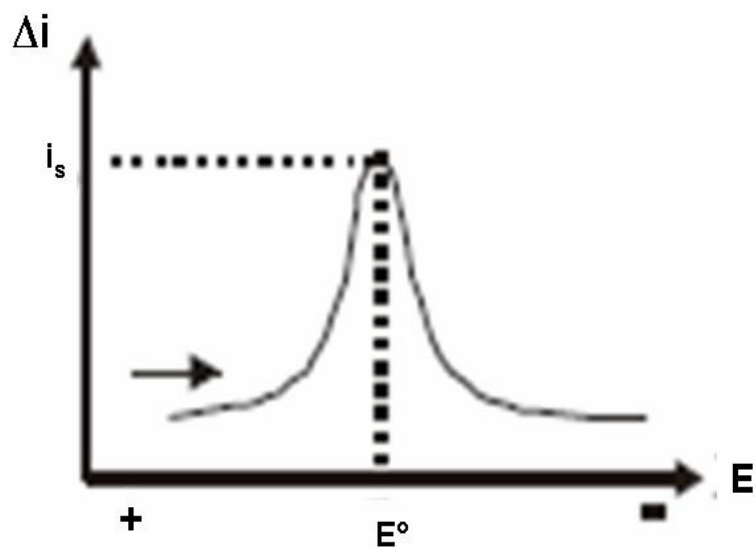


Figure 7: Voltamogramme résultant de la voltamétrie à onde carrée.

III. Spectroscopie d'impédance

De tous les travaux traitant de la spectroscopie d'impédance appliquée à l'électrochimie, nous citerons plus particulièrement les ouvrages de B. Trémillon, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella et C. Gabrielli [14, 22, 23].

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension...

Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z .

Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancemétriques a été introduite en 1960 par Sluyters [24]. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne.

$$\mathbf{Z}(\omega) = |\mathbf{Z}|.\exp(\mathbf{j} \mathbf{f}) = \mathbf{Re}(\mathbf{Z}) + \mathbf{j}.\mathbf{Im}(\mathbf{Z}) \quad (II-10)$$

D'où il découle deux types de tracé, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Nous avons vu précédemment que le courant était dû à un transport de charge qui donne un courant faradique I_F et un courant capacitif I_C dû à la variation de charges inter-faciales. En conséquence, le circuit équivalent appelé aussi schéma de Randles, sont respectivement les impédances capacitives et faradiques de l'interface est donné par la figure 8 où R_e est la résistance série de l'électrolyte, C_d et Z_F sont respectivement les impédances capacitives et faradiques de l'interface.

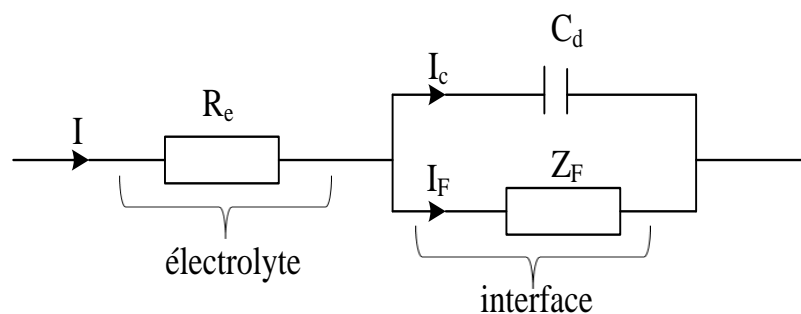


Figure 8: circuit équivalent d'un système électrochimique (Schéma de RANDES).

- **Calcul de l'impédance faradique**

Tout calcul d'impédance impose la connaissance de la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence. Bien souvent cette impédance dépend du point de fonctionnement choisi pour analyser le système considéré.

Les systèmes électrochimiques ne dérogent pas à la règle et c'est pour cela qu'il faut pour le calcul de l'impédance, se placer dans les conditions opératoires choisies, en tenant compte que le signal alternatif de mesure doit être de faible amplitude pour pouvoir linéariser le système ou effectuer des simplifications.

→ **Cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie [14, 23] :**

Le courant faradique I_F s'exprime comme nous l'avons montré précédemment, sous la forme :

$$I_F = I[E, \dot{C}_1(t)] \quad (II-11)$$

On peut supposer que $\dot{C}_1(t)$ est de la même forme que $E(t)$ et $I(t)$. Nous pouvons donc l'exprimer ainsi :

$$\dot{C}_1(t) = \dot{C}_{10}(t) + \Delta \dot{C}_1(t) \quad (II-12)$$

Où le terme d'indice 0 correspond à l'état stationnaire.

Dans ces conditions, les variations du courant en fonction des variations de tension et de concentration sont données par la relation :

$$j \cdot \omega \cdot \Delta C_1(x) = D_1 \cdot \frac{\delta \Delta C_1(x)}{\delta x} \quad (II-13)$$

Où x est l'axe perpendiculaire au plan de l'électrode, et ω la pulsation du signal.

L'intégration de cette équation et la prise en considération des conditions aux limites pour la diffusion naturelle semi-infinie permettent d'obtenir la variation du courant en fonction de la variation de la tension et permettent de tirer l'expression de l'impédance faradique.

$$\frac{1}{R_{tc}} \Delta E = \Delta I_F \cdot \left(1 + \left(\frac{KC}{\sqrt{D_1 \omega x}} + \frac{Ka}{\sqrt{D_1 Red}} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{j \omega}} \right) \quad (II-14)$$

Soit pour l'impédance :

$$Z_F(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I_F} = R_{tc} \cdot \left(1 + \frac{\lambda}{\sqrt{j \omega}} \right) \quad (II-15)$$

Où :

$$\lambda = \frac{KC}{\sqrt{D_1 \omega x}} + \frac{Ka}{\sqrt{D_1 Red}} \quad (II-16)$$

On en déduit que l'impédance faradique peut être décomposée en une résistance de transfert R_{tc} et une impédance issue du processus diffusionnel, appelée « impédance de Warburg (Z_W) » :

$$Z_W = \frac{R_{tc} \cdot \lambda}{\sqrt{j \cdot \omega}} \quad (II-17)$$

En conséquence, le schéma de Randles devient comme représenté sur la figure 9 où l'impédance faradique a été remplacée par la résistance R_{tc} et l'impédance de Warburg Z_W .

Le diagramme de Nyquist (figure 10) permet de calculer la résistance de l'électrolyte R_e pour les hautes fréquences, l'impédance de Warburg pour les basses fréquences à partir de l'asymptote à 45° et le demi-cercle aux moyennes fréquences permet d'accéder à la constante de temps $R_{tc} \cdot C_d$.

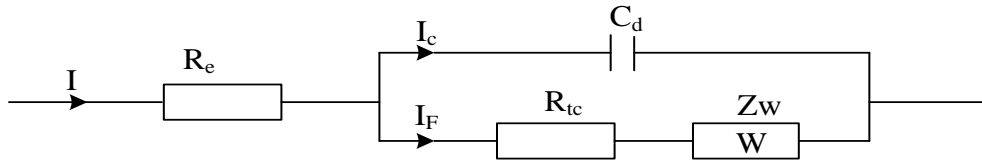


Figure 9 : circuit équivalent d'un système électrochimique (Schéma de RANDLES).

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

Lors de l'étude des systèmes électrochimiques par impédance, les diagrammes sont souvent plus complexes. Ils font apparaître de la sortie, d'une manière générale, deux types de boucles de variations d'impédance (figure 10) :

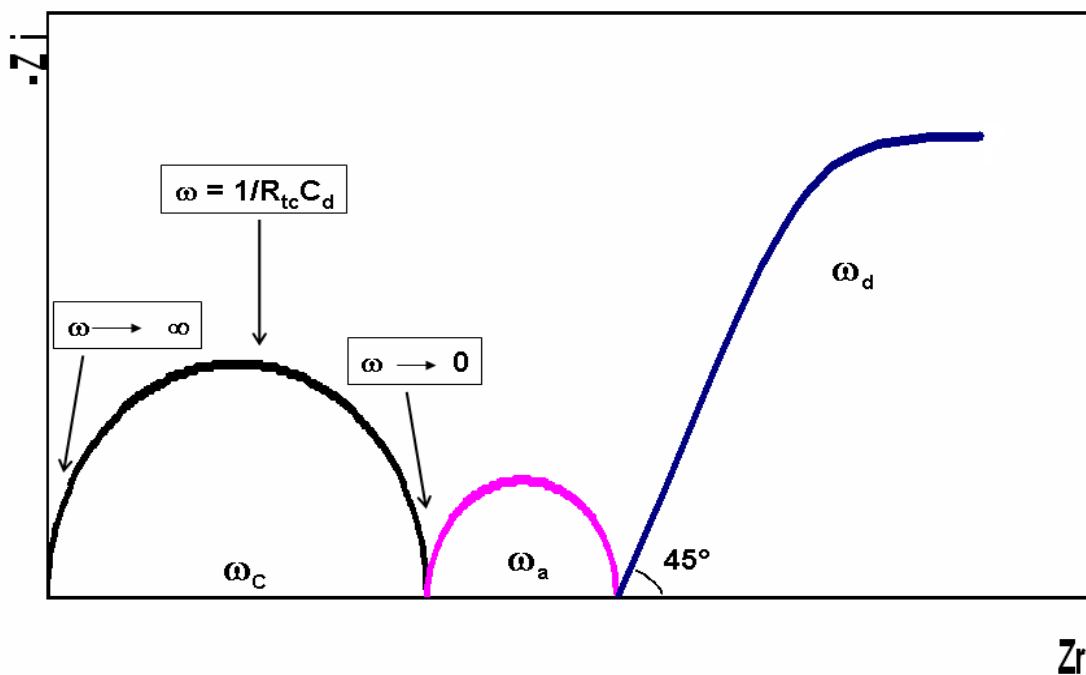


Figure 10: Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la pulsation ω . Cas idéal où les pulsations ω_c , ω_a , ω_d sont suffisamment différentes les unes des autres.

Une boucle (circulaire) à haute fréquence, correspondant au couplage capacité interfaciale-résistance de transfert de charge (au potentiel E° imposé), caractérisée par la fréquence f_c (fréquence du sommet de la boucle) : cette boucle est désignée par le terme de « boucle capacitive » ; elle permet (en principe) d'atteindre les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) (détermination du rayon de l'arc de cercle), de la capacité de la double couche

(Cd) (à partir des valeurs de f_c et de R_{tc}) et de la résistance de cellule R_c (par extrapolation de l'arc de cercle jusqu'à l'axe des réels, à fréquence infinie).

Des boucles à basse fréquence, attribuées aux phénomènes de surface, adsorption d'intermédiaires réactionnels ou processus de diffusion de surface. Cette dernière correspondant à l'intervention prédominante du processus faradique (transfert de charge à l'interface d'électrode et processus diffusionnel), le passage de courant alternatif par le processus capacitif interfacial se trouvant alors bloqué. Cette boucle que l'on désigne par le terme de « boucle de diffusion », peut être caractérisée par la fréquence de diffusion (f_d). Son amplitude mesurée sur l'axe des réels est fonction à la fois de R_{tc} et des caractéristiques du processus diffusionnel mis en jeu, notamment de l'épaisseur de la couche de diffusion.

→ **Cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie [14,15] :**

Dans ces conditions, l'hypothèse de Nernst est utilisée. Les différents auteurs [14, 23] supposent que la concentration d'espèce diffusante varie linéairement sur toute la largeur de la couche de diffusion. De ce fait, nous avons les conditions aux limites en $x = 0$ (près de l'électrode) et en $x = d$ (largeur de la couche de diffusion) qui permettent de calculer l'expression du courant et donc de l'impédance de Warburg. Cette expression est donnée par l'équation (II-18).

$$Z_{F(\omega)} = R_{tc} \cdot \left(1 + \frac{Kc \cdot \text{th} \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D_{ox}}} \right)}{\sqrt{j\omega D_{ox}}} + \frac{Ka \cdot \text{th} \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D_{Red}}} \right)}{\sqrt{j\omega D_{Red}}} \right) \quad (II-18)$$

IV. Chronoampérométrie

En chronoampérométrie, on impose à une électrode de travail un saut de potentiel pendant une durée donnée. Cette perturbation crée un courant de réduction ou d'oxydation d'un système redox en solution dont on suit l'évolution en fonction du temps pendant la durée de l'application du potentiel (figure 11).

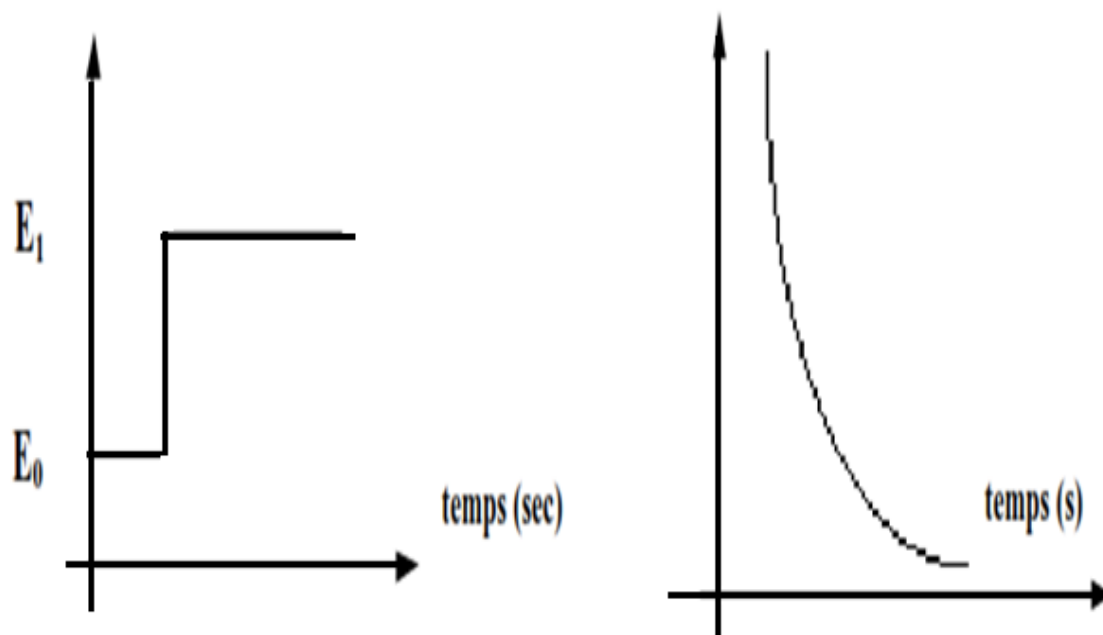


Figure 11: Saut de potentiel en fonction du temps appliqué lors d'une chronoampérométrie et aspect de la variation de courant obtenue avec un couple redox ox/red [25].

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

$$i = K C (D/t)^{1/2} \quad (II-19)$$

Avec K : coefficient numérique,

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

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

La sensibilité de l'analyse est influencée par la présence des impuretés électroactives dans l'électrolyte, ceci donne un courant appelé résiduel, ce dernier dépend également de la nature de l'électrode et des traitements chimiques et électrochimiques qui lui ont été imposés [26,27]. La mise sous tension d'électrode de travail crée un courant capacitif qui s'annule rapidement.

V. Chronopotentiométrie

Les techniques électroanalytiques font intervenir essentiellement trois grandeurs (ou une fonction qui en dérive, par exemple l'impédance électrochimique) qui sont le courant i , le potentiel E et le temps t . Etymologiquement, la chronopotentiométrie est une mesure du potentiel E en fonction du temps t . En pratique, on impose à l'aide d'un ampérostatis (générateur à courant contrôlé) l'intensité de courant qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, et on mesure la différence de potentiel existant entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence. L'électrochimie à courant imposé peut revêtir diverses formes selon le signal d'excitation imposé i , constant ou variable avec le temps. Généralement on se limite au signal non nul (ce qui implique au moins une réaction électrochimique) et constant (figure 12).

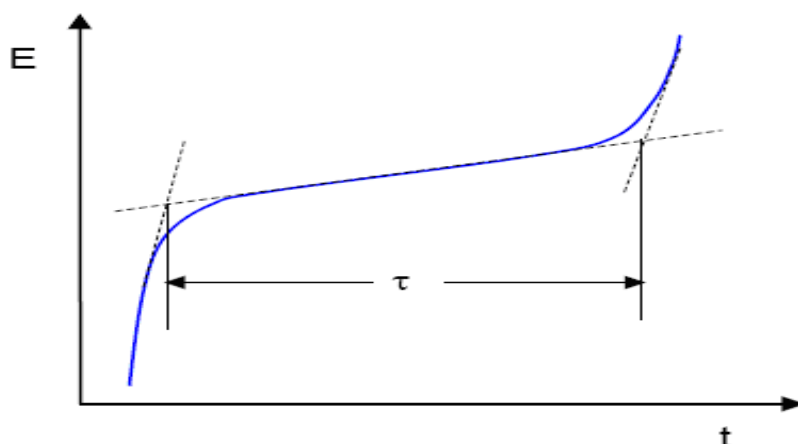


Figure 12: Chronopotentiogramme typique d'un système électrochimique réversible.

Dans le cas considéré, c'est-à-dire dans celui de l'existence d'une réaction électrochimique en régime de diffusion pure, la modification transitoire des espèces électroactives qui en résultent entraîne une variation temporelle de la réponse à toute excitation électrique appliquée à l'électrode indicatrice. Le potentiel de l'électrode change alors rapidement de telle sorte que la réaction électrochimique d'une seconde espèce électroactive puisse produire. Le temps qui s'écoule entre l'instant où l'on impose le courant i et celui où le potentiel varie brusquement est noté τ , on l'appelle temps de transition. Le temps τ est relié à la concentration et au coefficient de diffusion de l'espèce électroactive considérée par l'équation de Sand [28] :

$$i \tau^{1/2} = 85500 n D^{1/2} A C \quad (II-20)$$

Avec A : surface de l'électrode (cm^2),

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

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

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

VI. 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 divisé en trois régions :

- l'infrarouge lointain de 10 à 400 cm^{-1}
- l'infrarouge moyen de 400 à 5000 cm^{-1}
- 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.

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.

VII. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser l'organisation des films de poudre. Cette méthode est basée sur les interactions d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ et la matière organisée.

Le cristal diffracte les rayons X quand la distance entre les atomes du matériau organisé est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la radiation incidente.

La longueur d'onde λ , la distance entre les plans cristallins d (hkl désignent les indices de Miller et caractérisent une famille de plans) et l'angle de diffraction θ , sont reliés par la relation de Bragg (équation (II-21)) :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (II-21)$$

On peut voir une illustration du montage de diffraction des rayons X à la figure 13. 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.

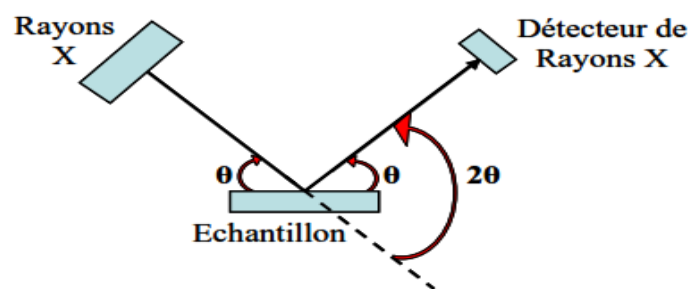


Figure 13 : Illustrations du montage de Bragg de diffraction des rayons X et de la définition des Angles

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).

VIII. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour obtenir des images et caractériser la surface et la morphologie des films électro-déposés sur les différents substrats.

Le principe de cette technique est de balayer la surface des échantillons par un faisceau d'électrons de haute énergie, ce qui engendre l'émission d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ceux-ci, issus d'une faible profondeur, sont collectés et vont permettre de reconstruire une image agrandie de la surface de l'échantillon. La résolution peut atteindre les $0,1 \text{ \mu m}$. L'échantillon d'acier conducteur est fixé par du scotch conducteur permettant d'évacuer les électrons qui bombardent la surface afin d'éviter que les électrons ne soient réfléchis et ne perturbent la qualité de l'image.

Les poudres ont été examinées par microscopie électronique à balayage. Les poudres dispersées et collées sur le porte échantillon sont métallisées sous vide afin de les rendre conductrices.

L'examen des micrographies renseigne sur la forme des cristallites, la distribution des formes et des tailles, l'état d'agglomération, et sur la porosité.

IX. Microscopie électronique par Transmission (MET)

Le microscope électronique par transmission est un microscope électronique permettant de visualiser des objets bien plus petits que des cellules.

Le microscope électronique par transmission (MET ou TEM en anglais) utilise un faisceau d'électron à haute tension, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

Les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis, qui doit à la fois conserver sa structure et être conducteur pour laisser passer le faisceau d'électrons. Des coupes très fines de l'échantillon sont réalisées à l'ultramicrotome (de 60 à 100 nanomètres). Des colorations aux métaux lourds sont également possibles pour augmenter les contrastes de structures particulières des échantillons, préalablement placées sur des grilles d'observation.

Si la préparation des échantillons est plus longue et plus contraignante que pour une microscopie optique, la résolution offre une vue incomparable des structures. La microscopie électronique par transmission permet de visualiser les organites intracellulaires, des virus, des cristaux...

X. Surfaces spécifiques d'échanges (méthode BET)

La méthode de la mesure de surfaces spécifiques présente l'avantage de fournir deux paramètres concernant la connaissance de la structure du solide : l'étendue de l'interface solide gaz et une estimation de l'énergie d'adsorption. Nous pouvons obtenir également une estimation de la microporosité et de la méso porosité. La surface spécifique se détermine à partir de la mesure de la pression relative qui permet de calculer le nombre de molécules de gaz adsorbées. 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 :

$$St = 3.98 [1-P/P0] [Ades/Acal] Vcal \quad (II-22)$$

$P/P_0 = 0,3$ 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 la formule :

$$S = S_t/M \quad (II-23)$$

M : masse de l'échantillon

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

Références

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "*Electrochimie. Principes, Méthodes et Applications*", Masson, Paris (1983).
- [2] W. Lorenz, *Z. Naturforsch.*, 9a (1954) p716.
- [3] J. Bockris, G.A. Razumney, "*Fundamental aspects of electrocrystallization*", Plenum press, New-York (1967) p27.
- [4] J. Bockris, B.E. Conway, *Electrochim. Acta*, 3 (1961) p340.
- [5] F. Lenoir, R. Wiart, Extrait de "*Métaux, Corrosion, Industrie*", 557/558 (1972).
- [6] J.W. Dini, "*Electrodeposition, the materials science of coatings and substrat*", Noyes Publications (1992) p195.
- [7] H.H. Girault, *Electrochimie : physique et analytique*, Presses polytechnique et universitaires romandes, (2001).
- [8] W. Kemula, Z. Kublik, *Nature*, 182 (1958) 793.
- [9] R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37 (1965) 667.
- [10] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie, principes, methods et applications*, Masson, Paris, (1983).
- [11] R.N. Adams, *Electrochemistry at solid electrodes*, M. Dekker, New York, (1969).
- [12] R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
- [13] P. Skladal, *Electroanalysis*, 9 (1997) 745.
- [14] B. Trémillon "Electrochimie analytique et reactions en solution", *Masson, Tome 2*, (1993).
- [15] F. Bedioui "Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale", *technique de l'ingénieur, réf : P2126*.
- [16] F. Bedioui "Voltampérométrie. Phénomènes couplés au transfert électronique", *technique de l'ingénieur, réf : P2127*.
- [17] A. Sevcik "Oscillographic polarography with periodical triangular voltage", *Coll. Czech. Chem. Com.* 13, (1948), Pages 349.
- [18] R.S. Nicholson, I. Shain "Theory of stationnary electrode polarography", *Anal. Chem.* 36, (1964), Pages 706.
- [19] W.H. Reinmuth "Nernst-controlled currents in hanging-drop polarography", *J. Am. Chem. Soc.* 79, (1957), Pages 6358.
- [20] H. Matsuda, Y. Ayabe "Zur theorie der Randles-Sevcikschen kathodenstrahl-polarographie", *Zeit. Elektrochem.* 59, (1955), Pages 494.
- [21] R.E. White, J.O.M. Bokris, B.E. Conway, E. Yeager "Comprehensive treatise of electrochemistry", *Plenum Press, Volume 8*, (1984).
- [22] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella "Cinétique électrochimique", *Hermann*, (1996).
- [23] C. Gabrielli "Méthode électrochimique, Mesure d'impédance", *Technique de l'ingénieur, réf : P2210*.
- [24] J.H. Sluyters "On the Impedance of Galvanic Cells", *Rec. Trav. Chim.* 79, (1960), 1092-1100.
- [25] C. Gabrielli, M. Keddou, H. Perrot, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 1125-1132.
- [26] B.D. Epstein, E. Dalle-Molle, J.S. Mattson, *Carbon*, 9 (1971) 609.
- [27] V.L. Snoeyink, W.J. Weber, *Progr. Surface Membrane Sci.*, 5 (1972) 63.
- [28] H.J.S. Sand, *Phil. Mag.*, 1 (1901) 45.

Chapitre III :
**Capteurs Electrochimiques pour la détection des traces de Plomb,
Cadmium et cuivre**

Introduction

Un environnement préservé et dénué de toute menace toxique, une eau et des aliments sains sont des préoccupations dont l'importance ne cesse de croître dans notre société. Pour répondre à ces exigences légitimes, des recherches scientifiques complexes sont mises en œuvre et leurs efficacités sont intimement liées à la qualité des outils analytiques mis à leur disposition [1].

L'approche électrochimique, qui a été longtemps délaissée, a depuis une quinzaine d'années connue un regain d'intérêt avec l'avènement des nouveaux capteurs électrochimiques. Ceux-ci sont des dispositifs souvent simples et compacts transformant le signal biochimique et/ou chimique en un signal électrique facilement exploitable. Ils sont en général constitués d'une partie sélective (couche sensible), et d'un système transducteur transformant en signal électrique les modifications physico-chimiques induites par la reconnaissance dans la couche sensible. Ils disposent aussi d'un environnement d'exploitation qui permet notamment le traitement électrique des signaux. 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 [1].

Les métaux lourds sont connus par leurs effets nocifs pour l'environnement [2]. La contamination de l'environnement par des traces de métaux toxiques, en particulier, le plomb et le cadmium, constitue actuellement un souci majeur chez plusieurs pays. Il en résulte une demande croissante en moyens d'analyse de polluants, en particulier dans les milieux naturels, car il est nécessaire de pouvoir les identifier et de les quantifier sous forme de traces et d'ultra-traces à l'aide de méthodes d'analyses fiables, sensibles, reproductibles et peu coûteuses [3].

Les méthodes électroanalytiques utilisant des électrodes chimiquement modifiées ont connu un développement considérable ces dernières années pour la détection de ces micropolluants organiques et inorganiques. Ces électrodes ont été utilisées pour leur grande sensibilité dans différents solvants et pour leur longue durée de vie [3-4]. Les modificateurs d'électrodes sont spécialement choisis pour capter d'avantage des analytes avant de les caractériser par des méthodes voltamétriques. Plusieurs modificateurs ont été utilisés en engendrant une haute sélectivité et sensibilité comme le dithizone [5], et la poudre de bismuth [6]. Les méthodes voltampérométriques sont particulièrement utilisées pour l'analyse d'une grande variété des composés organiques notamment le p-nitrophénol [7-9].

I. Partie expérimentale

I.1. Appareillages

Les expériences électrochimiques ont été menées par un potentiostat voltalab (PGSTAT 100 modèle, Eco Chemie B.V., Utrecht, les pays bas) contrôlé par le logiciel voltalab master 4. Les électrodes d'acier modifiées à pâte du carbone et le phosphate naturel, celles de cuivre modifiées par l'argile, ont été utilisées comme électrode 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 (EC). Le pH mètre (Copenhagen, PHM210, Tacussel, French) a été utilisé pour ajuster les valeurs du pH.

I.2. Réactifs

Les solutions standards ont été préparées à partir des solutions du nitrate de plomb, nitrate de cadmium et du nitrate du cuivre respectivement. Ces produits ont été de marque Fluka. Toutes ces solutions ont été préparées avec de l'eau bi distillée. La Pâte de carbone a été fournie par (carbone, Lorraine, ref. 9900, français). Tous les produits chimiques étaient de qualité analytique et utilisé sans autre purification.

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.

I.3. Préparation des électrodes d'acier modifiées à pâte de carbone et du phosphate Naturel

I.3.1. Electrodeposition du Phosphate Naturel sur l'électrode d'acier modifiée par la pâte de carbone

I.3.1.1. Composition et caractérisation du Phosphate Naturel

Les phosphates naturels sédimentaires tiennent leur source des dépôts des excréments d'espèces marines sur fond océanique. Ils sont généralement formés en zone côtière peu profonde. Les gisements exploités dans plusieurs parties du monde, se présentent avec des propriétés chimiques et physiques très contrastées. Les phosphates marocains sont de loin les plus importants aussi bien en quantité qu'en qualité [11].

I.3.1.2. Composition Minéralogique du Phosphate Naturel

Les phosphates naturels comportent une variabilité texturale et structurale liées à leurs origines. Le phosphore se trouve combiné sous différentes espèces minéralogiques dont la plus répandue, est la fluoroapatite carbonatée cristallisée dans le système hexagonal P63/m.

Cette apatite se trouve plus ou moins substituée et/ou associée à de multiples composés minéraux et organiques qui forment la gangue. Le tableau 1 ci-dessous donne la composition minéralogique du phosphate naturel de la région de Khouribga utilisé dans cette étude.

Tableau 1 : La Composition Minéralogique du phosphate Naturel de la Région de Khouribga [11]

Element	CaO	P ₂ O ₅	F	CO ₂	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
%masse	52.70	33.60	4.30	4	0.66	0.28	0.05	0.45	0.20	1.20

La gangue peut être soit extérieure aux grains phosphatés (éxogangue), soit incluse dans les grains (endogangue).

La taille, la nature, et la quantité de la gangue influencent fortement les propriétés de l'apatite phosphatée. Les minéraux les plus répandus sont:

- Les carbonates sous deux formes principales: la calcite CaCO₃ et la dolomite (Ca, Mg(CO₃)₂).
- Les minéraux siliceux sous différentes formes: quartz (SiO₂), l'opale (SiO₂, nH₂O), et divers silicates d'alumine de fer et de magnésium.
- Les sulfates représentés par le gypse CaSO₃, 2H₂O et l'anhydrite CaSO₄.
- Le fer sous forme oxyde (Fe₂O₃) ou hydroxyde.
- La matière organique généralement en faible abondance 0.1 % à 0.6 % résultant de la transformation des restes d'organismes vivants et de débris organiques divers enfuis au moment de la sédimentation phosphatée. Il s'agit de bitumes, d'acides humiques, fulviques, aminés....

1.3.1.3. Composition de la matière phosphatée

Parmi tous les phosphates, les apatites sont les plus abondantes. Le composé le plus fréquent dans la nature est la fluoroapatite avec ses variétés carbonatées et hydroxylées, cette apatite se trouve plus ou moins substituée avec d'autres éléments. Les substitutions les plus importantes dans la plupart des gisements sédimentaires sont:

- Substitution des ions fluorures par les ions chlorures ou hydroxydes pour former la chloroapatite et l'hydroxyapatite.
- Substitution des ions orthophosphates PO₄³⁻ par les carbonates CO₃²⁻ pour donner une fluoroapatite carbonatée (francolite).
- Substitution de Ca²⁺ par Na⁺ et Mg²⁺

Les hydroxyapatites carbonatées sont d'un intérêt primordial pour les biologistes, car ces composés sont les principaux constituants des os et des dents de mammifères.

I.3.1.4. Structure des apatites

Les apatites répondent à la formule générale $Me_{10}(RO_4)_6X_2$, où Me est un métal bivalent ($Ca^{2+}, Ba^{2+}, Ln^{2+}, \dots$), RO_4 un anion trivalent ($PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, MnO_4^{3-}, \dots$), et X est un anion monovalent (F^-, Cl^-, OH^-, \dots). Ces matériaux constituent une famille cristallographique de composés solides isomorphes qui cristallisent dans le système hexagonal. Les figures 14 et 15 représentent la projection de la maille de l'hydroxyapatite.

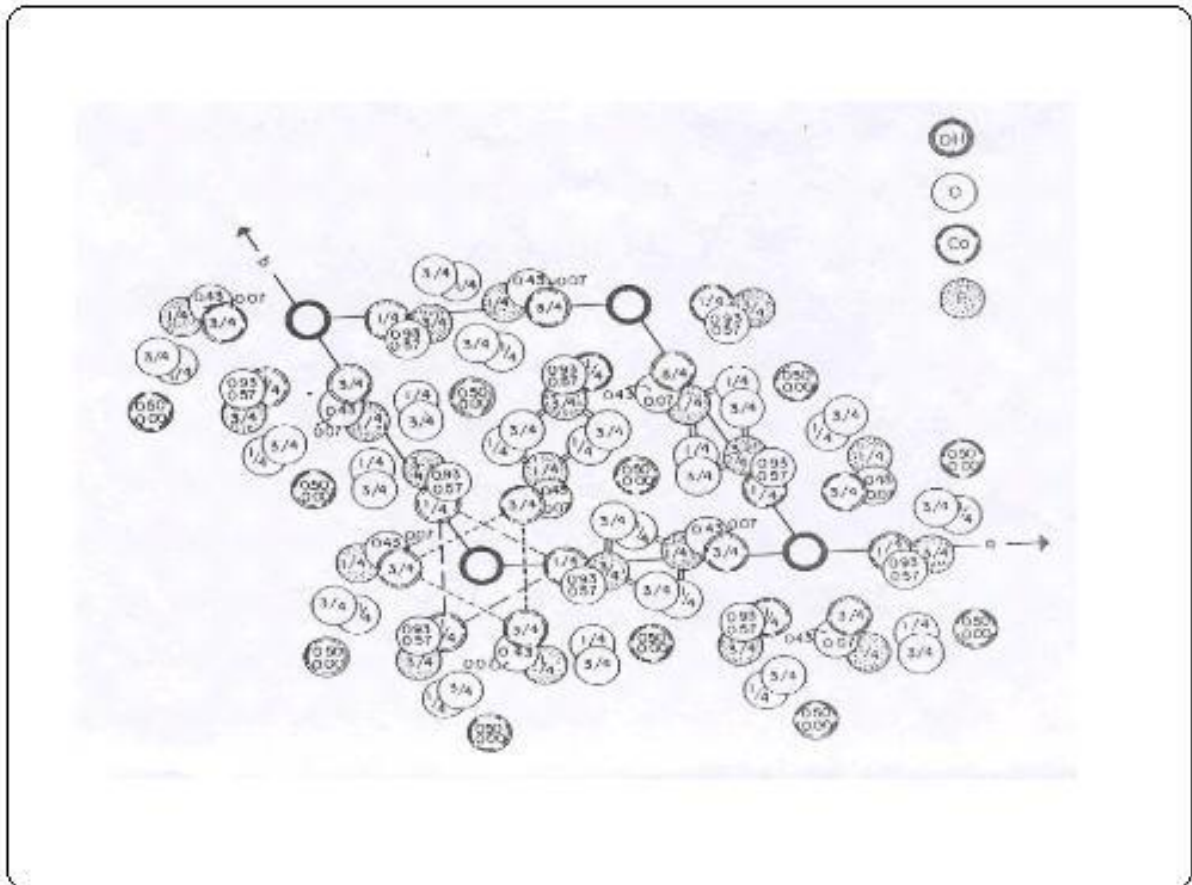


Figure 14 : Projection de la maille hexagonale sur le plan 001 de l'hydroxyapatite [10].

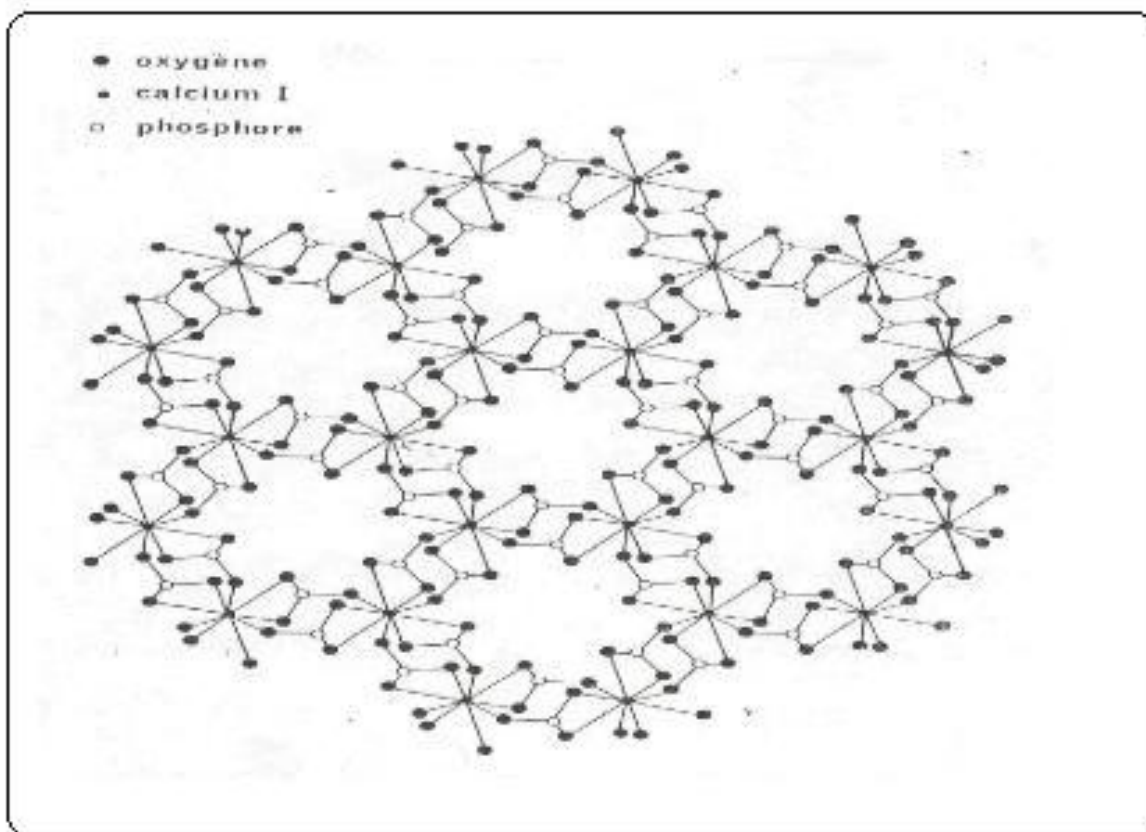


Figure 15 : Projection sur le plan de base 001 de la structure de l'apatite (on a retiré les ions OH^- ainsi que les ions calcium qui entourent l'axe sénaire hélicoïdal afin de mettre en évidence les tunnels) [10]

I.4. Procédure

Le support métallique (acier), plaque de dimension $1 \times 1 \text{ cm}^2$ a été poli avec un papier (SiC) de grade 600, nettoyé par l'acétone pure et de l'eau bi distillée et ensuite immergé dans une solution d'acide sulfurique pendant 5 min pour éliminer les oxydes formés sur sa surface.

L'anode est une plaque de platine de 1 cm^2 de surface. Ensuite, les deux électrodes ont été immergées dans une cellule contenant la pâte de carbone dans un premier temps, pour déposer ce dernier à la surface de la plaque d'acier, le phosphate est électro déposé en second lieu. Le courant continu (DC) appliqué par un galvanostat est maintenu constant au cours de la manipulation. Le dépôt de NP sur la surface d'acier modifiée par la pâte de carbone a été procédé sous 20 V pendant 48 heures.

Dans un premier temps, la procédure consiste à mesurer la réponse électrochimique de l'électrode d'acier modifiée par la pâte du carbone et le phosphate Naturel dans l'électrolyte K_2SO_4 (0.1 mol l^{-1}) contenant une concentration fixe de plomb.

Plusieurs électrolytes ont été testés (Na_2HPO_4 , K_2SO_4 et HClO_4). La meilleure réponse électrochimique mesurée quant au plus haut et meilleur signal analytique défini a été obtenue dans Na_2SO_4 , ce qui justifié le choix de cet électrolyte.

Le comportement électrochimique du plomb adsorbé a été étudié par voltamétrie cyclique et voltamétrie à onde carrée à la surface d'électrode d'acier à pâte du carbone modifiée par le phosphate naturel.

Les conditions optimales ont été établies en mesurant la variation de l'intensité de courants maximum en fonction des paramètres physicochimiques tels que: le temps de préconcentration, la charge de modificateur et le pH de la solution à la température ambiante.

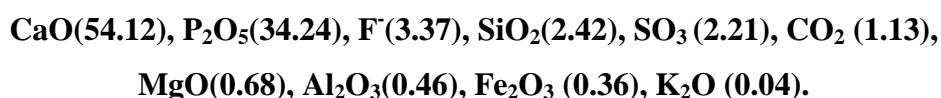
II. Résultats et discussion

II.1. Electrode d'acier modifiée par la pâte du carbone et le phosphate Naturel

Au cours des dernières années, les électrodes modifiées par les films inorganiques ont attiré une attention accrue en raison de leurs diverses applications. Divers matériaux inorganiques telles que l'argile [12], zéolites [13], les oxydes métalliques[14], l'apatite [15], les phosphate naturels marocains [16], Kaolin [17], le métal porphyrines[18], les métaux de transition [19], polyoxométallates[20], ont été utilisés pour élaborer des électrodes modifiées. Dans ce travail nous avons modifié une électrode d'acier par la pâte de carbone et le phosphate naturel, déposé par voie électrolytique. Les propriétés catalytiques des électrodes élaborées ont été évaluées par la détection de quelques traces de métaux lourds.

II.1.1. Morphologie de la surface

La morphologie de la surface de phosphate naturel a été observée par microscopie électronique à balayage (figure 16). Le traitement (lavage, calcination,...) décrit auparavant donne des particules compactes de fractions entre 100 et 400 μm riches en phosphate. Le phosphate naturel traité a la composition chimique suivante en pourcentage (%):



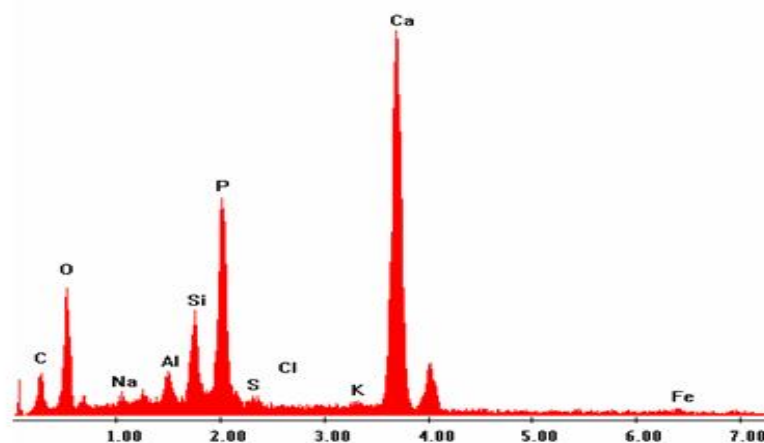
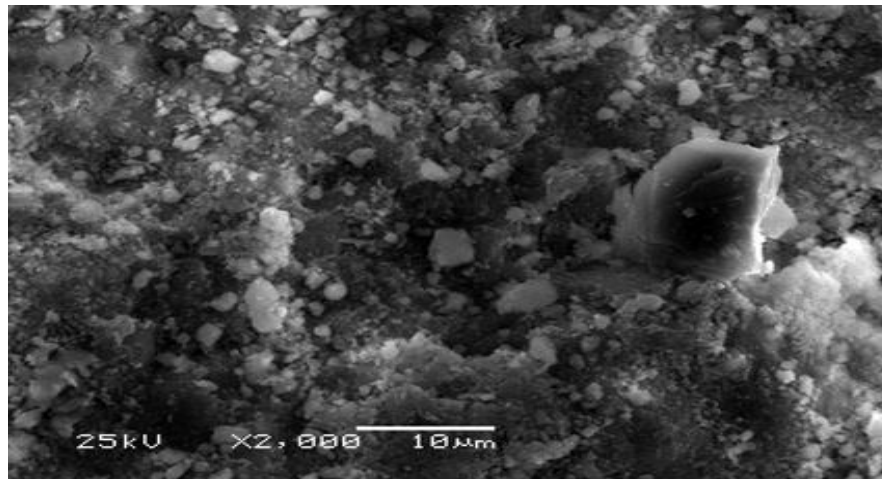


Figure 16: Micrographie électronique de phosphate naturel.

La structure cristallographique 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 17) et la spectroscopie d'émission infrarouge (figure 18). Le réseau de la fluoroapatite est très tolérant de substitutions des sites vacants, par exemple le calcium 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 faible surface spécifique de l'ordre de $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

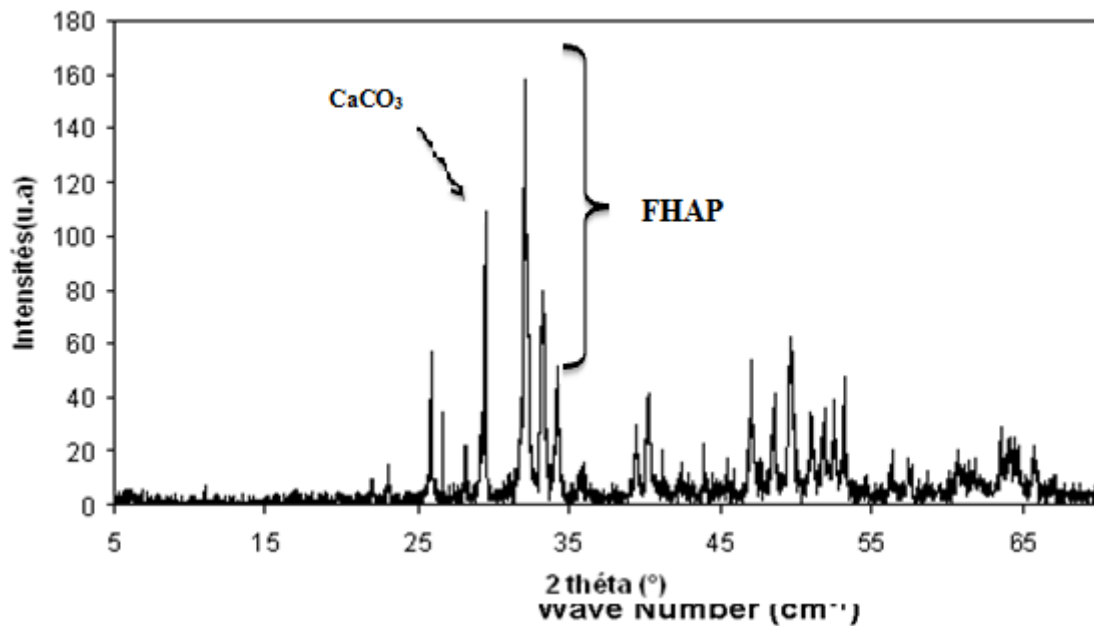


Figure 17: Spectre de diffraction X de phosphate naturel après traitement.

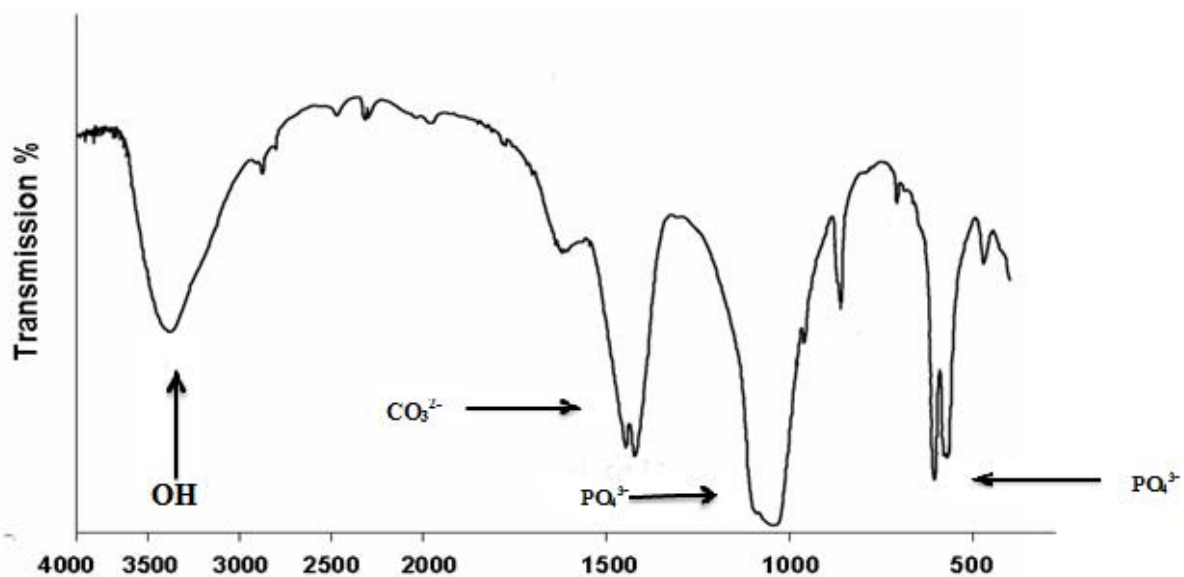


Figure 18: Spectre d'adsorption infrarouge de phosphate naturel traité à 900°C

II.1.1.1. Détection des ions Pb^{2+}

II.1.1.1.1. Analyses électrochimiques de surface

La caractérisation du Pb^{2+} à la surface de l'électrode d'acier et celle de l'électrode d'acier modifiée par la pâte de carbone et le phosphate naturel (NP-CPS), a été effectuée à l'aide de la voltamétrie cyclique. La figure 19 montre que l'électrode d'acier non modifiée n'est électro active à une bande de potentiel comprise entre -1500mV et 1000mV. Nous constatons que le voltamogramme enregistré a changé d'allure en présence de la pâte du carbone graphite et le

phosphate naturel, ce qui suggère que cette dernière est effectivement déposée à la surface de la plaque d'acier.

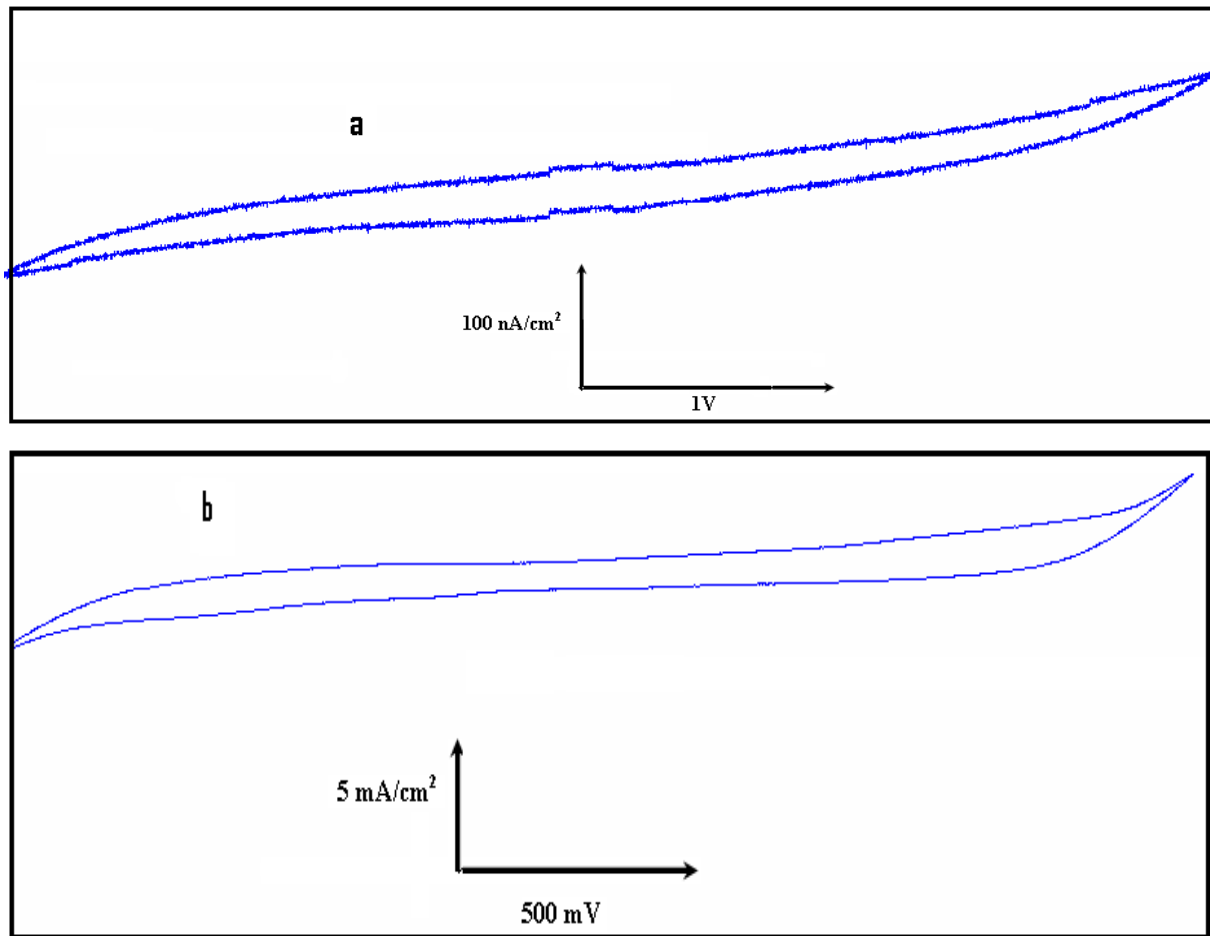


Figure 19: Voltampérogramme enregistré dans une solution 0.1 mol l^{-1} de Na_2SO_4 et à la vitesse de balayage de 100 mV/s de l'électrode d'acier (a) et de l'électrode d'acier modifiée par la pâte de carbone et le phosphate naturel (b)

L'étape de préconcentration nous a permis de constater après accumulation des ions pb^{2+} l'apparition d'un pic de réduction à -1.05 V et un autre un pic d'oxydation à -0.5 V ce qui a permis d'affirmer que le plomb a été effectivement adsorbée à la surface de l'électrode (figure 20).

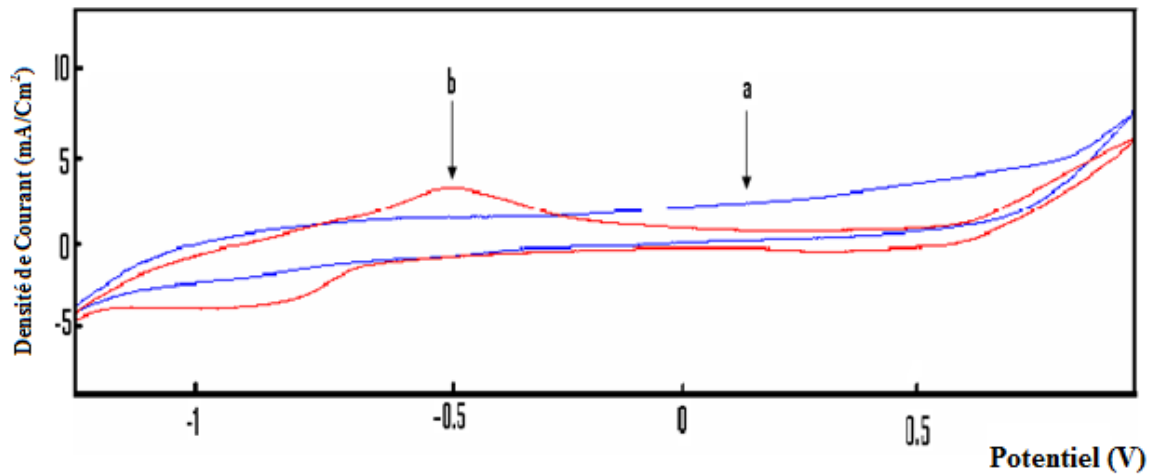


Figure 20: Voltampérogramme enregistré dans une solution 0.1 mol l^{-1} de Na_2SO_4 et à la vitesse de balayage de 100 Mv/s de l'électrode d'acier (a) et de l'électrode d'acier modifiée par la pâte de carbone et le phosphate naturel (b) contenant les ions Pb^{2+} à 10 mg/l .

Le mécanisme proposé pour l'électrode de NP-CPS est le suivant :

a. L'étape d'accumulation



b. Etape de réduction



c. Etape de Ré dissolution anodique



La figure 21 illustre le voltamogramme à onde carrée enregistré pour l'électrode d'acier modifiée, successivement par la pâte de carbone graphite et le phosphate naturel, en milieu Na_2SO_4 (0.1 M et $\text{pH} = 7$) en présence et en absence du plomb. Nous constatons que la présence du Pb^{2+} se manifeste par l'apparition d'un pic, sur le voltamogramme (Fig. 21 (a)) à environ -0.4 V .

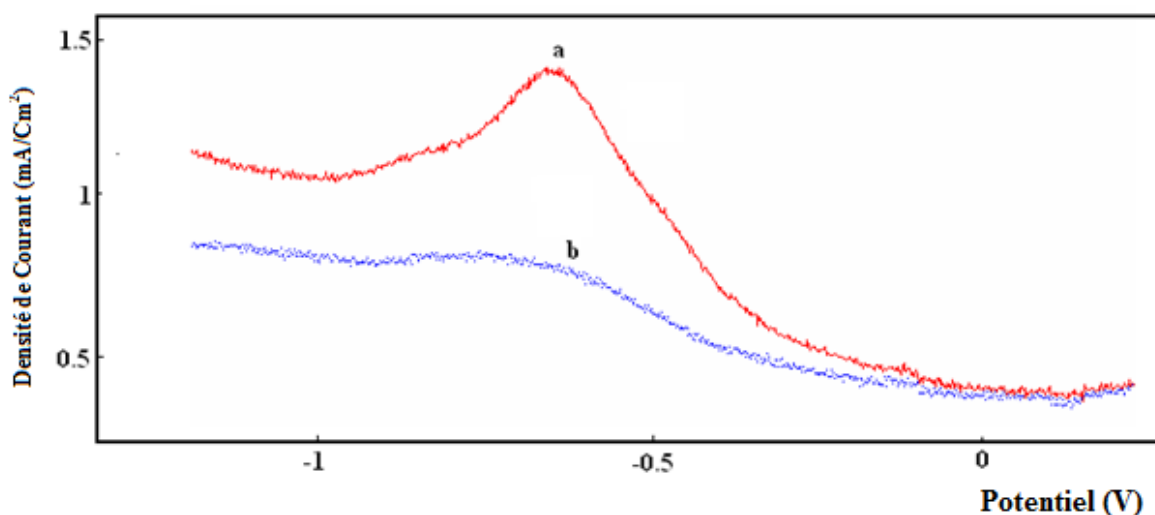


Figure 21: Voltamogramme à onde carrée enregistré pour l'électrode NP-CP-S, en milieu Na_2SO_4 (0.1 M, pH=7). (a) en présence du Pb^{2+} . (b) en absence du Pb^{2+} .

II.1.1.1.2. Variation de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage a été étudiée après une étape de préconcentration de 15 min, dans une solution Na_2SO_4 0.1 M, enrichi par 10mg/L de Pb^{2+} (Fig. 22). L'intensité du pic d'oxydation varie linéairement avec la vitesse de balayage dans la gamme de potentiel située entre 10 et 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Fig. 23). Cette linéarité traduit un phénomène de surface, les ions de plomb ont été, probablement, diffusés vers les sites vacants existants dans la pâte de carbone et le phosphate naturel

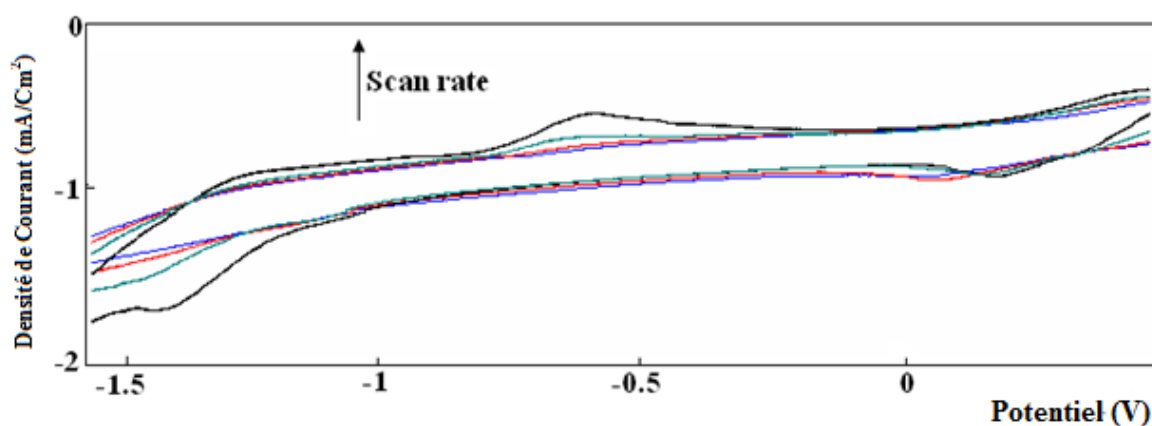


Figure 22: Voltamogramme cyclique, enregistré, dans une solution Na_2SO_4 0.1M contenant Pb^{2+} (10 mg/l), à différentes vitesses de balayage, pour l'électrode d'acier modifiée, conjointement, par la pâte de carbone et le phosphate naturel.

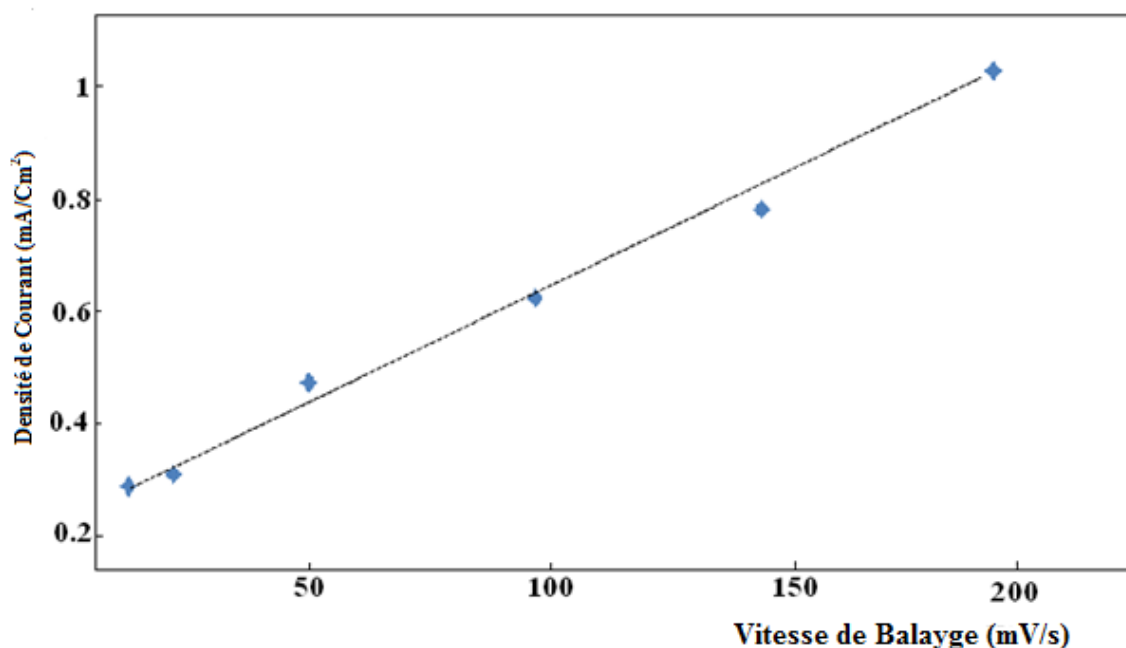
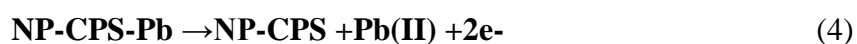


Figure 23: Influence de la vitesse de balayage sur les intensités de pics d'oxydation dans une solution de 0.1M de Na₂SO₄ contenant 10mg/l de Pb²⁺ (pH=7).

II.1.1.1.3. Optimisation de la réponse électrochimique du Pb²⁺

Pour optimiser la performance de l'électrode d'acier modifiée par la pâte de carbone et le phosphate naturel, destinée pour la détection du Pb²⁺, nous avons étudié les paramètres qui peuvent, éventuellement, influencer la réponse électrochimique du Pb²⁺, tels que, le pH de la solution, le temps de l'accumulation des ions Pb²⁺ (temps de préconcentration) et la concentration de la solution de Pb²⁺. L'intensité de courant des pics cathodiques et anodiques obtenus à l'aide de la voltamétrie à onde carrée dépend de plusieurs paramètres instrumentaux tels que, le pas de potentiel, l'amplitude et la vitesse de balayage.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés au pic anodique, qui correspond au processus de relargage du plomb en solution selon la réaction :



II.1.1.1.3.1. Influence du temps de préconcentration

Pour être applicable à une mesure sur site, une méthode analytique doit être rapide et l'étape d'accumulation doit être la plus courte possible. La variation du temps d'accumulation a été examinée (Fig. 24) pour la solution de 10mg/L de Pb²⁺ dans l'intervalle de temps compris entre 0 et 45 min. Les pics de courants d'oxydations décroissent graduellement avec le temps d'accumulation qui se situe entre l'intervalle 0-10 min. Après 10 min d'accumulation, la quantité de Pb²⁺ sur la surface de l'électrode d'acier modifiée croît avec l'augmentation du temps d'accumulation, jusqu'à 15 minutes pour se stabiliser à partir de 20 min, probablement,

un équilibre est atteint. Le courant électrique atteint son maximum à 15 min, c'est ce temps de préconcentration qui sera adopté par la suite.

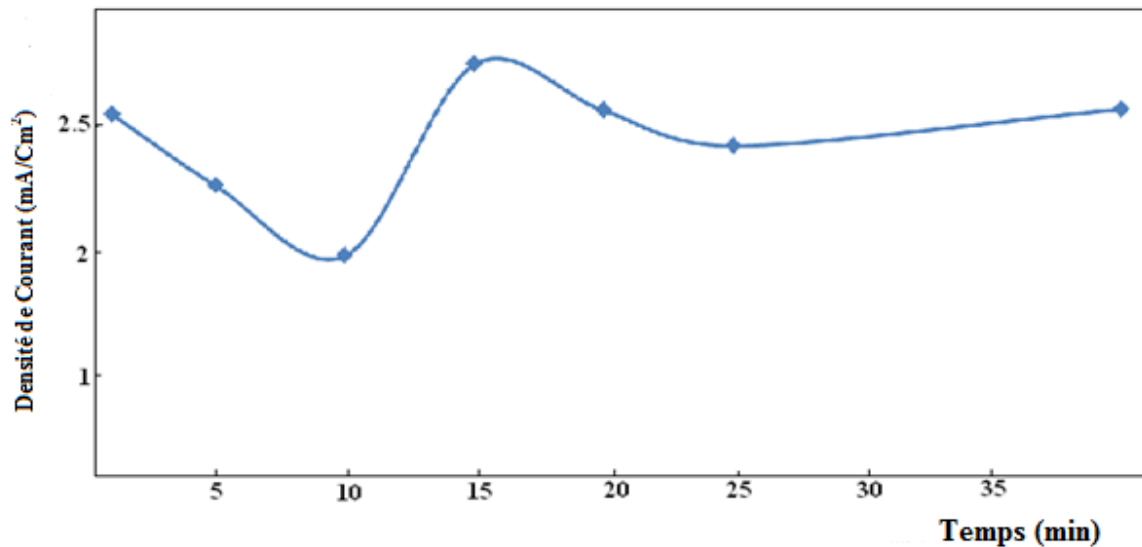


Figure 24 : Influence du temps de préconcentration sur les intensités de pics d'oxydation dans une solution de Na_2SO_4 0.1M contenant 10mg/l, à pH=7.

II.1.1.1.3.2.Effet du pH

Le pH de la solution de la cellule de préconcentration joue un rôle important pour l'optimisation des conditions d'étude. L'étape de préconcentration à circuit ouvert a été réalisée à partir d'une solution de 10mg/L de plomb. Les différents pH de cette solution ont été ajustés avec une solution concentrée d'HCl et de NaOH. Les expériences sont effectuées dans l'intervalle du pH variant de 1.0 à 13.0 (Fig. 25).

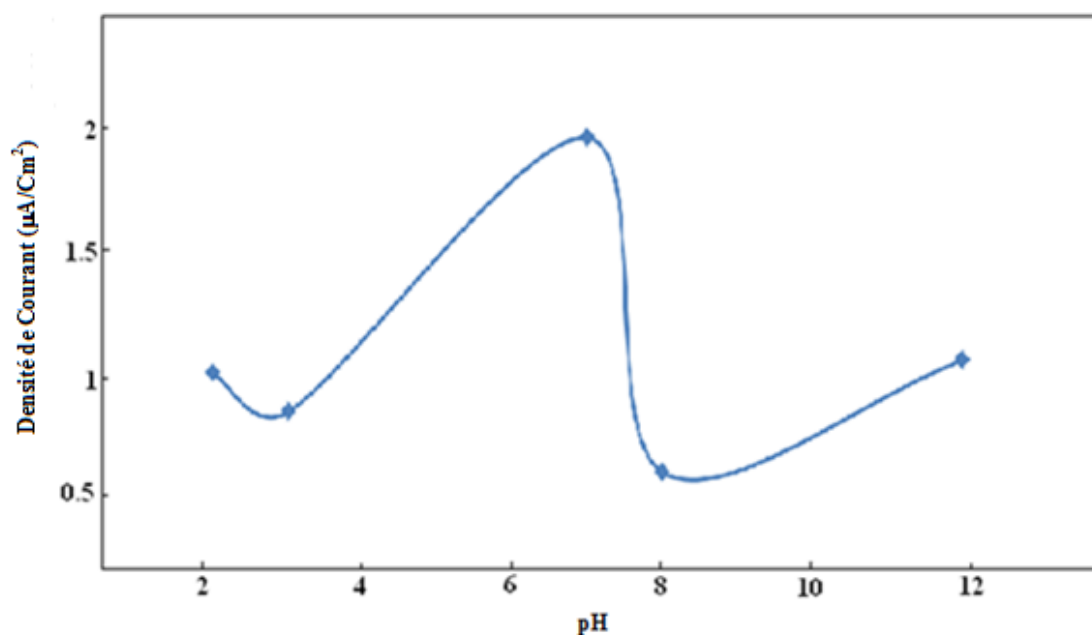


Figure 25 : Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydation dans une solution de Na_2SO_4 0.1M contenant 10mg/l pendant un temps d'accumulation de 15 min.

Ces résultats montrent que l'intensité des courants d'oxydation décroît brusquement après un $\text{pH}=7$. L'augmentation du pH conduit inéluctablement à l'augmentation du pic de courant après $\text{pH}=8$. Ceci est en accord avec une étude [21] qui a démontré que le plomb appartient à la première classe des métaux où l'ion métallique peut facilement et rapidement établir une liaison à un $\text{pH} \geq 5.0$.

II.1.1.1.3.3. Influence de la concentration des ions Pb^{2+}

La figure 26 montre les voltamogrammes à onde carrée enregistrés par l'électrode d'acier modifiée, conjointement par le phosphate naturel et le carbone graphite, en milieu électrolytique Na_2SO_4 (0.1 M), contenant différentes concentrations de Pb^{2+} . Nous constatons que les voltamogrammes présentent un pic à environ -0.5 V. Ce pic est associé à l'oxydation des ions Pb^{2+} adsorbés à la surface de l'électrode. Il ressort également que le pic croît linéairement avec la concentration de Pb^{2+} (Fig.27).

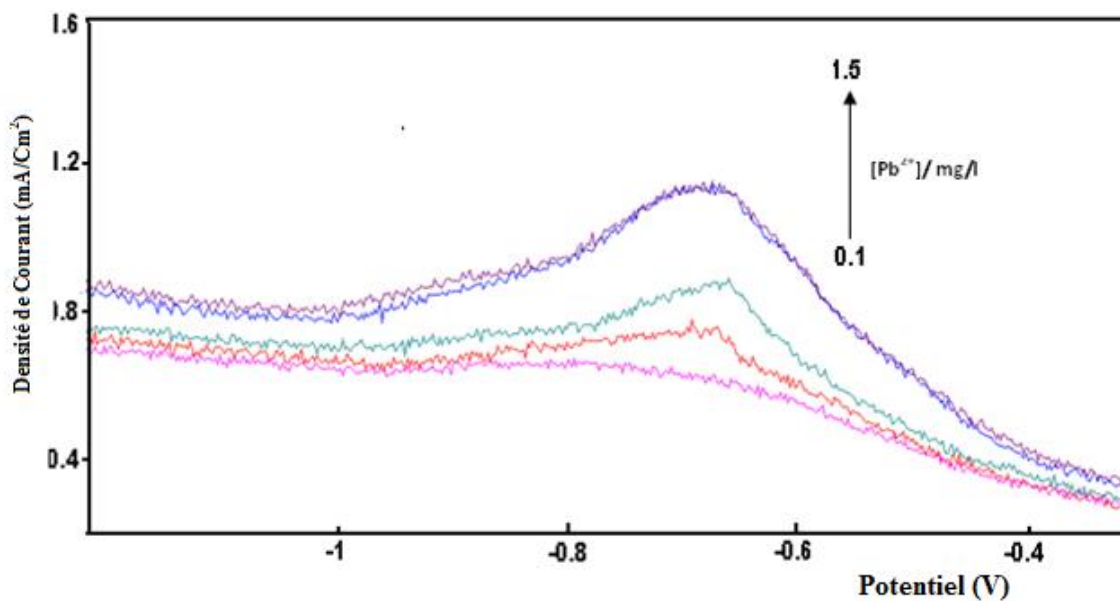


Figure 26 : Voltammogrammes à onde carrée enregistrés, pour l'électrode NP-CP-S, en milieu Na_2SO_4 (0.1M), à différentes concentrations de Pb^{2+} .

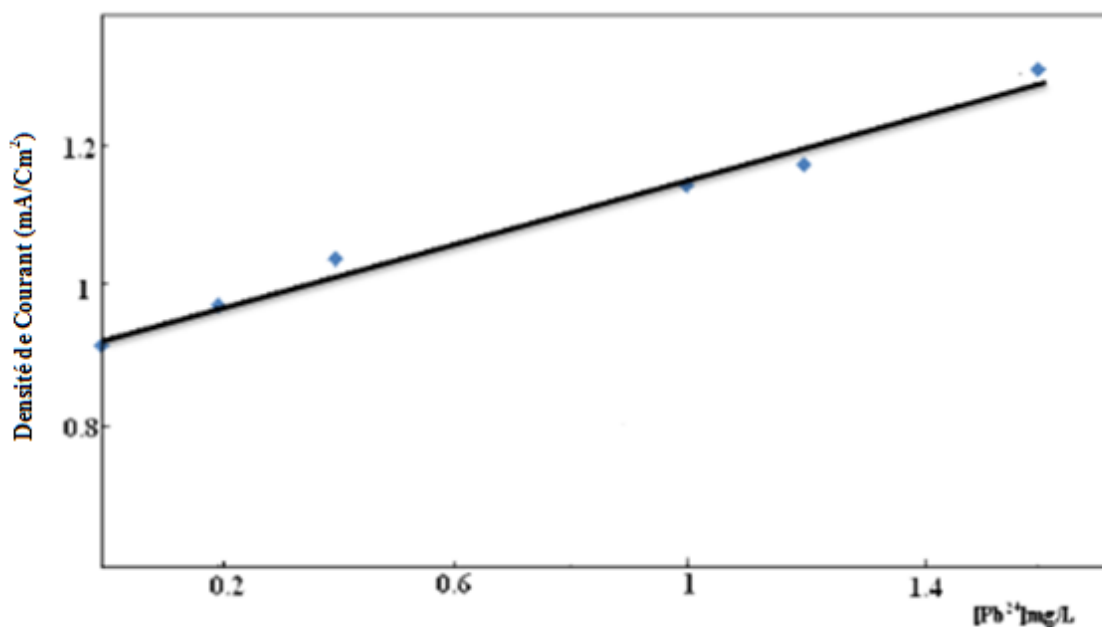


Figure 27 : Influence de la Concentration des ions Pb^{2+} sur l'intensité des pics à l'électrode d'acier modifiée par la pâte de carbone et le phosphate naturel dans les conditions optimales.

II.1.1.1.4. Courbe de calibration

Dans les conditions optimales, la variation de l'intensité du pic anodique en fonction de la concentration de plomb, contenu dans la solution de la cellule de préconcentration, est représentée sur la figure 27. Une droite d'étalonnage a été tracée pour les concentrations comprises 0.1 et 1.5 mg/L. Le coefficient de régression linéaire est de 0.9837. L'équation de corrélation est :

$$i_p = 0.4592 \times [Pb^{2+}] + 0.64 \quad (5)$$

Où i_p est exprimée en mA/cm² et la concentration en mg/L.

D'après Miller et Miller [22], 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:

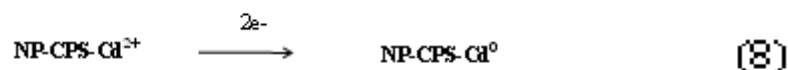
$$SD = \frac{1}{(n-2)} \sum_{j=0}^n (i_j - I_j)^2 \quad (6)$$

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

Le seuil de détection (DL, 3SD) est de $2,5 \cdot 10^{-6}$ M et la quantification limite est de $7,76 \times 10^{-6}$ M.

II.1.1.1.5. Etude morphologique

Les figures 28 et 29 donnent respectivement, les spectres MET relatives au carbone graphite et phosphate naturel, avant la détection des métaux lourds et celui du graphite utilisé pour l'électroanalyse des métaux (Cd^{2+} , Pb^{2+}). Nous constatons l'apparition des pics de cadmium et de plomb sur les spectres MET des deux substrats. Ce qui laisse penser que ces métaux ont été adsorbés dans la maille de pâte de carbone et du phosphate naturel. Ce qui montre que la majorité des métaux traités dans cette étude reste accroché à la surface de la pâte de carbone et du phosphate naturel après la réduction électrochimique selon les réactions suivantes :



La pâte de carbone et le phosphate naturel retiennent les métaux après leurs réductions, cette propriété est très importante, elle permettra donc, d'abord, de réduire les métaux nocifs contenus dans des milieux aqueux puis d'extraire le métal piégé dans la matrice du substrat

(carbone graphite et phosphate naturel). C'est ce qu'on appelle le processus d'éponge à métaux [24].

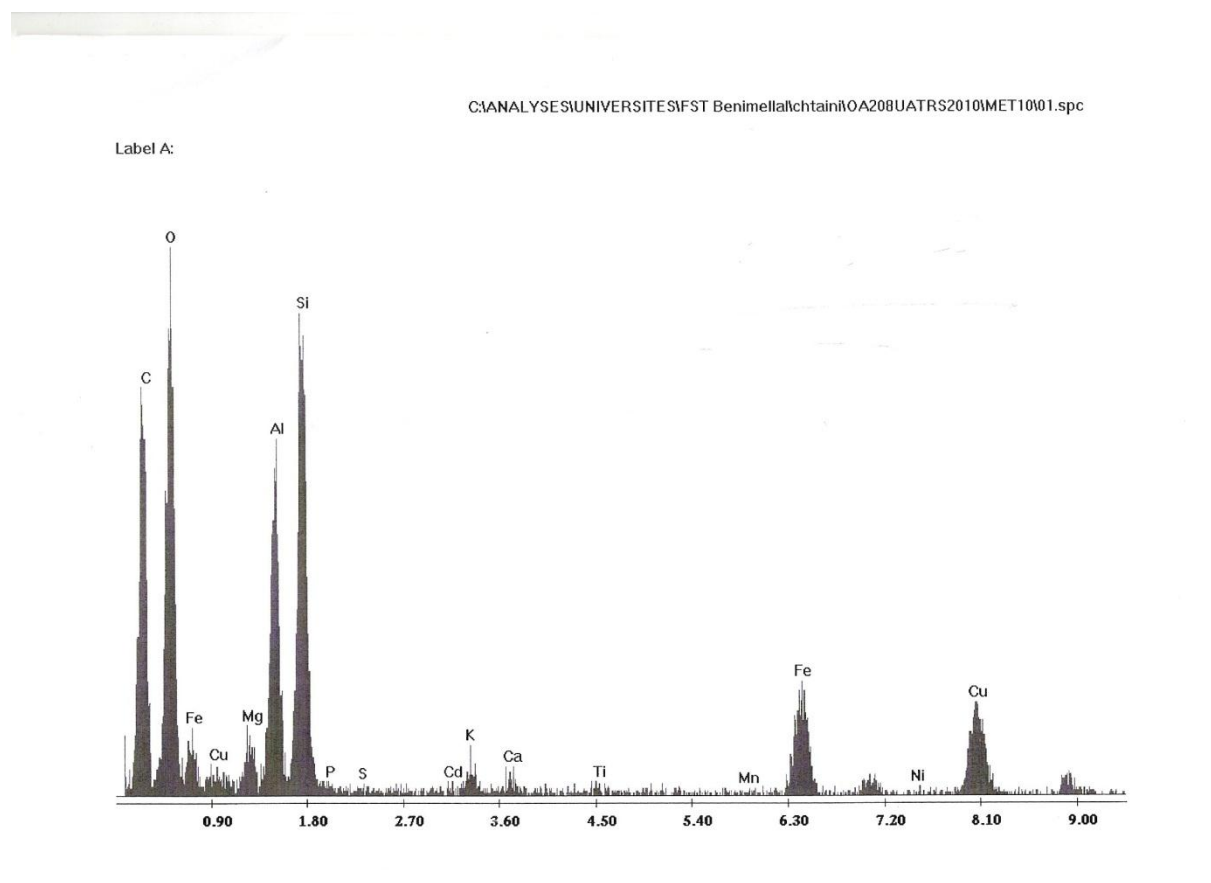


Figure 28: Spectre MET du Carbone graphite et du phosphate Naturel après électroanalyse du Cadmium

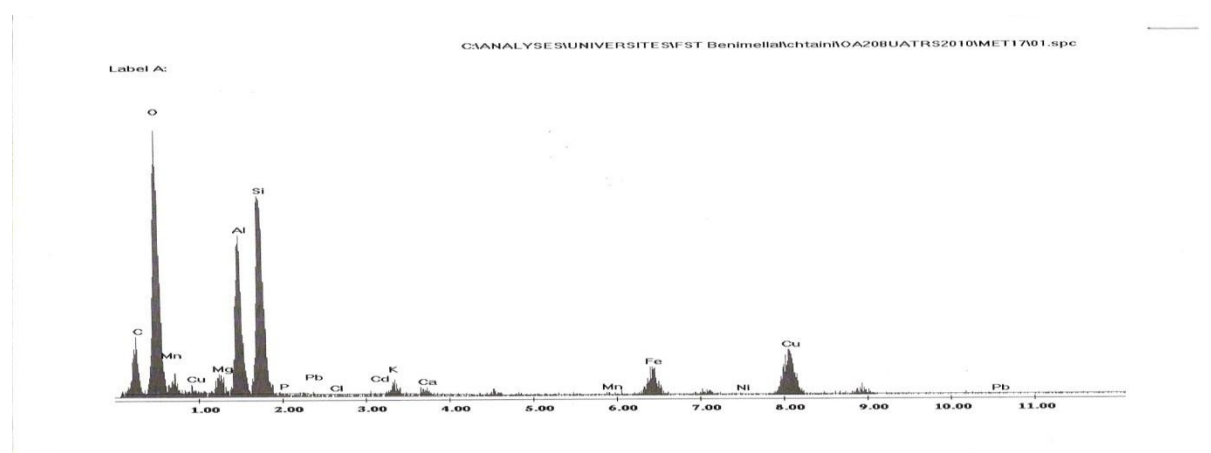


Figure 29: Spectre MET du Carbone Graphite et du phosphate naturel après électroanalyse du Plomb et Cadmium.

II.2.Détection des ions Cd^{2+}

II.2.1.Comportement électrochimique du Cd(II) sur NP-CPS

Sur l'électrode d'acier modifiée par la pâte de carbone et le phosphate naturel, le voltamogramme enregistré ne montre aucun pic, en milieu Na_2SO_4 (Fig. 30). En présence des ions Cd^{2+} , le voltamogramme (courbe b) présente un pic, bien défini, correspondant à la réduction des ions Cd^{2+} en milieu Na_2SO_4 .

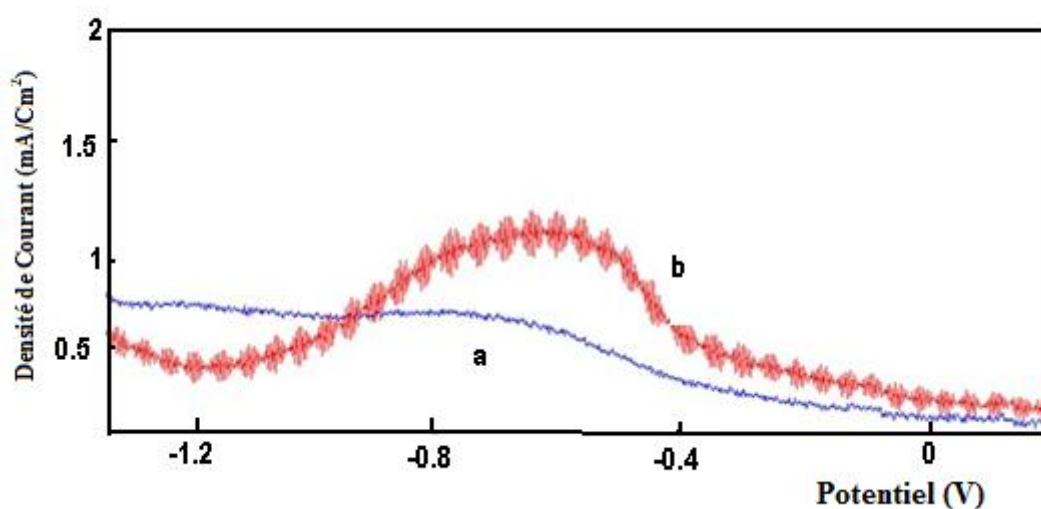


Figure 30: Voltamogramme obtenu après 5min de préconcentration dans Na_2SO_4 0.1M contenant 10mg/L de cadmium, pH= 2.

II.2.2.Influence du pH du milieu

L'effet du pH sur la réponse voltamétrique d'électrode d'acier modifiée par la pâte de carbone et le phosphate naturel, a été étudié dans l'intervalle situé entre 2 et 12 dans une solution contenant 10mg/L. Le maximum d'intensité de courant anodique a été observé à pH=2 (Fig. 31).

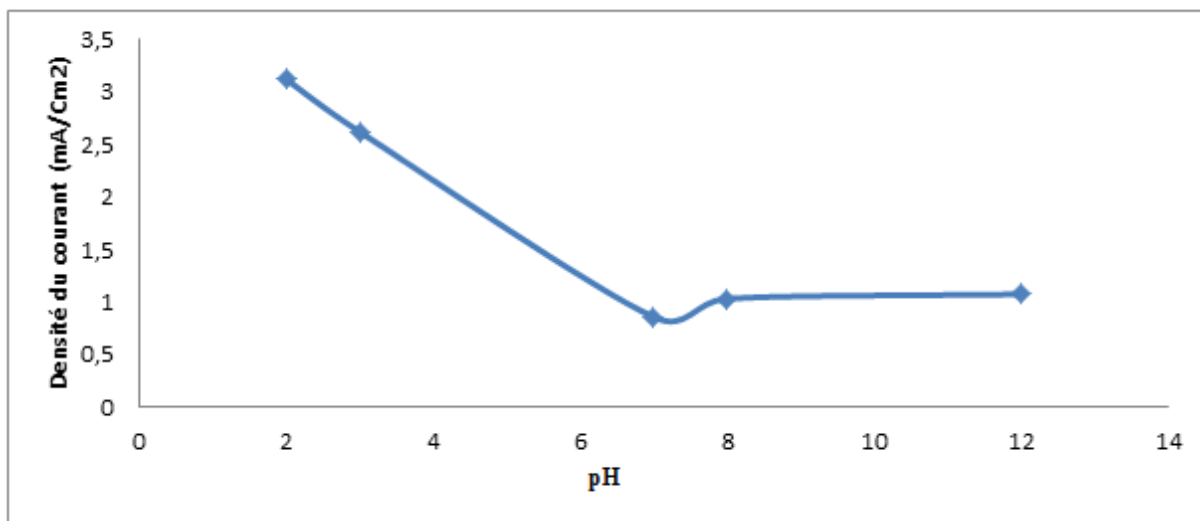


Figure 31: Influence du pH de la solution de préconcentration sur l'intensité du pic anodique de 10mg/L de Cadmium, temps d'accumulation est de 5min, électrolyte support est 0.1M Na₂SO₄

II.2.3. Influence du temps de préconcentration

L'influence du temps de préconcentration sur l'intensité de courant du pic anodique du cadmium, a été étudiée (Fig. 32). On constate que l'intensité augmente avec le temps de préconcentration en particulier, entre 0 et 40 min. Au-delà de 10 min, elle devient presque constante en raison de la saturation probable de la surface de la pâte de carbone et le phosphate naturel.

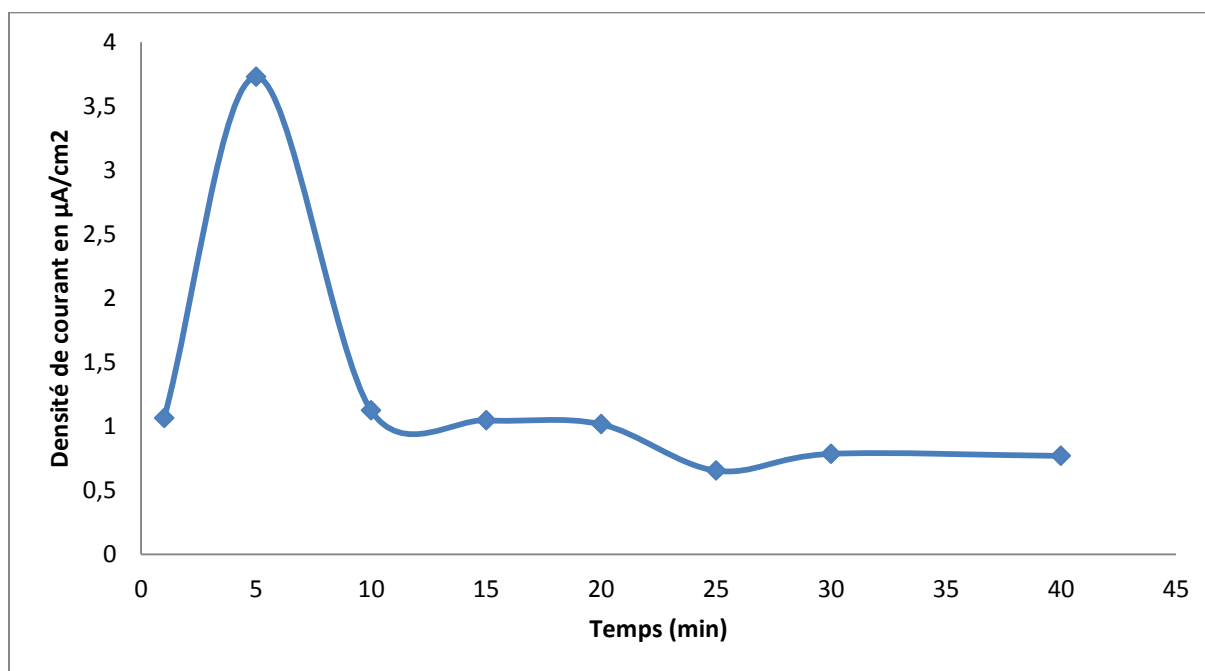


Figure 32: Effet du temps d'accumulation sur le pic d'oxydation de 10mg/L de Cadmium (pH=2) dans 0.1M Na₂SO₄ sur NP-CP-S.

II.2.4. Courbe de calibration

La courbe d'étalonnage a été tracée dans les conditions optimisées, précédemment décrites, à l'aide de la voltamétrie à onde carrée. L'intensité de courant du pic anodique sur NP-CPS est proportionnelle à la concentration de Cd^{2+} dans la gamme de 0,6 à 6 mg/L (Fig. 33).

L'équation linéaire de calibration est comme suit :

$$i_p(\text{mA/cm}^2) \times 10^{-6} = 17,085[\text{Cd}^{2+}] + 397,31 \quad R^2 = 0,9796 \quad (9)$$

i_p : intensité du pic et $[\text{Cd}^{2+}]$ est en mg/L

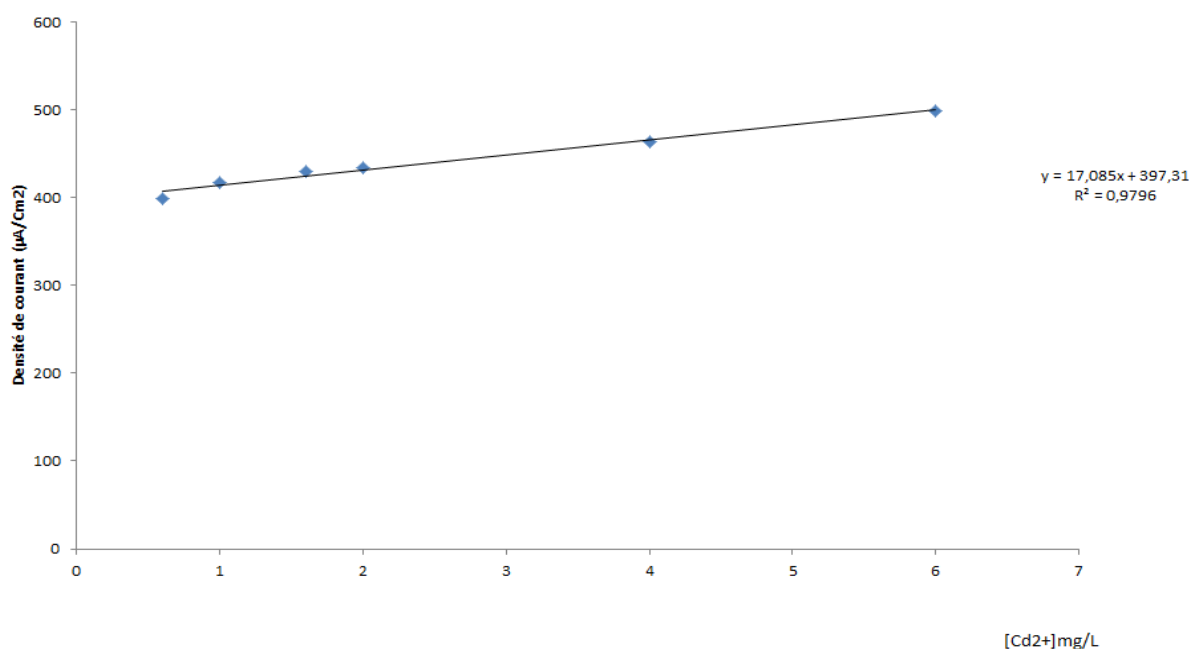


Figure 33: Variation de l'intensité du pic d'oxydation du cadmium en fonction de la concentration du cadmium dans les conditions optimisées

Les limites de détection et de quantification sont respectivement de $0,09 \times 10^{-7} \text{M}$ et $1,12 \times 10^{-7} \text{M}$.

II.2.5. Interférence des ions Cd^{2+} , Pb^{2+} et Cu^{2+}

Nous avons testé des éléments qui peuvent présenter une certaine compétition au niveau des sites sur NP-CPS. Ces tests ont été utilisés sous les conditions optimisées.

Le voltamogramme a été tracé après préconcentration de NP-CPS dans des solutions aqueuses de nitrates du plomb, du cadmium et du cuivre. L'oxydation anodique du cadmium

se produit au potentiel -0.7 V/ECS, inférieur à celle du plomb -0.45 V/ECS. Le pic d'oxydation du cuivre métallique se manifeste, à environ + 0.1 V/ECS, supérieur à celui d'oxydation du plomb. La séparation nette des trois pics nous offre la possibilité de doser les trois métaux simultanément (Fig. 34).

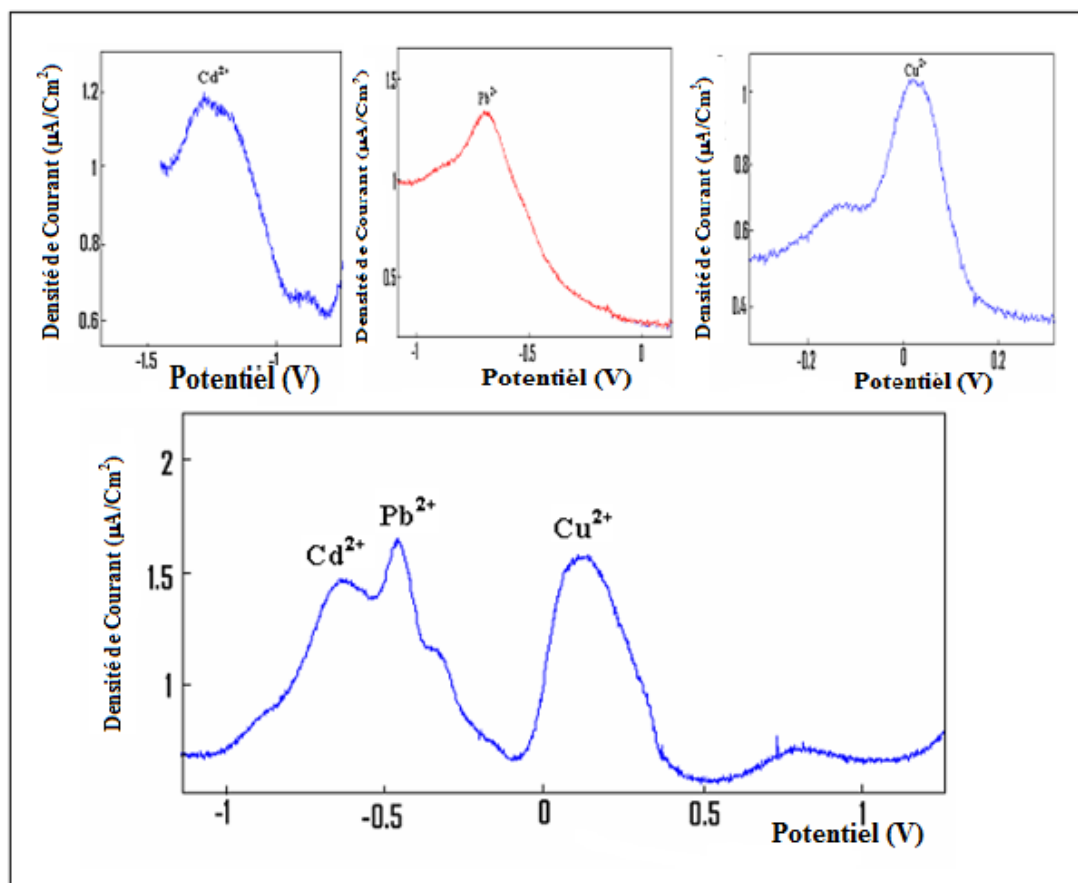


Figure 34: Effet des interférences des trois cations étudiés en milieu Na_2SO_4 .

III. Electrode de cuivre modifiée par les argiles Camerounaises. Application à l'électroanalyse des métaux lourds.

III.1. Caractérisation de l'électrode de Cuivre modifiée par l'argile Camerounaise

La morphologie de la surface de l'électrode de cuivre modifiée par l'argile a été observée par microscopie électronique à balayage (figure 35). Nous constatons que la matrice est formée par des particules compactes de fractions comprises entre 1 et 15 μm . L'argile traité a la composition chimique suivante donnée par la microscopie à transmission (MET) :

O (22%), Mg (5.4%), Al (22.4%), K (2.7%), Ca (1%), Ti (1.8%), Fe (17.1%), Si (27.8%)
et plusieurs métaux d'ordre de ppm (figure 35).

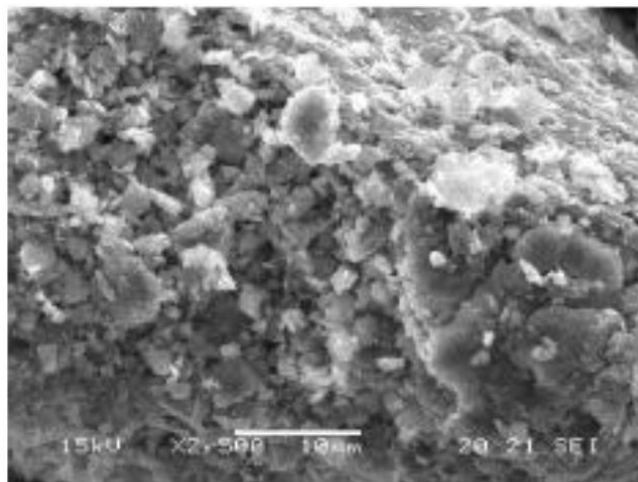


Figure 35 : Micrographie électronique de l'argile Camerounaise

C:\ANALYSESIUNIVERSITES\FST BeniMellal\chctain\0A20BUATRS2010\MET1201.spc

Label A:

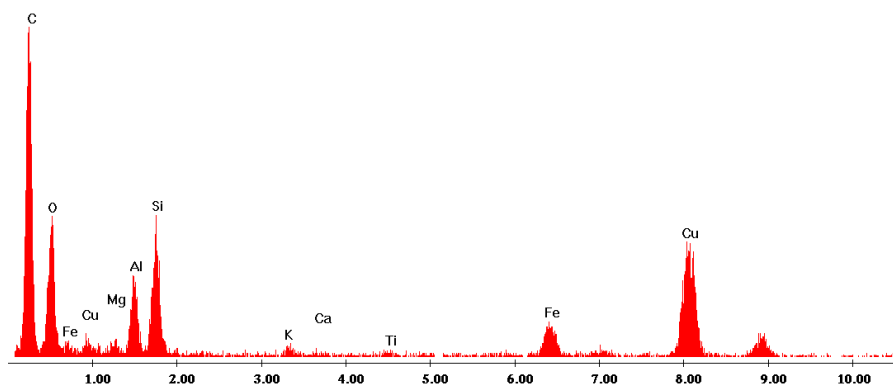


Figure 36 : Composition chimique de l'argile Camerounaise traitée.

La résistance de l'électrode de cuivre modifiée par l'argile a été étudiée en milieu HClO_4 (0.1M), par les méthodes électrochimiques, en particulier, les courbes de polarisation et les droites de Tafel.

La figure 37 montre les courbes de polarisation enregistrées pour l'électrode de cuivre modifiée par l'argile, en milieu électrolytique HClO₄ (0.1M). Les paramètres de corrosion notamment le potentiel de corrosion (E_{corr.}), la densité de courant de corrosion (J_{corr.}) et les constantes de Tafel (β_a et β_c) obtenus à partir des courbes de Tafel sont regroupés dans le tableau 2. Nous constatons, à partir de ces résultats, que l'argile, fixée à la surface de la plaque d'argile par voie électrochimique, forme un film qui résiste à la corrosion, les vitesses d'attaque restent comparables à celles obtenues par une électrode conventionnelle de Cuivre.

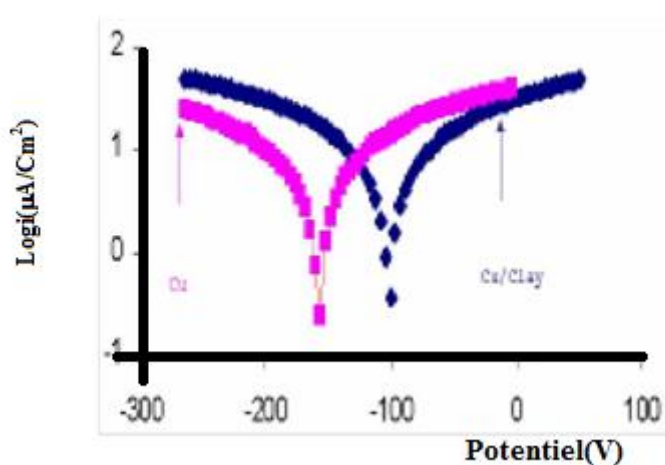


Figure 37: Courbes de polarisation enregistrées pour les électrodes de cuivre et cuivre modifié par l'argile en milieu HClO₄ (0.1M).

Tableau 2. Résumé de paramètres électrochimiques déduits à partir des droites de Tafel

	E (I=0) mV	R _p kohm/cm ²	J _{corr} µA/cm ²	B _a mV	B _c mV
Cu	-157	4.02	10.516	255.2	-291.13
Cu/argile	-101.2	3.16	14.54	274	-292.4

III.2. Electroanalyse du plomb et du cadmium

Le plomb et le cadmium présentent différents comportements électrochimiques. Les résultats obtenus montrent une bonne réponse électrochimique du plomb et du cadmium en milieu électrolytique HClO₄ (0.1M).

III.2.1. Détection des ions Pb²⁺ et Cd²⁺ par l'électrode d'argile

Le plomb et le cadmium se présentent sous différents comportements électrochimiques dans différentes solutions. Les performances analytiques de l'électrode d'argile pour la détection

du plomb et du cadmium ont été évaluées par voltamétrie à onde carrée. La figure 38 montre le voltamogramme de détection des ions Cd^{2+} en milieu HClO_4 (0.1M).

Les ions du cadmium accumulés à la surface de l'argile ont été réduits à -0.8V.

III.2.1.1. Influence de temps d'accumulation du cadmium

L'étape de l'accumulation des ions de cadmium est aussi déterminante pour la cinétique de réduction des ions à la surface de l'argile, que pour l'application analytique sur site réel. En effet, la variation du temps d'accumulation a été examinée pour la solution contenant 0.2g/l Cd^{2+} dans l'intervalle du temps compris entre 0 et 20 min. La figure 39 montre l'influence du temps d'accumulation sur la densité de courant du pic de réduction des ions Cd^{2+} . Nous constatons que la sensibilité de l'électrode d'argile augmente avec le temps de contact avec la solution contenant les ions Cd^{2+} . L'évolution passe par un maximum après 10 min de préconcentration, ce qui montre que la surface d'argile est saturée.

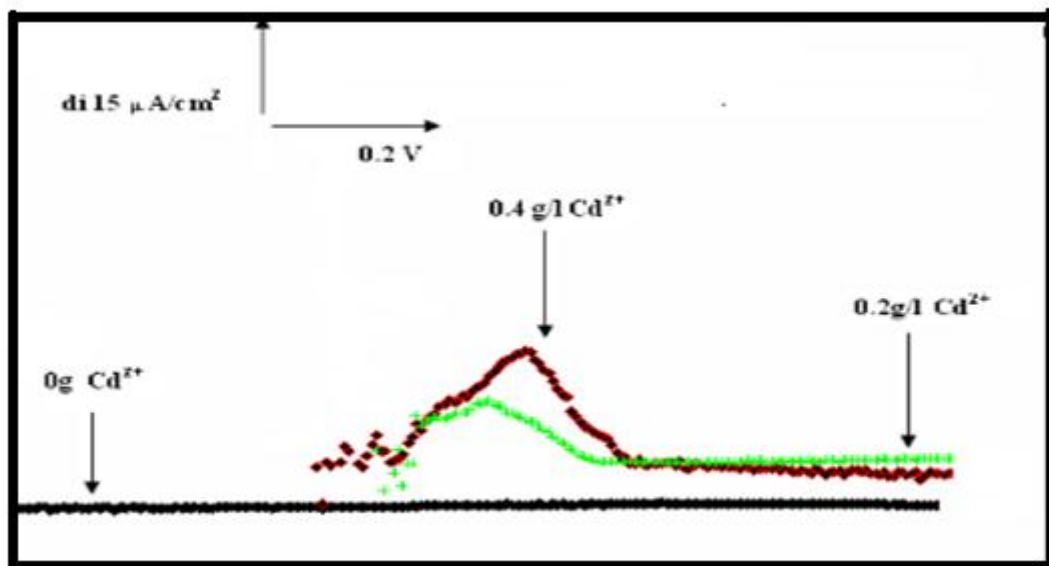


Figure 38 : Voltamogrammes correspondant à la détection des ions Cd^{2+}

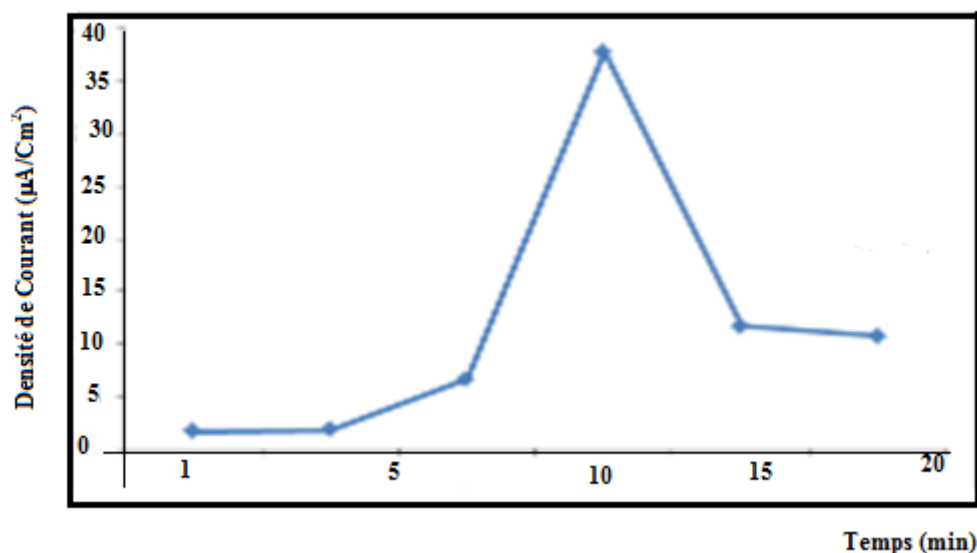


Figure 39 : Effet du temps de préconcentration sur la densité de courant de réduction des ions Cd^{2+}

III.2.1.2. Courbe de calibration du cadmium

La figure 40 représente l'évolution de la densité de courant de réduction des ions Cd^{2+} en fonction de la concentration. Nous constatons que les densités de courant de réduction augmentent avec la concentration du cadmium jusqu'à 0.5g/l puis chutent pour se stabiliser probablement en raison de la saturation de la surface d'argile.

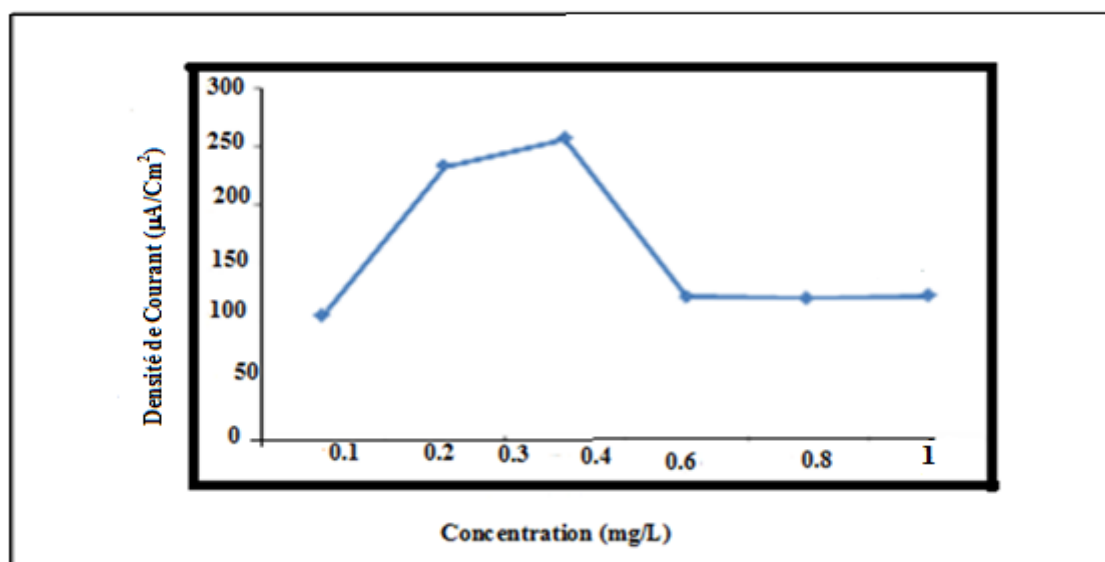


Figure 40 : Variation de la densité du pic de réduction du cadmium à la surface de l'électrode d'argile en fonction de la concentration.

III.2.2. Détection du plomb

La figure 41 illustre le voltamogramme à onde carrée correspondant à la réduction des Pb^{2+} à la surface de l'argile. Nous constatons que le voltamogramme comprend deux pics de

réduction, le premier à environ -0.6V et le second de faible intensité à -0.4 V. Selon des travaux antérieurs [12], le plomb se réduit généralement, sur une électrode de carbone modifiée par le phosphate naturel, à un potentiel proche de -0.6 V.

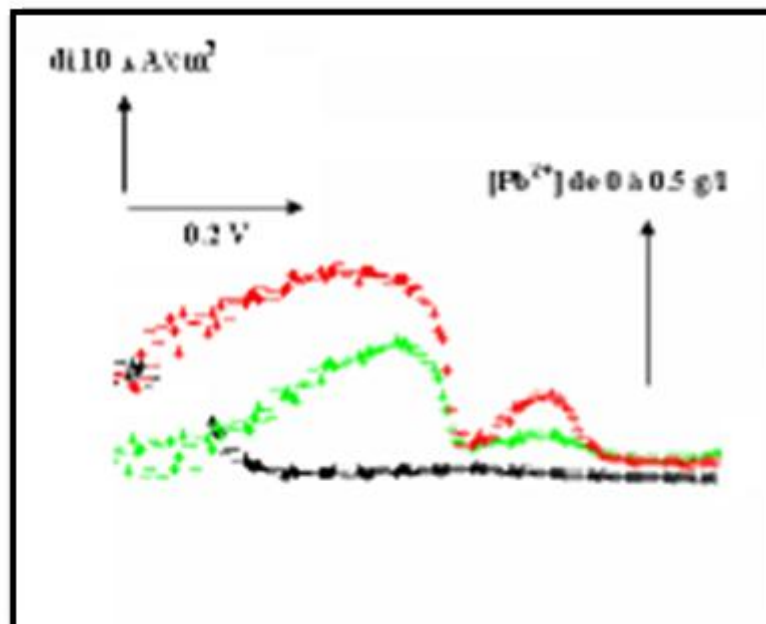


Figure 41 : Voltammogrammes correspondant à la détection des ions Pb^{2+} par l'électrode d'argile, en milieu $HClO_4$ (0.1M). Effet de la variation de la concentration des ions Pb^{2+} .

III.2.2.1. Courbe de calibration du plomb

La figure 42 illustre la variation de la densité de courant du pic de réduction du plomb (-0.6V) en fonction de la concentration des ions Pb^{2+} . Cette droite d'étalonnage a été tracée pour des concentrations comprises entre 0 et 0.12g/l, le coefficient de régression linéaire est de 0.9744.

L'équation de corrélation est :

$$Y = 209.25 [Pb^{2+}] + 8.255 \quad (10)$$

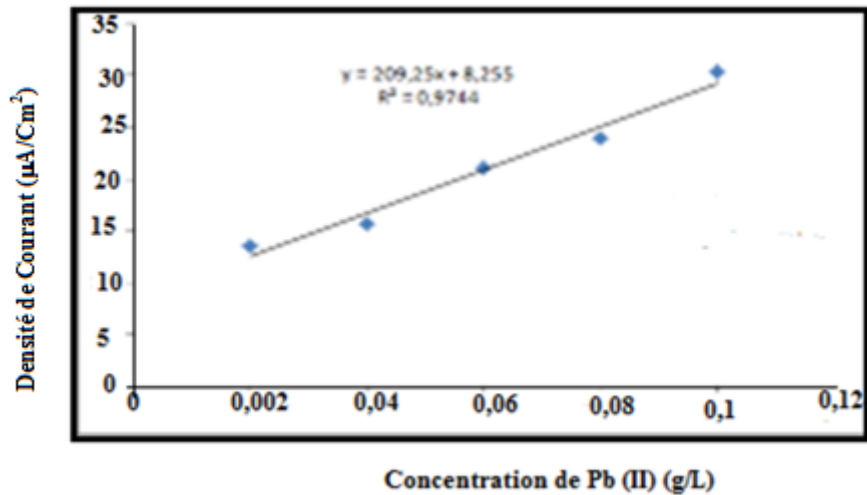
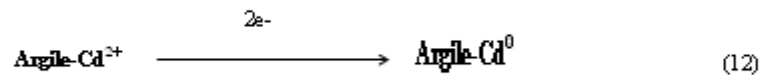
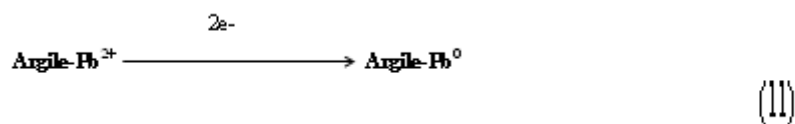


Figure 42: Courbe de calibration du plomb à la surface de l'électrode d'argile.

III.2.2.2. Spectre MET

Les figures 43, 44 et 45 donnent respectivement, les spectres MET relatives à l'argile avant détection des métaux lourds et l'argile utilisée pour l'électroanalyse des métaux (Cd^{2+} , Pb^{2+}). Nous constatons l'apparition des pics de cadmium et de plomb respectivement sur les spectres MET d'argile. Ce qui laisse penser que ces métaux ont été adsorbés dans la maille d'argile. Ce qui montre que la majorité des métaux traités dans cette étude reste accroché à la surface du substrat après la réduction électrochimique selon les réactions suivantes :



L'argile retient les métaux après leurs réductions, cette propriété est très importante, elle permettra donc, d'abord, de réduire les métaux nocifs contenus dans des milieux aqueux puis d'extraire le métal piégé dans la matrice d'argile. C'est le processus d'éponge à métaux.

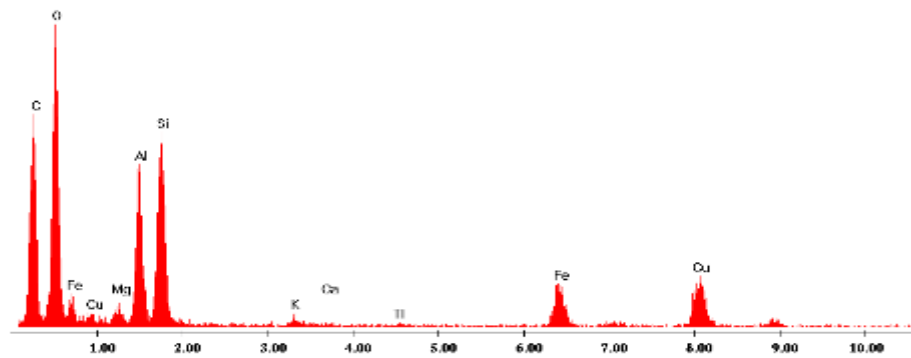


Figure 43: Spectre MET de l'argile avant réduction des métaux (Pb^{2+} et Cd^{2+})

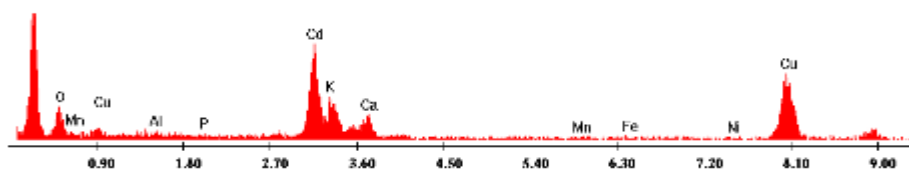


Figure 44: Spectre MET de l'argile après électroanalyse du cadmium

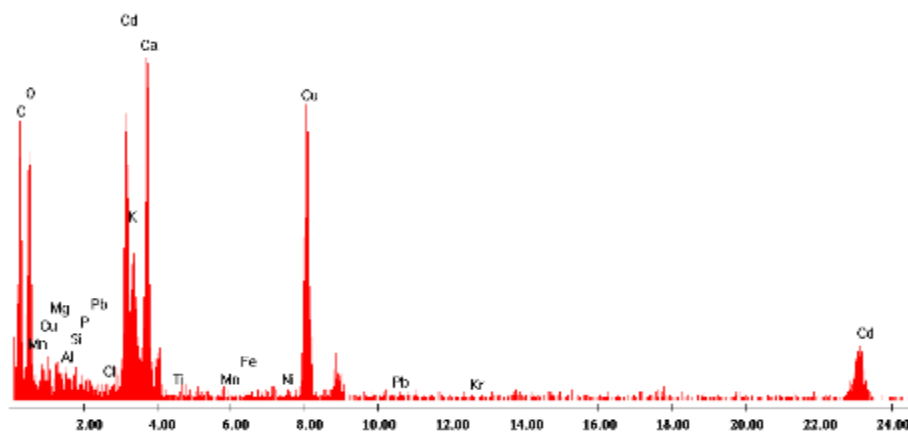


Figure 45: Spectre de l'argile après électroanalyse du plomb et de cadmium

III.3. Application Pratique

III.3.1. Généralités sur la pollution des aliments par les métaux lourds

La contamination croissante de l'environnement par les métaux lourds est un problème environnemental préoccupant. Le coût de nettoyage des sols contaminés par les métaux lourds est une menace sérieuse à la santé économique des grandes villes industrialisées, vu la progression continue de la production industrielle et le développement des connaissances sur la toxicité des métaux lourds [25].

Comme l'air et l'eau, le sol est une ressource naturelle essentielle s'il est pollué, il peut porter atteinte à la vie humaine, en réduisant les récoltes, et, de façon plus insidieuse, en contaminant les aliments et, les eaux [26].

Beaucoup d'idées circulent quant au comportement des éléments traces introduits dans le sol. Constatant la forte rétention de ces éléments en surface, certains auteurs admettent un fort pouvoir épurateur du sol, d'autres auteurs insistent sur l'accumulation à long terme, ou sur le caractère temporaire du piégeage et sur les risques de relargage des éléments piégés et de la contamination des récoltes, et des eaux. Certaines opinions accentuent ou négligent les risques liés à des sources particulières de pollution des sols. L'état des connaissances étant limité en matière de pollution des sols, tous les mécanismes évoqués semblent possibles [27].

La Pollution de l'environnement dans les grandes agglomérations, en particulier dans les zones laborieuses, est caractérisée par la présence de nombreux composés, de métaux lourds dans le sol. Leurs sources peuvent être d'ordre technologique, les processus dans la métallurgie et l'industrie chimique, ainsi que les activités humaines peuvent être leur source de provenance. Par exemple, les ions argent sont dans les eaux de surface, des eaux souterraines, des usines de mines et des eaux usées, etc., dans les domaines agricoles la principale source de pollution par des ions de métaux lourds est l'agriculture. Les métaux lourds et de leurs dérivés dans l'environnement sont caractérisé par un nombre relativement élevé de stabilité, de solubilité dans l'atmosphère, de précipitations, la capacité à être absorbée par le sol et les plantes. Leur accumulation dans les organismes humains et animaux entraîne des effets nocifs [28]. Compte tenu de ce qui précède, le contrôle effectif permanent de la présence de ces composés dans l'environnement et des denrées alimentaires semble être extrêmement important pour la protection de la nature et de l'amélioration de la qualité de vie [29].

La présence dans les rivières et les cours d'eau de métaux lourds comme le cuivre, le zinc, le cadmium et le plomb causent de nombreux problèmes en raison de leur très grande toxicité [30]. En effet, chez les personnes souffrant d'intoxications métalliques, on trouve les métaux toxiques dans la plupart des tissus mous, surtout le foie, les reins mais aussi dans les os. Une

fois absorbés, les métaux lourds sont souvent difficiles à éliminer. La demi-vie de la plupart d'entre eux dans le corps humain est longue (30 ans pour le cadmium). Les effets d'une exposition de longue durée aux métaux (Cd, Cu, Pb, Sn, Zn) sont, entre autres, la gastro-entérite, l'irritation pulmonaire, l'insuffisance rénale et hépatique. De plus, elle pourrait également provoquer des cancers [30].

III.3.2.Source de Pollution des aliments par les métaux lourds

Les origines des polluants pouvant contaminer les sols et les végétaux sont diverses :

- La contamination naturelle à proximité des gisements miniers,
- épandage agricole contrôlé de produits et résidus : engrais, produits phytosanitaires, eaux d'irrigation, lisiers, composts urbains, boues d'épuration, eaux résiduaires agro-industrielles,
- épandage incontrôlé de résidus industriels ou urbains,
- retombées atmosphériques de déchets gazeux et de poussières à proximité de centres industriels et d'axes routiers importants.

III.3.3.Partie Expérimentale

Dans ce paragraphe, nous proposons de tester l'efficacité et la sensibilité d'un capteur électrochimique, conçu et développé par l'Equipe d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques de la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal, à l'analyse des traces de métaux lourds dans le jus d'orange et l'eau de robinet de la Région de Tadla Azilal.

III. 3.3.1. Capteurs électrochimiques

Un capteur est un dispositif électronique qui sert à transformer une grandeur physique, chimique, biologique (mesurable) en un signal électrique exploitable, généralement une tension ou un courant (Fig.46).

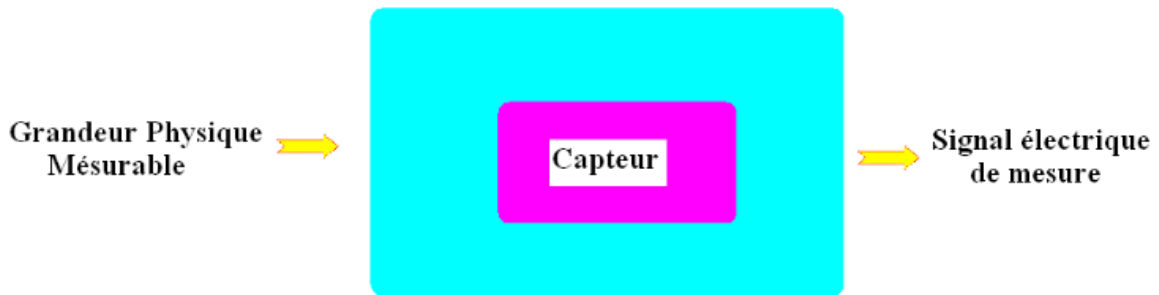


Figure 46: Principe d'un capteur

III. 3.3.1.1. Constitution d'un capteur :

Les parties constitutives d'un capteur sont les suivantes (Fig. 47):

- Corps d'épreuve: est un élément physique ou chimique qui réagit sélectivement à la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer la grandeur physique mesurable.
- Élément transducteur: est un élément sensible lié au corps d'épreuve. Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur le plus souvent électrique constituant le signal de sortie.
- Module électronique de conditionnement : C'est un dispositif qui convertit le signal de sortie du capteur en un signal de mesure standard. Il fait le lien entre le capteur et le système de contrôle commande. Il a pour rôle d'amplifier et de faire le traitement du signal électrique.

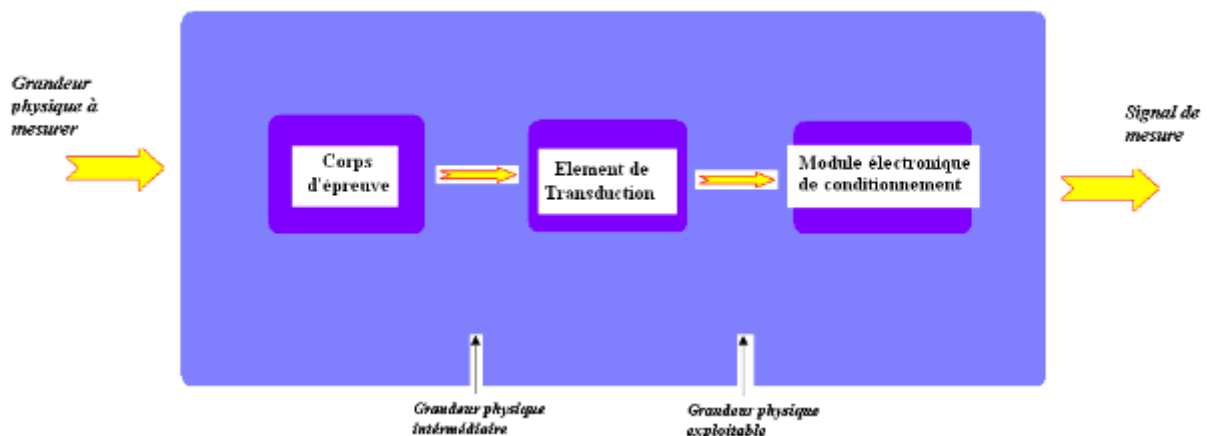


Figure 47: Structure d'un capteur

Capteur à métaux lourds

Le capteur à métaux lourds est basé sur la réaction de réduction des ions métalliques (Fig. 48). Le courant électrique correspondant à la réaction est proportionnel à la concentration des ions métalliques.

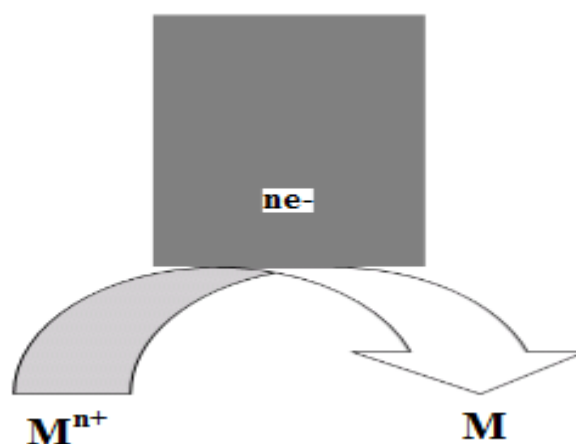


Figure 48: Principe de fonctionnement du capteur à Métaux lourds

Le capteur comprend trois électrodes:

- Electrode de travail : électrode à base d'argile traité et dopé par un catalyseur, elle sert d'échanger les électrons avec l'analyte (ions Pb^{2+} ou Cd^{2+}) ;
- Electrode de référence : Ag-AgCl
- Contre électrode : plaque de platine

L'électrolyte support est une solution d'acide perchlorique (0.1M).

III.3.4.Application Analytique du Capteur : Jus d'orange et eau du robinet

Pour évaluer les performances de notre capteur, nous avons opté pour l'analyse des ions plombs dans les jus d'orange collecté dans la région de Tadla Azila et l'eau de robinet.

Dans cette région à vocation agricole, l'agriculture contribue à la pollution des nappes à cause de l'utilisation, parfois irrationnelle, des engrais et des pesticides que les agriculteurs utilisent afin d'augmenter la productivité de la parcelle. Ces additifs auront sûrement un impact négatif sur la qualité de l'eau du robinet ainsi que les jus d'orange

III.3.4.1. Collecte des oranges dans la Région Tadla Azilal

Le périmètre du Tadla, situé à 200 km au sud-est de Casablanca, couvre une superficie de 100 000 ha gérés par l'Office régional de mise en valeur du Tadla (Ormvat). Ce périmètre est alimenté par des ressources en eau de surface, mais les prélèvements en nappe ont connu un développement individuel massif depuis les années 1980 suite à des épisodes de sécheresse répétée. Si les techniques d'irrigation restent essentiellement gravitaires, au moins sur les exploitations familiales dont la taille varie entre 1 et 20 hectares, l'utilisation conjuguée des eaux de surface et des eaux souterraines s'est progressivement généralisée sur le périmètre

pour combler les déficits de l'offre de l'Ormvat face à un accroissement de la demande en eau.

La libéralisation des assolements à partir de 1996 s'est traduite par un accroissement de la gamme des productions pratiquées sur le périmètre. Les cultures fourragères, essentiellement de la luzerne complétée récemment par du bersim et du maïs ensilage (3 000 ha en 2005).

Les échantillons analysés proviennent de différents endroits de la région, et sont utilisés sans aucun prétraitement.

III.3.4.2 Protocole de manipulations

Les conditions optimales sont établies en suivant la variation de l'intensité maximale de courant de pics en fonction de la variation des paramètres physico-chimiques à savoir le temps de préconcentration et la teneur d'électrode de travail en catalyseur. Après optimisation des paramètres physico-chimiques, les courbes de calibration ont été obtenues en variant la concentration de l'analyte (ions Pb^{2+}). Toutes les expériences ont été faites sous la température ambiante.

L'étude du comportement électrochimique des polluants (ions Pb^{2+}) est réalisé à la surface de l'électrode de travail en utilisant la voltamétrie à ondes carrées (Square Wave Voltammetry ou encore SQW)

III.4. Résultats et discussions

Le jus d'orange contient plusieurs composés organiques ou autres, qui peuvent rendre l'analyse difficile en raison de l'affinité des cations à former des complexes organiques. Dans la figure 49 nous représentons les voltamogrammes à onde carrée, enregistrés par l'électrode NP-CP-S dans le jus d'orange contenant différentes concentrations de plomb. Nous constatons que la présence du plomb dans le milieu s'interprète par l'apparition de deux pics chevauchés à environ -0.42 V, en parfaite concordance avec la littérature [24].

Cette même expérience fut menée avec l'eau de robinet. On constate la présence d'un faible pic d'oxydation aux environs de -0,45V caractéristiques des pic d'oxydation des ions Pb^{2+} (figure 50). Nous constatons également que la quantité de Pb^{2+} croît avec l'intensité des pics ce qui peut justifier un phénomène de surface, qu'effectivement les ions Pb^{2+} ont été adsorbé à la surface de l'électrode NP-CP-S.

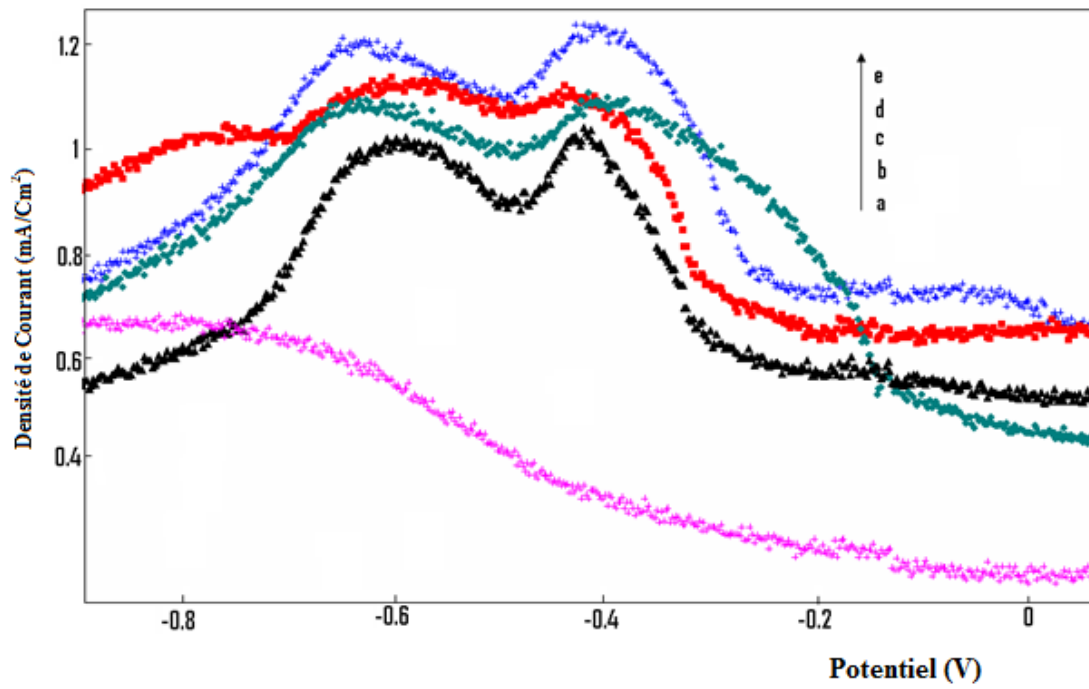


Figure 49 : Voltamogrammes d'ondes carrées enregistrés dans le jus d'orange dans les conditions optimales à l'électrode NP- CP-S en présence de plomb (II): a-0 mg / L, b-5 mg / L, c-8 mg / L, d-10 mg / L et e-20 mg / L

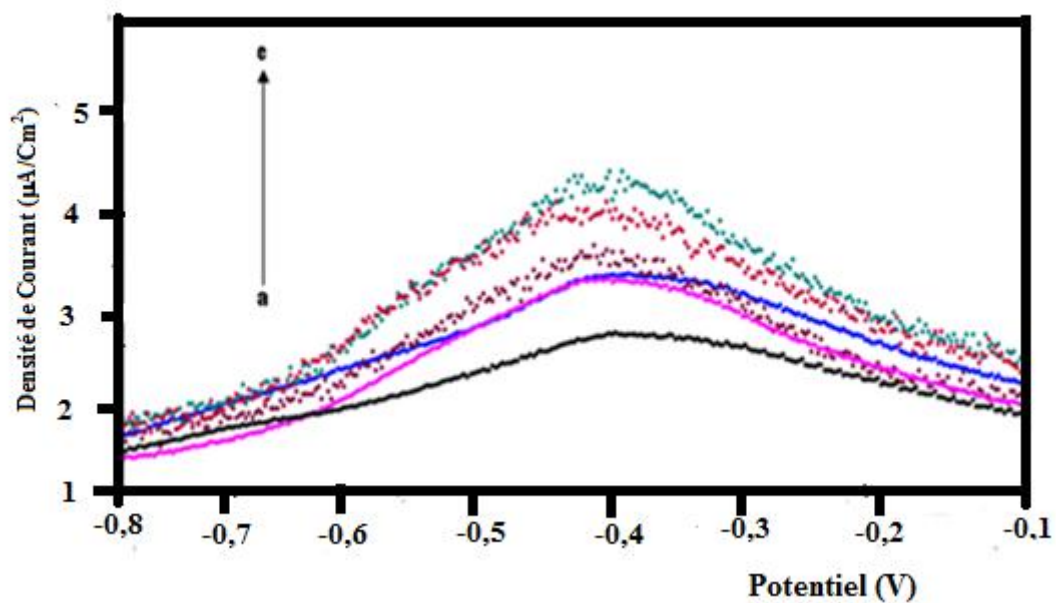


Figure 50: Voltammogrammes d'ondes carrées enregistrés dans l'eau de Robinet dans les conditions optimales à l'électrode NP- CP-S en présence de plomb (II): a-2 mg / L, b-5 mg / L, c-8 mg / L, d-10 mg/ L, 15mg/L et e-20 mg / L

Conclusion

Une méthode, simple, mise en œuvre et efficace pour la détection des métaux lourds, a été développée dans ce chapitre. Les mesures de ces polluants ont été effectuées à l'aide d'une électrode d'acier modifiée conjointement avec la pâte de carbone et le phosphate naturel, l'électrode de cuivre modifiée par l'argile, en utilisant principalement la voltamétrie à onde carrée. Les conditions expérimentales optimisées ont été déterminées par la variation du temps de préconcentration, la nature et le pH de la solution de préconcentration. L'intensité du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé augmente avec la durée d'accumulation jusqu'à atteindre une limite à partir de laquelle le profil du pic change. Il devient plus large et l'intensité de son maximum diminue ou reste constante, probablement, en raison de la saturation de la surface de l'électrode. Un état d'échange d'équilibre d'ions entre la solution analysée et le liant est atteint.

De même, pour un temps de préconcentration, inférieur à celui nécessaire pour atteindre l'équilibre, l'augmentation de la concentration de la solution analysée a été suivie d'un accroissement du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé. Les résultats obtenus indiquent que les électrodes préparées à base de pâte de carbone et phosphates naturels ainsi que d'argile peuvent être considérées comme de véritables capteurs électrochimiques avec une grande sensibilité et reproductibilité pour la détermination de différents polluants chimiques en solution aqueuse. Une analyse pratique fût effectuée sur les jus d'orange et l'eau de robinet, il ressort de ces résultats que nos échantillons contiennent effectivement les métaux lourds et que nos capteurs électrochimiques sont à même de les détecter dans ces aliments.

Références

- [1] I.Adraoui, A.Aziz, *Technologie de Laboratoire* 17 (2007).
- [2] I.Adraoui, E.R.Mama, M.M.Amine, M.Coulibaly, *Afrique Science* 02(3)(2006) 263-284.
- [3] K. Kalcher, J.M. Kauffmann, J. Wang, I. Svacara, K. Vytras, C. Neuhold, Z. Yang, *Electroanalysis*, 7 (1995) 5.
- [4] I. Svancara, K. Vytras, J. Zima, J. Barek, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 31 (2001) 311.
- [5] T. Molina-Holgado, J.M. Pinilla-Macias, L. Hernbdez-Hernbdez, *Anal. Chim. Acta*, 309 (1995) 117-122.
- [6] S. B. Hocevar, I. Svancara, K. Vytras, B. Ogorevc, *Electochim. Acta*, 51 (2005) 706-710.
- [7] S. Hu, C. Xu, G. Wang, D. Cui, *Talanta*, 54 (2001) 115-123.
- [8] P. Mulchandani, C. M. Hangarter, Y. Lei, W. Chen, A. Mulchandani, *Bios. and Bioelectr.* 21 (2005) 523-527.
- [9] R.C.S. Luza, F.S. Damosa, A. B. Oliveira, J. Beckb, L.T. Kubota, *Talanta*, 64 (2004) 935-942.
- [10] Natural Phosphate (NP) comes Khouribga Region (Morocco). It is readily available (raw or treated) from CERPHOS 37, Bd My Ismail, Casablanca, Morocco.
- [11] M. Slansky, Géologie des phosphates, Mémoire du BRGM (1980) p.114.
- [12] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse and A. Chtaini, *J.Hazardous. Mat.* 163(2009)323 328.
- [13] C.G. Murry, R.J. Nowak, D.R. Rolison, *J. Electroanal. Chem.*, 164(1984)205.
- [14] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 110(1988)4905.
- [15] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse and A. Chtani, *Appl.Surf. Sci.*, 253(2007)5925-5930.
- [16] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse and A. Chtaini, *J. Hazardous Mat.*, 145 (2007)1-7.
- [17] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, R. Najih and A. Chtaini, *Appl. ClaySci*, 43(2009)130134.
- [18] S.R. Snyder, H.S. White, *J. Phys. Chem.*, 99(1995)5626.
- [19] W. Oungpipat, P. Southwell-Keel, P.W. Alexander, *Analyst*, 120(1995)1559.
- [20] B. Keita, L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.*, 269(1989)47.
- [21] RT. Kachoosangi, CE. Banks, JI. Xiaobo, and RG. Compton, *Analytical Sciences*, 23(2007) 283-289.
- [22] J.C. Miller, J.N. Miller, *Analyst*, 113(1988)1351-1356.
- [23] S. Bruckner, G. Lusvardi, L. Menabue, *J. Mater. Chem.*, 3(7) (1993) 715.
- [24] V.H. Gomdje, T.R.L. Ngonu, S. Elqouatli, R. Najih, A. Chtaini., *Acta Technica Corviniensis*, 6(2013)139-142.
- [25] Men Li, Da-Wei Li, Yuan-Ting Li, Dan-Ke Xu, Yi-Tao Long. *Analytica Chimica Acta* 701 (2011) 157- 163.
- [26] B. Khadro, A. Sikora, A.-S. Loir, A. Errachid, F. Garrelie, C. Donnet, N. Jaffrezic-Renault. *Sensors and Actuators B* 155 (2011) 120-125.
- [27] E. Alonso, A. Santos, M. Callejon, J.C. Jimenez. *Chemosphere* 56 (2004) 561-570.
- [28] H.-S. Lim, J.-S. Lee, H.-T. Chon, M. Sager *J. Geochem. Explor.* 96 (2008) 223-230.
- [29] B.B. Dzantiev, E.V. Yazynina, A.V. Zherdev, Yu.V. Plekhanova, A.N. Rshetilov, S.-C. Chang, C.J. McNeil, *Sens. Actuators B* 98 (2004) 254-261.
- [30] K. Christidis, P. Robertson, K. Gow, P. Pollard. *Measurement* 40 (2007) 960-967.

Chapitre IV :
**Capteurs Electrochimiques pour la Détection du Paracétamol,
glucose et le pouvoir antioxydant dans les denrées Alimentaires
(Pastèque et citron)**

Dans ce chapitre, nous faisons le point sur la réactivité électrochimique d'une électrode à pâte de carbone modifiée par le cuivre (Cu-CPE), ce dernier est déposé sur l'électrode à pâte de carbone (CPE) par voie électrochimique. La caractérisation de Cu-CPE a été effectuée par microscopie électronique à balayage, les tests électrochimiques ont été effectués par voltamétrie cyclique et voltamétrie à onde carrée. Les réactions étudiées ont été choisies en fonction de leurs intérêts pratiques, en l'occurrence l'électroanalyse du paracétamol et du glucose dans le domaine de la santé et la détermination du pouvoir antioxydant des denrées alimentaires.

I. Electrode à pâte de Carbone modifiée par le Cuivre (Cu-CPE)

I.1.Partie expérimentale

I.1.1.Appareillages

Les vagues de voltamogrammes cycliques et à ondes carrées ont été effectuées avec le potentiostat VoltaLab (modèle PGSTAT 100, Eco Chemie BV, Utrecht, Les Pays-Bas) contrôlé par le logiciel de systèmes de traitement des données (logiciel Volta Lab master 4). La cellule électrochimique a été configurée pour fonctionner avec trois électrodes, en utilisant Cu-CPE comme l'électrode de travail, l'électrode en plaque de platine comme électrode auxiliaire l'électrode au Calomel saturé (ECS) comme électrode de référence. Le pH-mètre (Radiometer Copenhagen, PHM210, Tacussel et en français) a été utilisé pour ajuster des valeurs de pH.

I.1.2.Réactifs

Tous les produits chimiques étaient de qualité analytique et ont aussi reçu aucune autre purification. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bi distillée. Solutions tampon de dihydrogénophosphate de sodium ($\mu = 0,1$ M) à différentes valeurs de pH, étaient utilisé comme électrolyte support pour le dosage du paracétamol. Le Paracétamol et tous les réactifs ont été procurés chez Sigma. La pâte de carbone a été fournie par (Carbone, Lorraine, ref 9900, en français).

I.1.3.Procédure

Les électrodes à pâte de carbone modifiées ont été obtenues par électrodéposition du cuivre sur l'électrode de base, celle-ci est préparée en mélangeant entièrement la poudre de graphite dans un petit mortier jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Par la suite, la pâte est insérée manuellement dans la cavité cylindrique du corps de l'électrode (surface géométrique d'environ 0.22 cm^2). Le contact électrique est établi avec une barre de carbone [21].

Le dépôt du cuivre a été réalisé par voie électrochimique dans une cellule à deux électrodes, dont l'anode est une plaque de platine et la cathode étant l'électrode à pâte de carbone

ultérieurement préparée. Le courant électrique a été maintenu par un galvanostat pendant 4 heures à 10.0 V, la solution électrolytique est constituée d'un sel de cuivre dissout dans l'eau distillée.

La procédure de travail initial consistait à étudier la réaction électrochimique sur Cu-CPE à une concentration fixe de paracétamol. La solution étalon de paracétamol a été ajoutée dans la cellule électrochimique contenant 50 ml d'électrolyte support (NaOH). Le mélange de la solution a été maintenu pendant 20 s à circuit ouvert et désoxygénée par barbotage de l'azote gazeux pur avant chaque mesure électrochimique. La voltamétrie à onde carrée a été enregistrée dans la gamme de -1,0 V à 1 V, pour lequel la vitesse de balayage est de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, le domaine de potentiel est de 50 mV, l'amplitude est de 2 mV et la durée 0.1 s. Les conditions optimales ont été établies pour mesurer les courants de pointe, en fonction de tous les paramètres. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

I.2.Résultats et Discussion

I.2.1.Etude Morphologique de la surface

La morphologie de la surface du cuivre déposé sur la pâte de carbone a été observée par microscopie électronique à balayage (figure 51). Le traitement décrit auparavant donne des particules compactes de fractions comprises entre 1 et 30 μm . le film de cuivre est homogène et continu sur la surface du graphite [27].

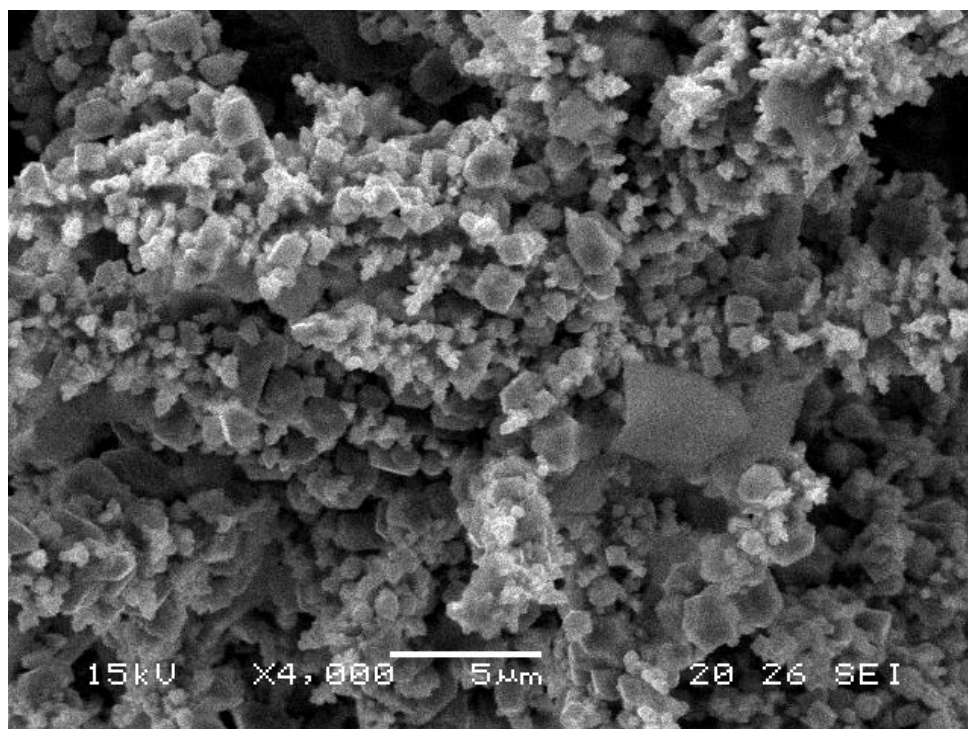


Figure 51 : Microscopie Electronique à Balayage de l'électrode à pâte de carbone Modifiée par le Cuivre.

1.2.2. Etude Electrochimique du Paracétamol sur Cu-CPE

1.2.2.1. Introduction

Le paracétamol (N-acétyl-p-aminophénol) est couramment utilisé comme analgésique et antipyrétique ces jours-ci [1]. Le Paracétamol (PC) était tout d'abord introduit dans la médecine comme un antipyrétique et antalgique par Von Mering en 1893 et a été utilisé comme analgésique pour les médicaments à domicile depuis plus de 30 ans, et est accepté comme un traitement très efficace pour le soulagement de la douleur et de la fièvre chez les adultes et les enfants. Il est le plus utilisé comme médicament après l'acide acétylsalicylique dans de nombreux pays comme une alternative à l'aspirine et la phénacétine [2]. L'effet analgésique et antipyrétique du paracétamol est semblable à l'aspirine, le paracétamol est préféré normalement, mais surtout pour les patients qui sont sensibles à l'acide acétylsalicylique [3]. Les Surdoses de paracétamol produisent une accumulation métabolite toxique qui provoque une nécrose hépatique aiguë, provoquant la morbidité et de la mortalité chez l'homme [4]. Ainsi, il est très important de développer des méthodes simples et précises pour détecter le paracétamol dans des préparations pharmaceutiques. Une gamme de méthodes pour la détermination analytique de paracétamol ont été rapportés dans la littérature comme la titrimétrie[5], la spectrophotométrie [6], spectrofluorométrie [7], voltamétrie [8], HPLC [9], CCM [10], la colorimétrie [11]. Transformées de Fourier infra rouges spectrométrie [12], et de nombreuses autres méthodes sont proposées pour la détermination du paracétamol. Cependant, ces méthodes souffrent de certains inconvénients tels que, des coûts élevés, des délais de longue analyse, exigence de prétraitement des échantillons, et dans certains cas, une faible sensibilité et la sélectivité qui les rend impropres à l'analyse de routine.

Le paracétamol est électro active et les techniques les plus électro analytiques peuvent être pris en considération pour sa détermination comme un puissant alternatif aux méthodes mentionnées ci-dessus. La plupart des méthodes électrochimiques reposent sur l'utilisation d'électrodes modifiées à base de carbone, tels que les électrodes de graphite modifiées par l'hexacyanoferrate de cobalt [3], électrodes de carbone vitreux modifiées par un film de phosphate de mono-paroi de nano tubes de carbone par le dicétyle [13], les électrodes de nanotubes de carbone à parois modifiées par de composites multiples de poly aniline [14], des électrodes de résistance de film carbone[15], modification des électrodes de carbone vitreux C₆₀[16], électrodes de carbone vitreux modifiées par la L-cystéine [17], les électrodes de nano tubes de carbone à base des nano matrices [18], électrodes à couche mince de diamant dopé au bore [19], les électrodes à pâte de carbone mixtes de pierre ponce [20] et des

électrodes de carbone vitreux modifié au métal porphyrine. Cependant, les électrodes de nano tube de carbone modifié, ont été utilisées pour la détection analytique d'une variété de cibles biologiques [20-26].

1.2.2.2. Analyses Voltamétriques

Sur la figure 52, respectivement, pour les électrodes Cu-CPE et CPE (électrode à pâte de carbone non modifiée), en milieu NaOH à 100 mV/s. Les voltamogrammes cycliques (VC's) enregistrés n'ont pas les mêmes allures, ce qui suggère que le cuivre est bien déposé à la surface du carbone. Le VC de l'électrode non modifiée ne montre pas de pics redox, du fait que le carbone ne présente aucune activité dans le milieu utilisé.

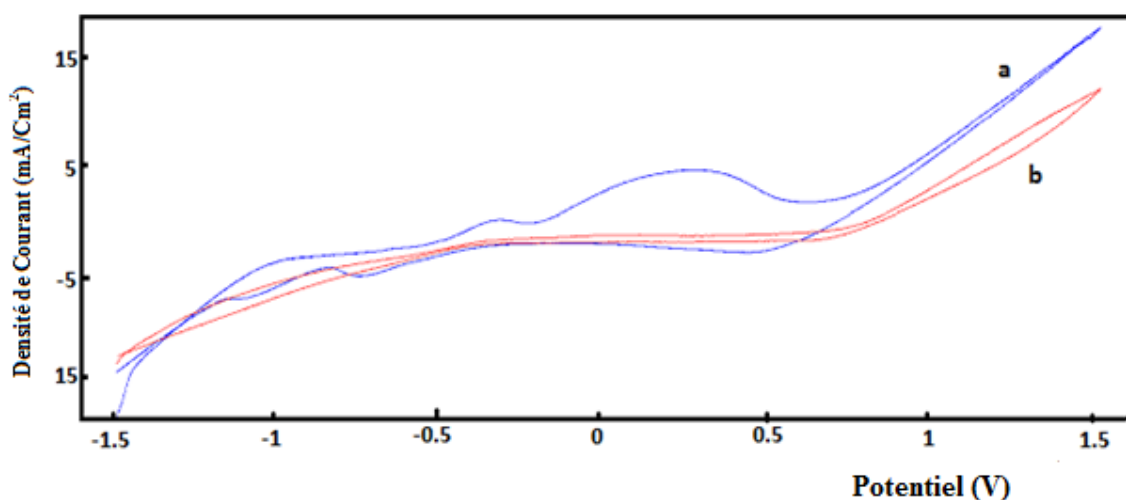


Figure 52: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour Cu-CPE (a) et CPE (b), en milieu 0,1 M NaOH à 100 mV / s.

La voltamétrie cyclique a été utilisée pour étudier le comportement électrochimique du paracétamol à la surface de l'électrode Cu-CPE dans la solution basique NaOH, à une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹. En absence du paracétamol le voltamogramme cyclique ne présente pas de pics significatifs (Fig. 53-b). L'ajout de 06.6 mM de paracétamol à la solution électrolytique se manifeste par l'apparition de deux pics, le premier lors du balayage anodique vers -0.4 V et le second dans le sens cathodique à environ -0.8 V (Fig. 53-a).

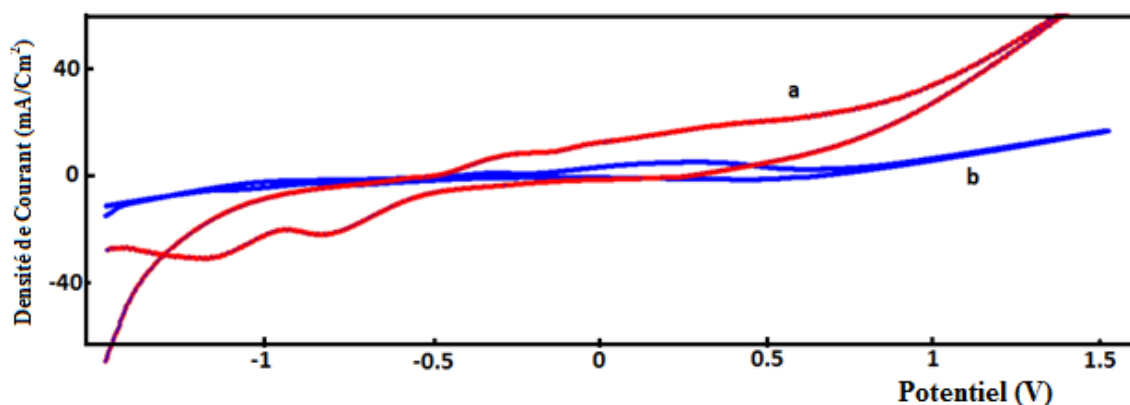


Figure 53: Voltamogrammes Cycliques enregistrés pour l'électrode Cu-CPE, en milieu 0.1M NaOH, à 100 mV/s. a- en présence de 0.66 mM paracétamol, b- en absence du paracétamol.

La figure 54 présente les voltamogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode Cu-CPE en milieu basique en présence de différentes concentrations de paracétamol. Nous constatons que les intensités de courant des pics redox augmentent en fonction de la concentration du paracétamol.

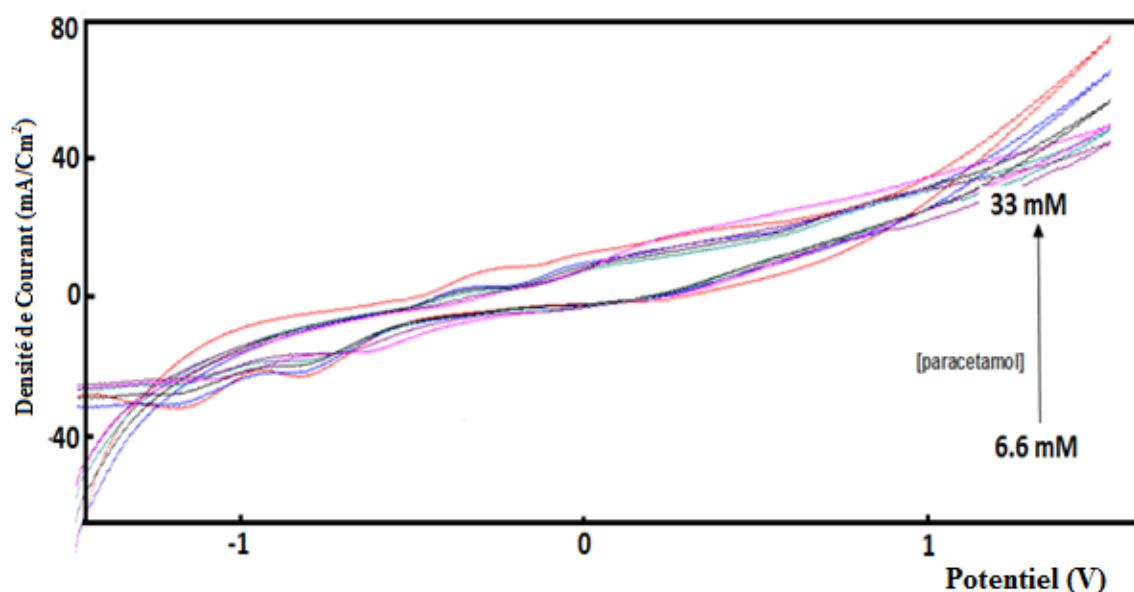


Figure 54: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour Cu-CPE en milieu NaOH. Effet de la concentration du paracétamol.

La figure 55 présente des courbes typiques de la voltamétrie à ondes carrées enregistrées pour l'électrode Cu-CPE, en milieu NaOH contenant des concentrations de paracétamol comprises entre 6.6×10^{-3} et 33×10^{-3} mol/L les intensités des pics redox augmentent linéairement avec la concentration du paracétamol (Fig.56).

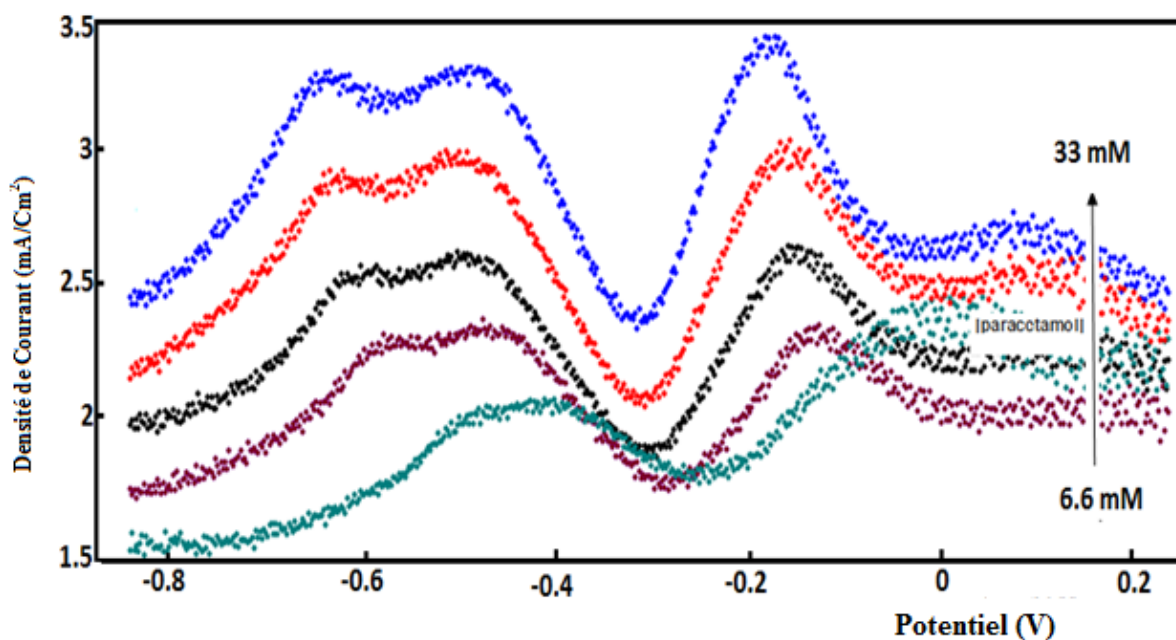


Figure 55: Voltammogrammes à onde carrée dans 0.1 M NaOH, sur Cu-CPE. Effet de la concentration du paracétamol.

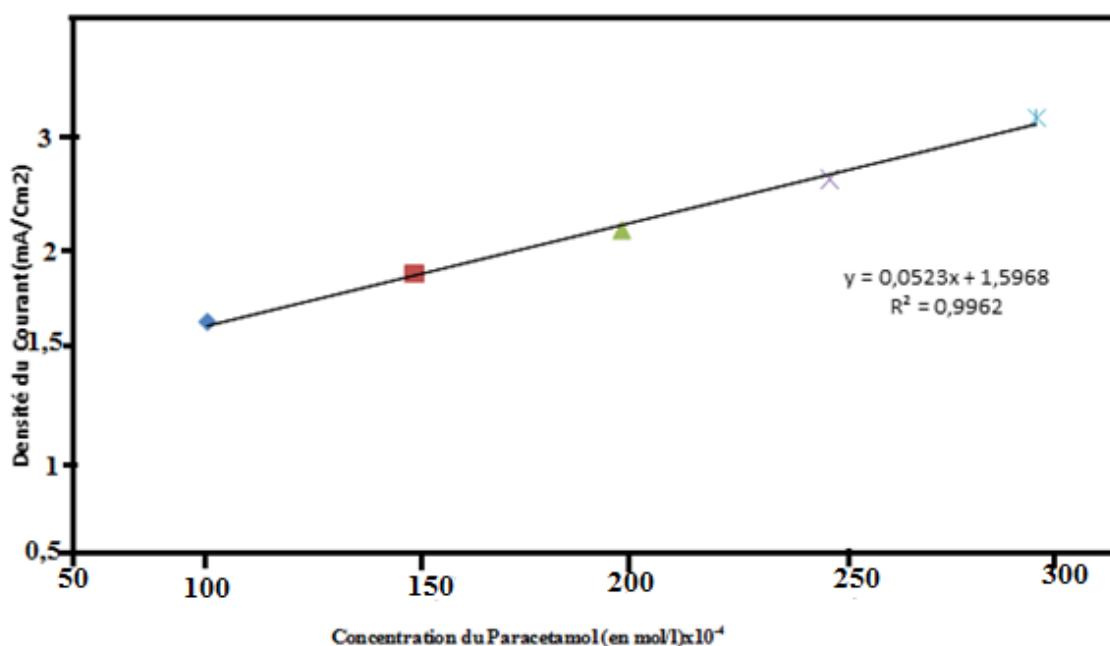


Figure 56: Courbe de calibration du paracétamol sur Cu-CPE

II.2.2.2.1. Effet du pH

L'effet du pH sur la réponse voltamétrique du paracétamol a été étudié dans la gamme de pH comprise entre 4,0 et 9,0 (Fig. 57). Le pH de la solution a une influence significative sur le potentiel des pics redox du paracétamol.

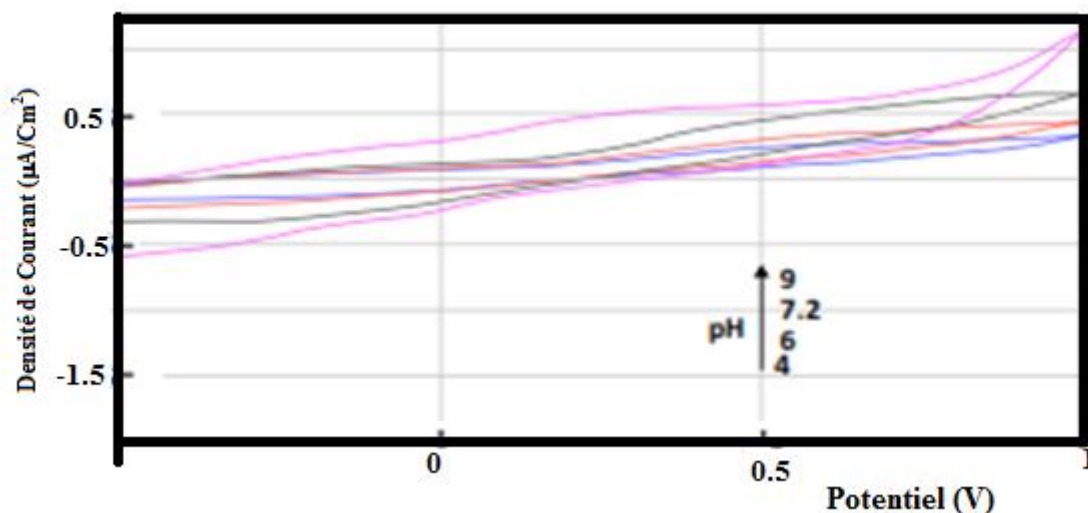


Figure 57: Voltamogramme cyclique pour 0,5 mM paracétamol sur une électrode à pâte de carbone modifiée, en milieu tampon à pH de 4, 6, 7,2 et 9.

Comme on peut le constater sur la Figure 58, les pics redox, relatif au paracétamol, varient linéairement avec le pH et se déplacent vers les potentiels plus négatifs avec l'augmentation de pH. La dépendance du potentiel du pic, E_p , en fonction du pH à l'électrode à pâte de carbone modifiée peut être exprimée par la relation:

$$E_p = 0,5298 R - 0,0509 \times \text{pH} \quad R^2 = 0,9831$$

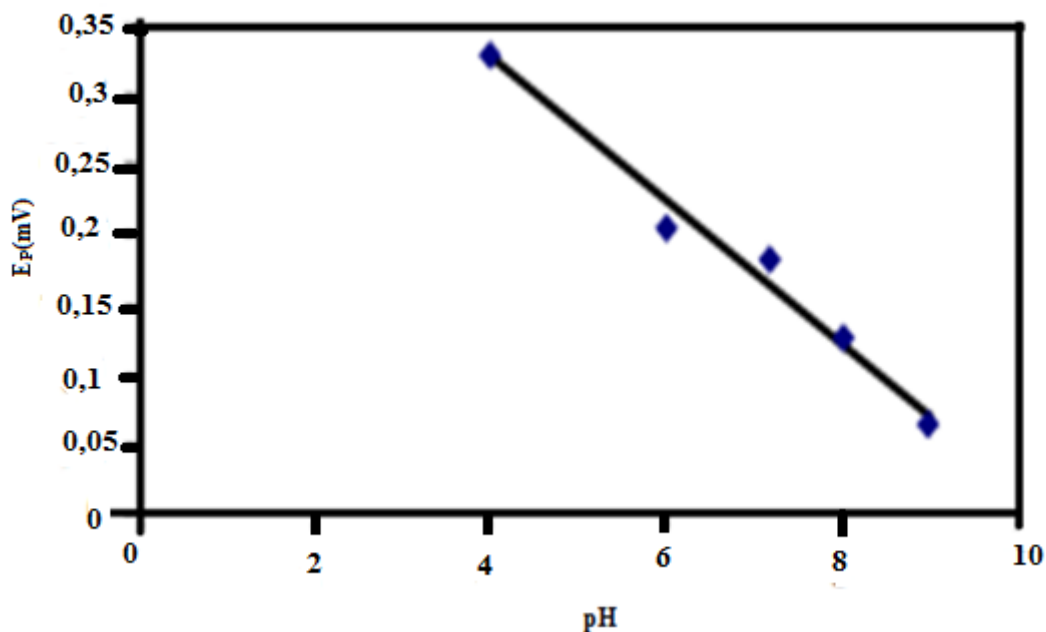


Figure 58: Influence des intensités de pics d'oxydation du paracétamol par rapport au pH.

La valeur de dE_p / dpH est sensiblement égal à 51 mV/pH cela indique que le nombre des protons et des électrons qui sont impliqués dans l'oxydation du paracétamol est égal à 2 [27]. Le mécanisme d'oxydo-réduction de paracétamol selon [27] a montré sur le schéma 1.

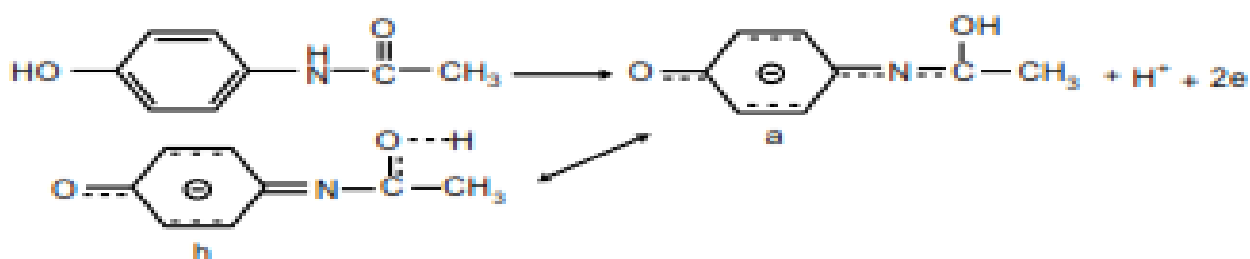


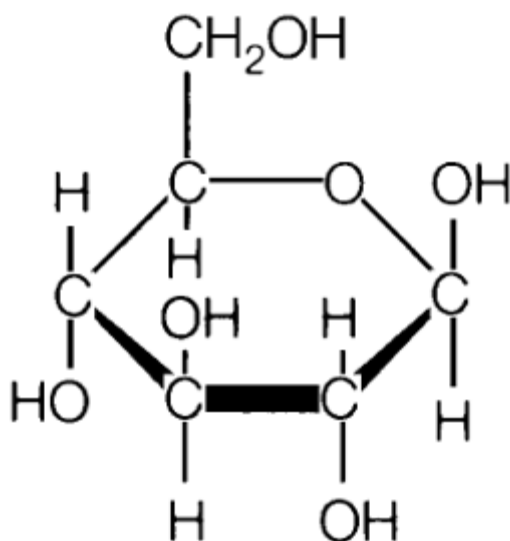
Schéma 1 : Le mécanisme d'oxydo-réduction du paracétamol

I.2.3. Electroanalyse du glucose

I.2.3.1. Introduction

Le glucose est le principal représentant des sucres. Il est directement assimilable par l'organisme. Il peut aussi être appelé Dextrose ou Célerose. Le plus souvent représenté en poudre blanche ou en cristaux, il est d'une saveur sucrée et caramélise à partir de 150°C.

Sa formule brute est $C_6H_{12}O_6$: 6 atomes de carbone, 12 atomes d'hydrogène et 6 atomes d'oxygène.



Forme développée d'une molécule de glucose

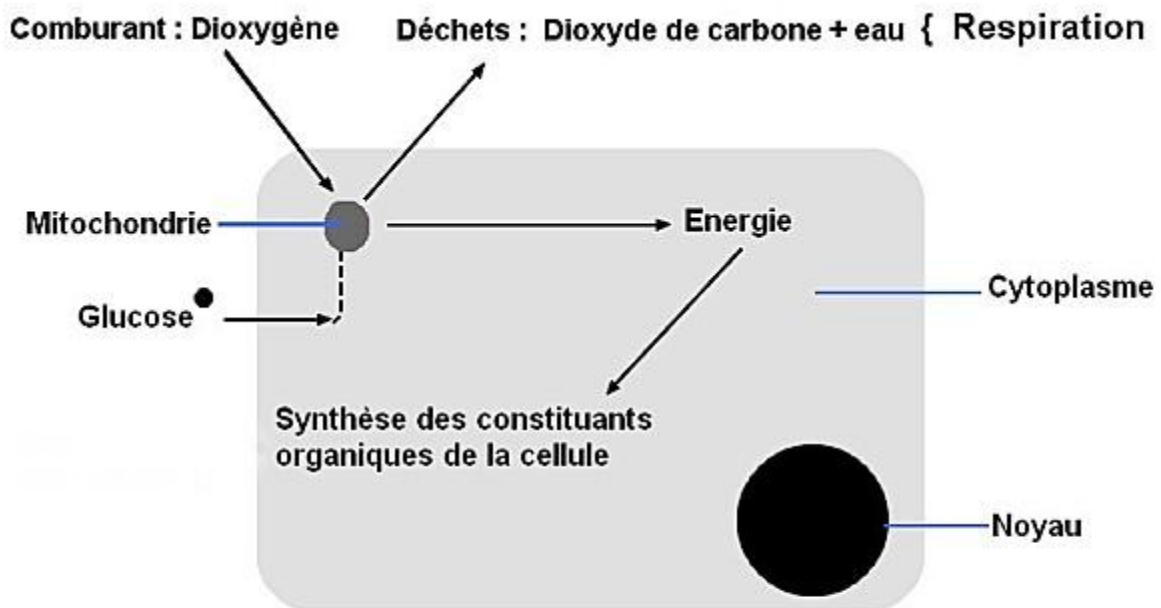
Le glucose est indispensable au développement de nos cellules. De façon générale, les sucres sont utilisés par les organismes vivants comme éléments structuraux, sources ou réserves d'énergie.

En effet, la respiration cellulaire fournit l'énergie nécessaire à nos cellules pour fonctionner :

- un carburant : le glucose, ingéré et apporté aux cellules par le sang.
- un comburant : le dioxygène, apporté par la ventilation pulmonaire et par la circulation sanguine à la cellule. Le dioxygène est fixé sur l'hémoglobine des hématies.

La respiration cellulaire a pour déchets du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'eau (H₂O).

La consommation de glucose par l'organisme est permanente. En cas d'activité modérée, ces dépenses représentent en moyenne 9000 kJ par 24h chez la femme et 12 000 kJ chez l'homme. Les scientifiques ont pu montrer que l'utilisation d'1g de glucose par l'organisme libère 17kJ.



- Le glucose est transformé par déshydrogénation en pyruvate avant d'être utilisé par la mitochondrie

Schéma de la respiration cellulaire

I.2.3.2. Intérêt de l'analyse du glucose

Le glucose est un aliment énergétique très important pour les cellules. Son taux dans le sang est maintenu stable grâce à une régulation en fonction des besoins. Des perturbations dans cette régulation, liées principalement à l'insuline, sont responsables du diabète. L'intérêt principal de ce dosage réside donc dans le dépistage et le suivi du diabète afin de limiter les complications liées au diabète.

Le diagnostic de diabète, suspecté devant un taux de glucose sanguin élevé, sera affirmé grâce à une épreuve d'hyperglycémie provoquée par voie orale.

I.2.3.3. Valeurs normales

A jeun : 4.5 - 7 mmol /L soit : 0.80 - 1.26 g /L

Variations physiologiques et pathologiques

Diminution : taux considéré comme pathologique si < 2.7 mmol /L

Causes :

- Jeûne prolongé
- Effort prolongé
- Grossesse (jusque la 18^{ième} semaine)
- Nouveau-né
- Anorexie
- Etat pré diabétique (sécrétion d'insuline anormale)
- Diabète rénal
- Ulcère gastrique
- Epilepsie
- Spasmophilie
- Déficit en glucagon
- Défaut d'assimilation (chez l'enfant)
- Intoxication par alcool, chloroforme, solvants
- Traitement du diabète mal équilibré
- Hyperinsulinisme (adénome ou carcinome du pancréas, pancréatite)
- Maladie d'Addison, tumeur hypophysaire, myxodème, tumeur hépatique, tumeur insulino-sécrétante
- Maladies congénitales : glycogénoses, galactosémie congénitale, intolérance héréditaire au fructose

Augmentation : taux considéré comme pathologique si > 7.7 mmol /L à jeun et > 10 mmol /L 2 heures après un repas.

Causes :

- Après un repas
- Stress
- Surcharge pondérale
- Diabète de type I insulino-dépendant du sujet jeune
- Diabète de type II non insulino-dépendant, chez le sujet de plus de 40 ans
- Diabète secondaire à une lésion du pancréas : pancréatite, pancréatectomie, cancer du pancréas
- Acromégalie

- Syndrome de Cushing
- Phéochromocytome
- Glucagonome
- Thyrotoxicose
- Stress, états de choc, brûlures étendues, traumatismes, fièvre
- Coma hyperosmolaire
- Corticothérapie

1.2.3.4. Etude Electrochimique du glucose sur Cu-CPE

Les voltamogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode de graphite modifiée par le cuivre, en milieu NaOH 0.1M, sont illustrés par la figure 59. Nous constatons que lorsqu'on ajoute dans la solution électrolytique 0.01 mol/L de glucose, il y'a apparition de deux pics redox dans le voltamogramme, le premier dans le sens du balayage anodique vers -0.1V, le deuxième dans la zone cathodique à environ -0.7V. Ces deux pics sont relativement rapprochés ce qui laisse suggérer qu'il s'agit d'un même système redox.

Les voltamogrammes à onde carrée, limités aux potentiels cathodiques montrent un pic bien défini lorsqu'on ajoute du glucose au milieu électrolytique (Fig. 60).

La figure 59 illustre l'évolution des voltamogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode Cu-CPE, en milieu alcalin, avec la concentration du glucose.

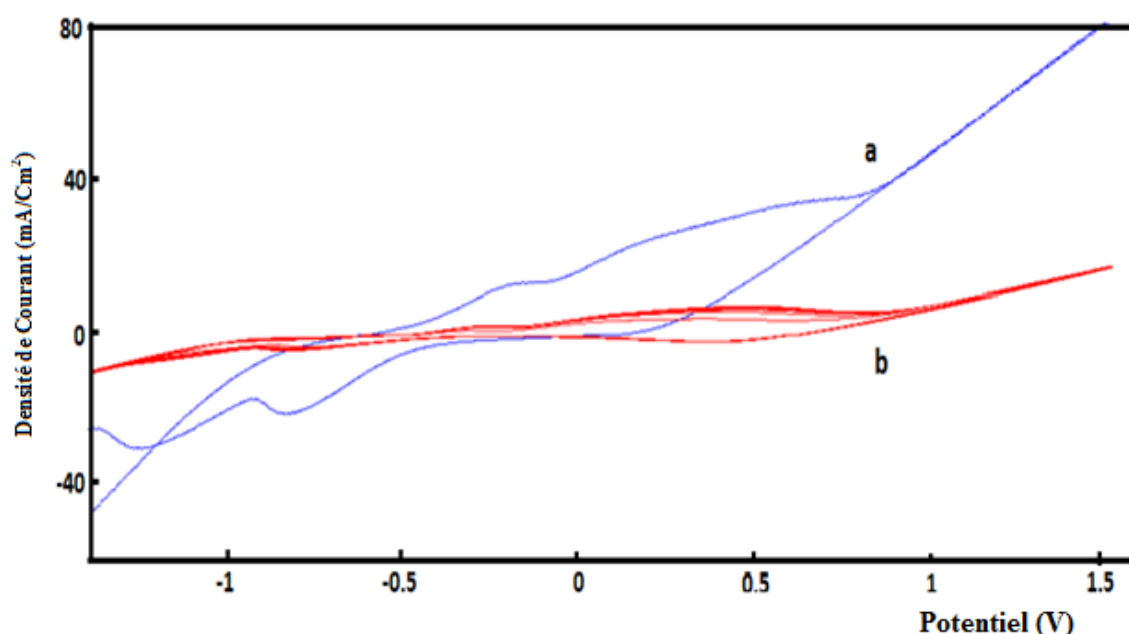


Figure 59: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode Cu-CPE, en milieu alcalin. a- en présence de 0.01M de glucose, b- en absence du glucose.

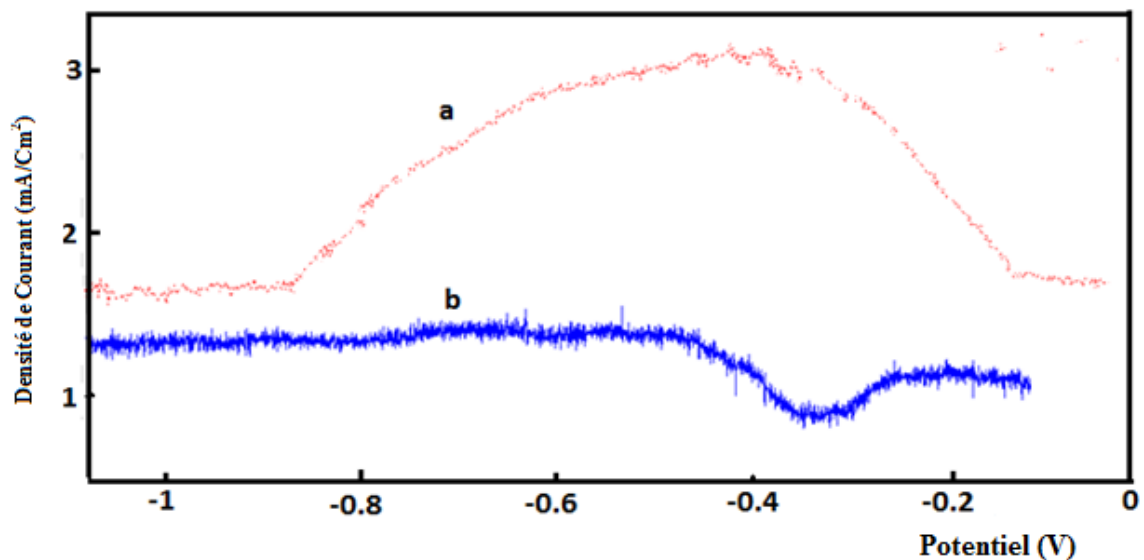


Figure 60: Voltamogrammes à onde carrée de Cu-CPE. a- en présence de 0.01M de glucose, b- en absence de glucose.
La densité de courant de ce pic varie linéairement avec la concentration du glucose (Fig. 61) selon l'équation :

$$\text{Densité de courant (mA/cm}^2\text{)} = 0.0402 \times [\text{glucose}] + 1.9885 \quad R^2 = 0.9835$$

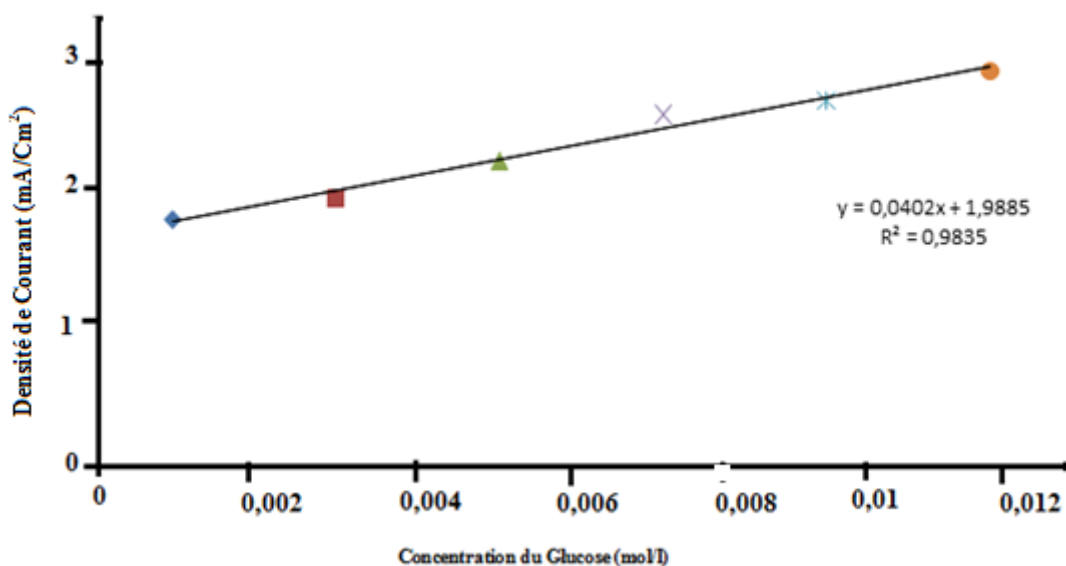


Figure 61: Evolution de la concentration du glucose en fonction de la densité de courant du pic.

I.2.4. Détermination du pouvoir anti oxydant des denrées alimentaires

I.2.4.1. cas de la pastèque

La pastèque, de la famille des Cucurbitacées comme le melon, est une herbe rampante originaire de la haute vallée du Nil. Le fruit est une grande péponide pouvant atteindre jusqu'à quarante centimètres de longueur. On désigne du nom de péponides les fruits des cucurbitacées. Il s'agit de fruits généralement gros, souvent posés à terre, croissant en région sèche où la nature prend bien soin d'éviter une trop forte transpiration. C'est pourquoi les graines et la pulpe sont enfermées dans une enveloppe coriace et relativement imperméable. D'où l'appellation de baies à écorce ou péponides données au fruit de la pastèque et de ses congénères.

La pastèque est ronde, longue ou sphérique. Son poids varie de quelques kilos à près de quarante kilos. L'écorce est épaisse, mais fragile, de couleur verte plus ou moins foncée, tachetée ou rayée. La chair, d'abord blanche, devient rouge ou rose à maturité; elle contient de nombreuses graines de couleurs diverses selon les variétés. Seuls quelques cultivars sont dépourvus de pépins.

La chair de la pastèque est plus friable, plus croustillante et plus désaltérante que la chair des autres melons. La pastèque est appelée aussi **melon d'eau** et *water melon* en anglais car elle contient de 92 à 95% d'eau. La pastèque est le fruit rafraîchissant et désaltérant par excellence des régions chaudes. Elle demande de la chaleur, bien que certains hybrides soient cultivés dans les régions tempérées, mais « pousse sans qu'il soit nécessaire d'y apporter aucun soin, de sorte que ce fruit est un véritable don des dieux, exceptionnellement doué pour aspirer l'eau du sol et la transformer en chair succulente ». Elle joue un rôle de premier plan là où l'eau est rare ou polluée. Il en existe une cinquantaine de variétés, dont certaines à chair jaune. La Chine, l'Inde, la Russie, la Turquie sont parmi les plus gros producteurs.

La pastèque est diurétique, désintoxiquante et dépurative. L'attrait de la pastèque réside dans sa grande richesse en eau, entre 92 et 95% d'eau, mais pas une eau sans intérêt puisqu'elle est accompagnée de vitamines diversifiées (vitamine C, vitamines du groupe B, et provitamine A) et de minéraux. Avec peu de glucides (et surtout du fructose à saveur sucrée prononcée), la pastèque est peu énergétique. Elle peut être consommée sans crainte des calories superflues : une portion généreuse de 200 g ne fournit pas plus de 60 calories. Ce fruit très juteux et désaltérant, d'ailleurs cultivé et très consommé dans les contrées chaudes, est à déguster pendant les chaleurs estivales.

Parmi les pigments de la pastèque, on relève la présence de différents caroténoïdes actifs, qui possèdent une activité " vitamine A " (notamment en ce qui concerne les propriétés anti-oxydantes), et qu'on rassemble sous le vocable " provitamine A " : le γ -carotène, qui

représente un peu plus de 10 % de l'activité vitaminique A totale, le β carotène (30 % de l'activité vitaminique A), et surtout la cryptoxanthine, un pigment jaune orangé qui à lui seul concentre plus de la moitié de l'activité vitaminique de la pastèque. Notons que la teneur globale en caroténoïdes actifs peut varier assez sensiblement selon les variétés et les conditions de culture.

Le lycopène est le caroténoïde responsable de la couleur rouge de la pastèque et du pamplemousse rose et surtout de la tomate. Il n'est pas un simple colorant, mais il est doté d'un excellent pouvoir antioxydant, combattant les radicaux libres et prévenant ainsi des maladies dégénératives.

La teneur en fibres de la pastèque est plutôt faible : 0,3 g aux 100 g, avec des extrêmes se situant entre 0,1 et 0,6 g aux 100 g. Les fibres insolubles (cellulose et hémicelluloses), qui forment les parois des cellules végétales, représentent environ les 2/3 du total. Les fibres solubles sont surtout constituées par de la pectine.

1.2.4.2. cas du citron

La vitamine C, aussi connue sous le nom d'acide ascorbique, est probablement la vitamine la plus populaire, tout en étant la moins bien connue de toutes les vitamines. La vitamine C est importante pour tous les animaux, y compris les hommes, parce qu'elle est vitale à la production de collagène. Elle est aussi importante parce qu'elle aide à protéger les vitamines liposolubles A et E, ainsi que les acides gras, de l'oxydation.

La vitamine C est un antioxydant, c'est à dire qu'elle va pouvoir réagir avec un oxydant pour le neutraliser. La vitamine C va ainsi réduire les radicaux libres, si dangereux pour l'organisme en raison de leur pouvoir oxydant très élevé.

La vitamine C dans son état neutralise un oxydant (radicaux libres, oxygène) et se transforme en vitamine oxydée (schéma. 2). Une fois la vitamine C oxydée elle perd son pouvoir antioxydant.

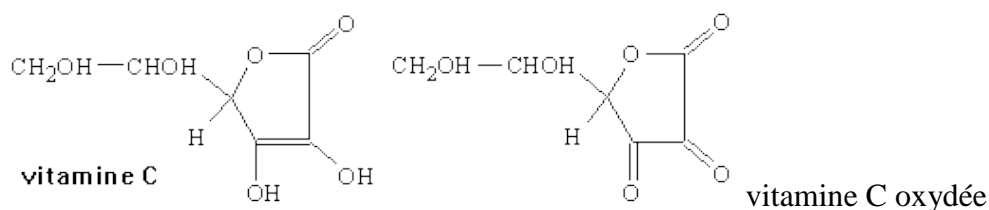


Schéma 2. Formules de la vitamine C et de sa forme oxydée.

1.2.4.2.1. Méthode proposée pour la détermination du pouvoir antioxydant

Le but de ce travail est de trouver une méthode plus simple, efficace et peu coûteuse pour la détermination du pouvoir antioxydant des aliments. Dans ce contexte nous proposons un capteur électrochimique, constitué par une méthode électrochimique de choix, un milieu électrolytique et une électrode de travail.

La méthode électrochimique choisie est la voltamétrie à onde carrée, caractérisée par sa précision et la facilité de la mise en œuvre. Le milieu électrolytique est une solution tampon enrichit par des quantités variable de H_2O_2 qui joue le rôle du radical libre. L'électrode de pâte de carbone modifiée par le cuivre est utilisée comme électrode de travail.

La figure 62 présente l'effet de l'ajout de H_2O_2 , au milieu électrolytique, sur l'allure du voltamogramme cyclique de l'électrode Cu-CPE. Nous constatons que l'ajout de l'eau oxygénée ne modifie pas l'allure du voltamogramme mais les intensités de courant sont plus importantes.

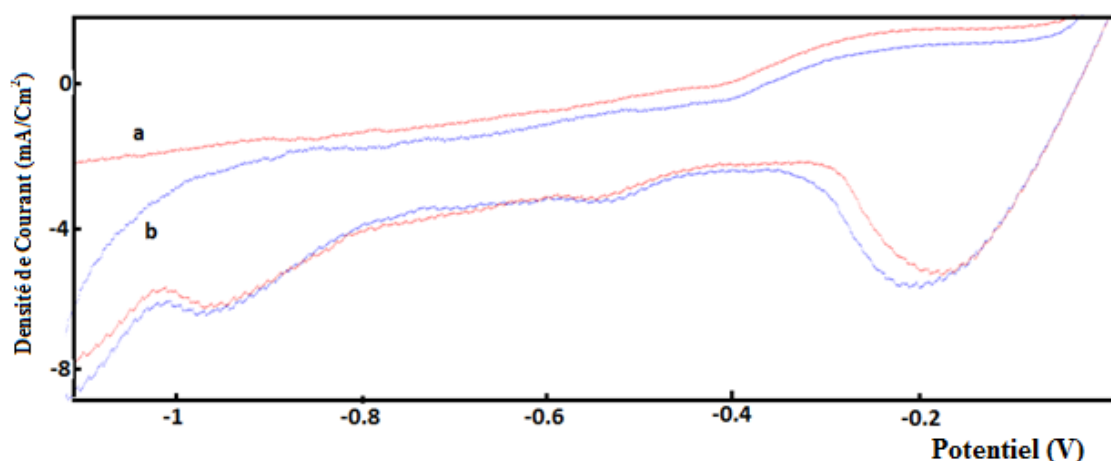


Figure 62 : Voltamogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode Cu-CPE en milieu tampon. a- en présence de l'eau oxygénée, b- en absence de l'eau oxygénée.

L'ajout de la même quantité du jus de pastèque sur le milieu enrichit par l'eau oxygénée a un effet remarquable sur l'allure du voltamogramme, ce dernier se manifeste par l'apparition de trois pics de réduction et une baisse de l'intensité de courant d'oxydation (Fig. 63).

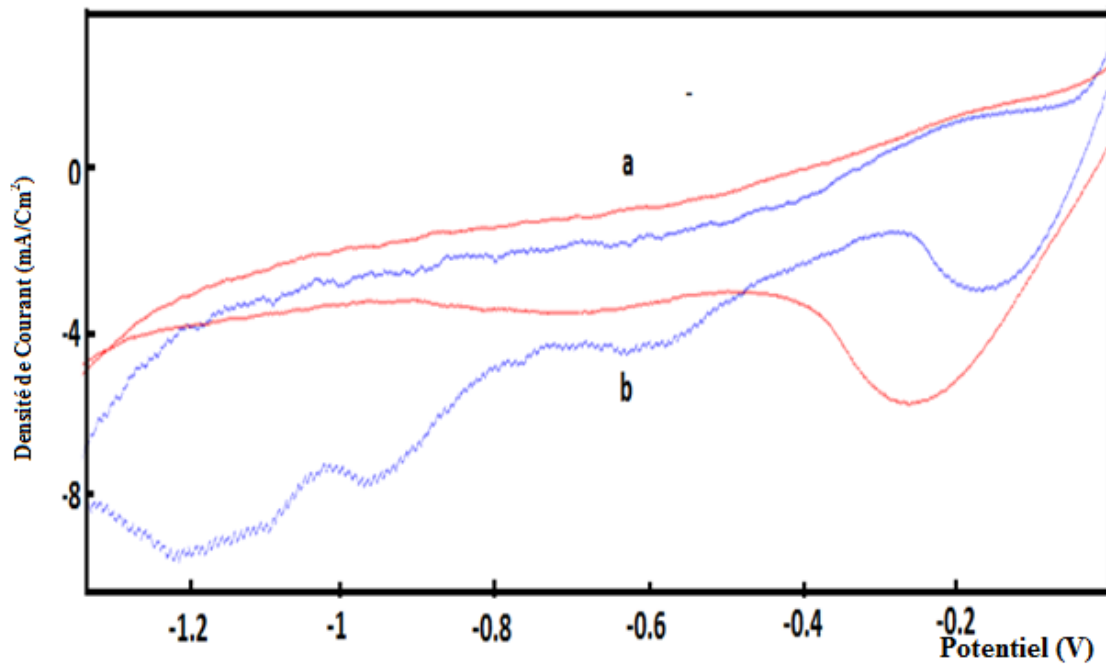


Figure 63 : Voltammogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode Cu-CPE en milieu tampon. a- en présence de l'eau oxygénée, b- en présence du jus de pastèque.

Cet effet est confirmé par le voltammogramme à onde carrée enregistré pour l'électrode Cu-CPE en milieu électrolytique, dans un intervalle de potentiel compris entre -1V et -0.2V. Le jus de pastèque fait disparaître le pic de réduction dû à la présence de l'eau oxygénée dans le milieu (Fig. 64), ce comportement peut être considéré comme une inhibition de l'effet de H₂O₂.

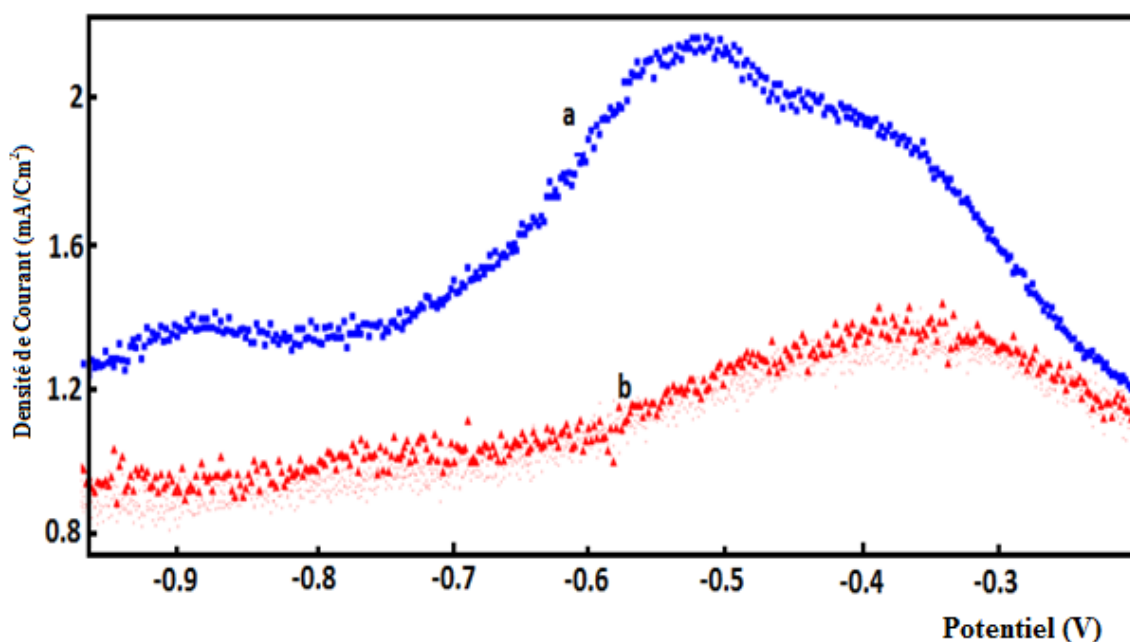


Figure 64 : Voltamogrammes à onde carrée enregistrés pour l'électrode Cu-CPE, en milieu électrolytique. a- en présence de H_2O_2 , b- en ajoutant au milieu le jus de la pastèque.

Le jus de citron présente un comportement similaire à celui de la pastèque, la figure 65 montre les voltamogrammes à onde carrée enregistrés, respectivement, en milieu électrolytique contenant l'eau oxygénée, et en présence du jus de citron. Nous pouvons observer l'effet de l'ajout du jus de citron sur le pic de réduction de H_2O_2 , ce dernier disparaît complètement (Fig. 65).

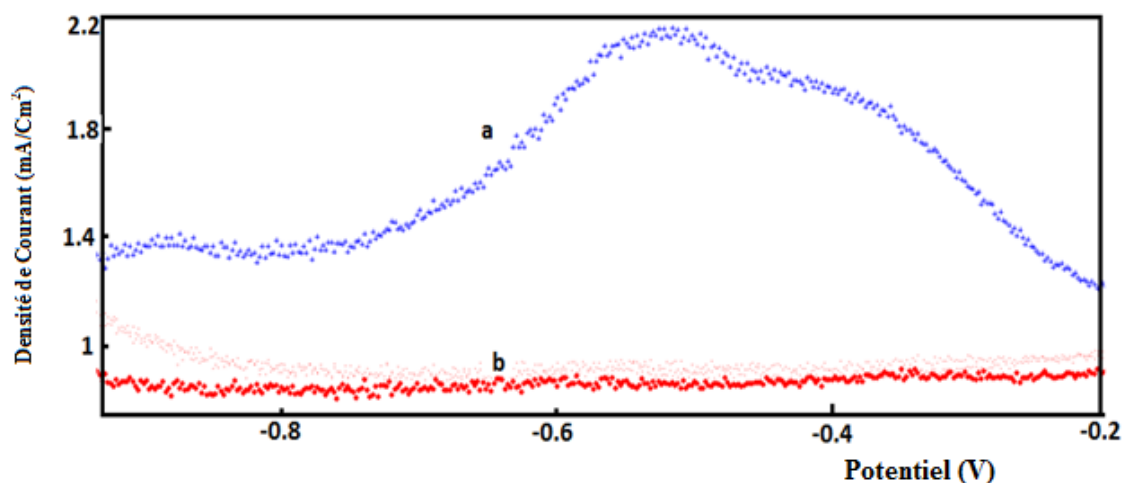


Figure 65 : Voltamogrammes à onde carrée enregistrés pour Cu-CPE en milieu électrolytique. a- en présence de H_2O_2 dans le milieu, b- en ajoutant le jus de citron au milieu.

Sur la figure 66 nous illustrons une étude comparative de l'effet de l'ajout respectif, des jus de citron et de la pastèque sur le pic de réduction de l'eau oxygénée. Nous constatons que le citron a un effet remarquablement supérieur à celui présenté par la pastèque.

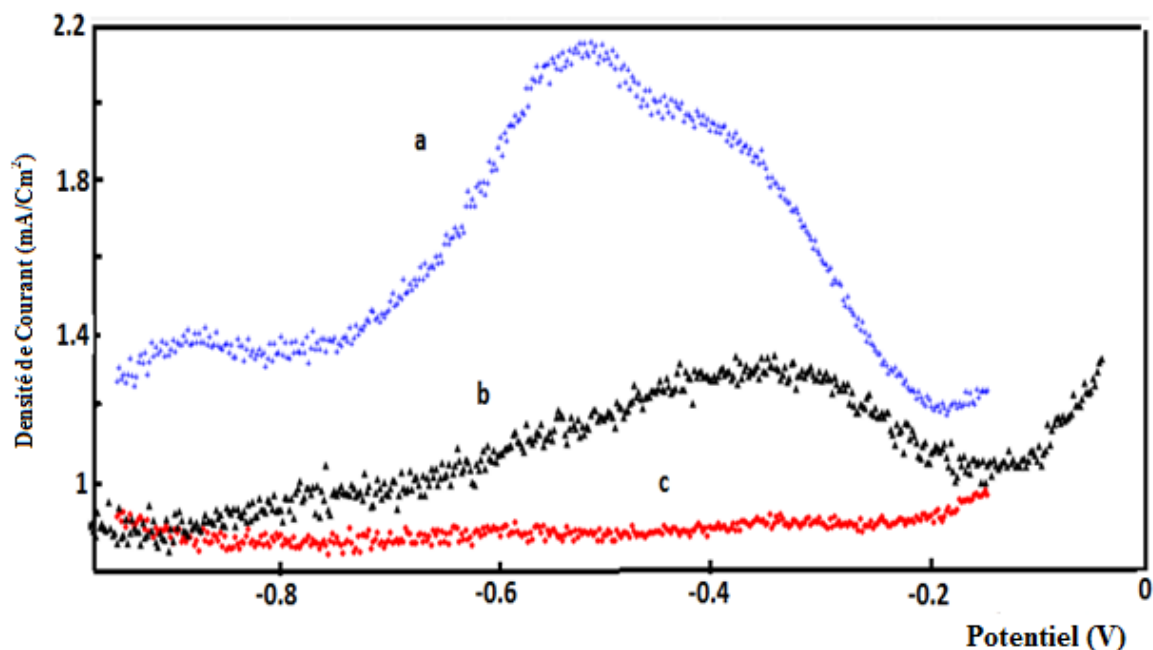


Figure 66. Voltammogrammes à ondes carrées enregistrés pour Cu-CPE en milieu électrolytique. a- en présence de H₂O₂, b- en ajoutant le jus de la pastèque, c- en ajoutant le jus de citron.

Au terme de ce travail nous proposons une équation mathématique qui permet le calcul du pouvoir inhibiteur de l'intensité de courant de réduction de l'eau oxygénée :

$$EI \% = \frac{I_{pic}^{H_2O_2} - I_{pic}^{en\ présence\ du\ jus\ de\ la\ denrée\ alimentaire}}{I_{pic}^{H_2O_2}} \times 100$$

De ce fait le pouvoir inhibiteur du jus de citron est de 60%, et celui du jus de la pastèque est de 50%.

Conclusion

Nous avons proposé dans ce travail une méthodologie simple, peu coûteuse, efficace et particulièrement très sensible. La voltamétrie à onde carrée a prouvé une grande efficacité pour l'analyse électrochimique du paracétamol et du glucose avec une électrode à pâte de carbone modifiée par le cuivre.

L'étude menée pour déterminer le pouvoir antioxydant est basée sur l'inhibition de l'effet électrochimique de l'eau oxygénée, les jus de citron et de la pastèque ont montré des efficacités considérables d'inhibition du pic de réduction de l'eau oxygénée.

Une formule mathématique a été proposée pour le calcul de l'efficacité inhibitrice des aliments.

Références

- [1]. Goyal RN, Singh SP (2006). *ElectrochimActa* 51: 3008-3012.
- [2]. Bosch ME, Sanchez AJR, Rojas FS, Ojeda CB (2006) *J Pharm Biomed Anal* 42: 291-321.
- [3]. Prabakar SJ, Narayanan SS (2007). *Talanta* 72: 1818-1827.
- [4]. Moffat AC (1986), The Pharmaceutical Press, London.
- [5]. Srivastava MK, Ahmed S, Singh D, Shukla IC (1985). *Analyst* 110: 735-737.
- [6]. Ayaora Canada MJ, PascualRegueraMI, Ruiz Medina A, Fernandez de Cordova ML, Molina Diaz A (2000). *J Pharm Biomed Anal* 22: 59-66.
- [7]. Vilchez JL, Blanc R, Avidad R, Navalon A (1995). *J Pharm Biomed Anal* 13: 1119-1125.
- [8]. Lau OW, Luk SF, Cheung YM (1989). *Analyst* 114: 1047-1051.
- [9]. Ravisankar S, Vasudevan M, Gandhimathi M, Suresh B (1998) *Talanta* 46: 1577-1581.
- [10]. Roy J, Saha P, Sultana S, Kenyon AS (1997). *Bull World Health Organ* 75: 19-22.
- [11]. Knochen M, Giglio J, Reis BF (2003). *J Pharm Biomed Anal* 33: 191-197.
- [12]. Ramos ML, Tyson JF, Curran DJ (1998). *Anal ChimActa* 364: 107-116.
- [13]. Sun D, Zhang H (2007). *MicrochimiActa* 158: 131-136.
- [14]. Mingqi L, Linhai J (2007) *ElectrochimActa* 52: 3250-3257.
- [15]. Felix FS, Brett CM, Angnes L (2007). *J Pharm Biomed Anal* 43: 1622-1627.
- [16]. Wang C, Li C, Wang F, Wang C (2006). *MicrochimActa* 155: 365-371.
- [17]. Tu Y, Lin Y, Yantasee W, Rena Z (2005) *Electroanalysis* 17: 79-84.
- [18]. Wang N, Chailapakul O (2005) *J Pharm Biomed* 344: 16.
- [19]. Wang C, Lu X, Leng Z, Yang G, Jin G (2001) *Anal Lett* 34: 685.
- [20]. Wangfuengkanagul N, Chailapakui O (2001) *Anal Sci* 17: 349.
- [21]. Christie I, Leeds S, Baker M, Keedy F, VadgamaP (1993). *Anal ChimActa* 272: 145-150.
- [22].Vieira IC, Lupetti KO, Filho OF (2003)). *Quim Nova* 26: 39-43.
- [23]. Sandulescu R, Mirel S, Oprean R (2000) *J Pharma Biomed Anal* 23: 77-87.
- [24]. Gilmartin MA, Hart JP (1994). *Analyst* 119: 833-840.
- [25]. Lahav M, Shipway AN, Willner I (1999). *J ChemSoc Perkin Trans* 2: 1925-1931.
- [26]. El Mhammedi MA, Achak M, Bakasse M, Chtaini A (2007) *App Surf Sci* 253: 5925-5930.
- [27].S.ElQuoatli, R.Najih, V.Hambate, A.Chtaini, *Pharmaceut Anal. Acta* (2013), 4:2

Chapitre V :

Réactivité des électrodes à pâte de carbone modifiées par des molécules organiques

Dans ce chapitre nous nous intéresserons aux électrodes de carbone modifiées par des molécules organiques, en raison de leurs importances dans différents aspects d'application à la fois en analyse et en synthèse. La réactivité de ces électrodes a été étudiée par l'électroanalyse des métaux de traces, le plomb, le cuivre et le cadmium.

La modification de surfaces conductrices ou isolantes constitue un domaine de recherche qui suscite un intérêt grandissant depuis plusieurs décennies. Elle permet la fonctionnalisation de surfaces et ouvre des perspectives intéressantes. Les surfaces modifiées trouvent de nombreuses applications dans le domaine des sciences de la vie, et dans le développement de nouveaux matériaux composites [1]. Le contrôle de la fonctionnalisation d'un substrat permet ainsi d'ajuster les propriétés de l'interface solide/liquide pour induire une réactivité spécifique selon les applications (stockage de l'énergie [2], anti-corrosion [3], adhérence [4], capteur [5], biomédical [6] ou catalyse [7]).

Plusieurs méthodes de modification de surface ont été rapportées. Elles peuvent être classées selon la nature de l'interaction entre l'espèce réactive et la surface. Les méthodes de modification de surface par revêtement [2, 8] ou par adsorption [9] ne forment que de faibles liaisons. Or, une liaison forte est souvent indispensable pour certaines applications spécifiques qui requièrent une fonctionnalisation permanente, comme la préparation de surfaces biosensibles ou pour améliorer les propriétés anticorrosives d'un matériau.

Par voie électrochimique, la modification covalente de substrats est le plus souvent obtenue par attaque d'un radical électro généré [10]. Parmi les procédures couramment employées, [11], on peut citer la formation de radicaux aryles par réduction de sels de diazonium.

1. Partie expérimentale

1. a. Préparation de l'électrode

L'électrode de carbone a été préparée en mélangeant la poudre de carbone à un liant, dans ce travail nous avons utilisé la paraffine liquide qui est un liant non conducteur. La pâte obtenue est mise en forme dans un corps d'électrode, la conductivité électrique est assurée par une tige de carbone. La modification de la surface a été effectuée par des molécules synthétisées au laboratoire, dont la structure est donnée par la figure 67.

La molécule B ressemble beaucoup à celle étudiée dans littérature [12], dont la réduction, in situ, dans la cellule électrochimique de mesure, conduit à un diazonium selon la réaction :

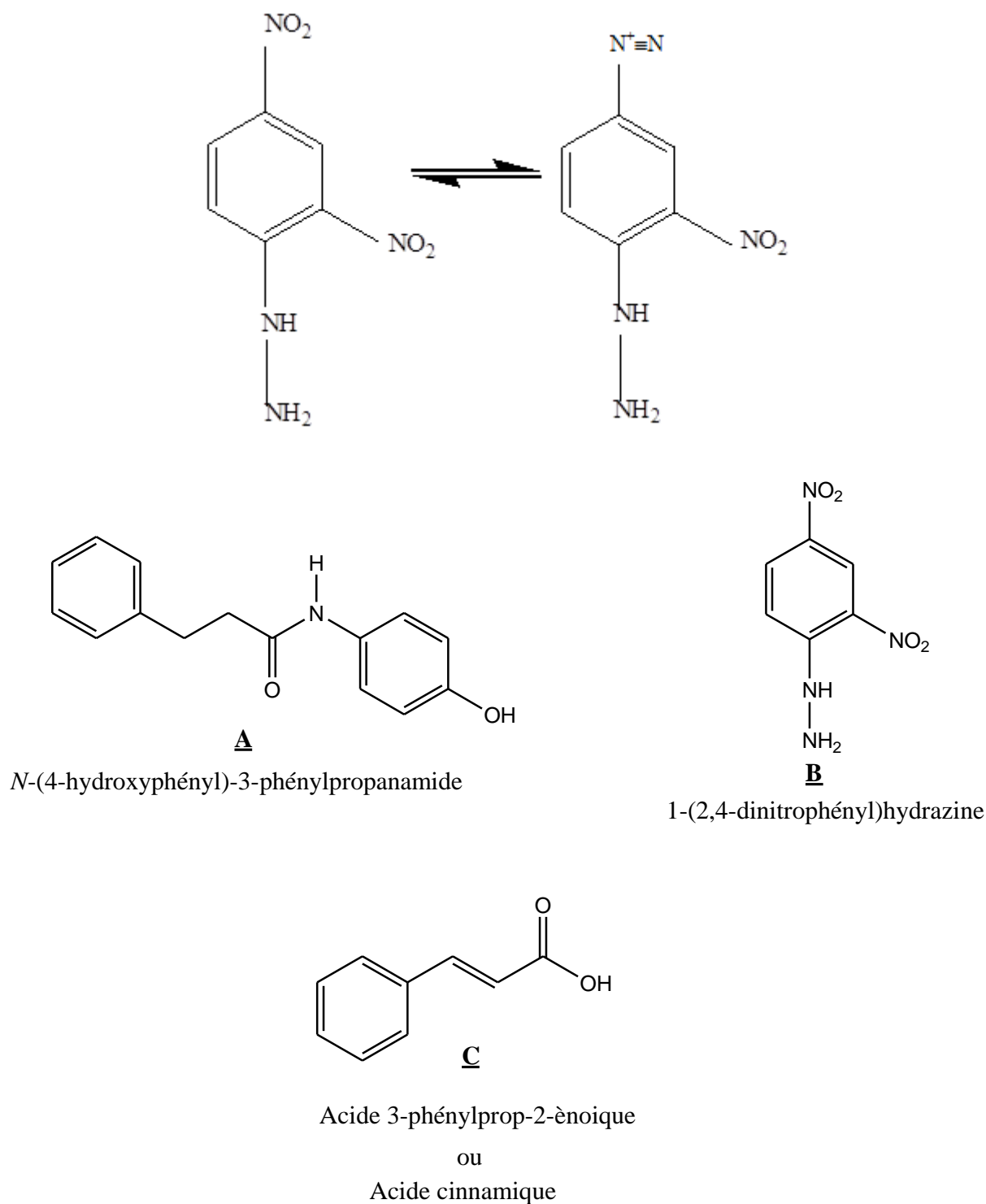


Figure 67 : Structure des molécules utilisées pour la modification des électrodes de pâte de carbone. Ensuite, le diazonium formé échange un électron avec la surface de carbone et conduit à un radical aryle en libérant une molécule d'azote. Le mécanisme de modification de l'électrode de pâte de carbone est illustré par la figure 68.

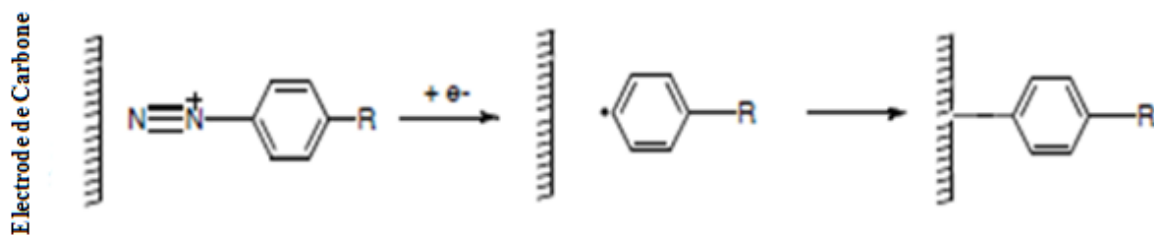


Figure 68 : Mécanisme de fixation de la molécule organique à la surface de l'électrode à pâte de carbone.

Le radical aryle formé par la réduction du diazonium, se lie à la surface par engagement d'un électron par une liaison covalente. En suite le radical aryle peut se greffer sur les premières molécules greffées à la surface, et conduit à une multicouche organique dont la structure ressemble à celle de la polyphénylène (Fig. 69).

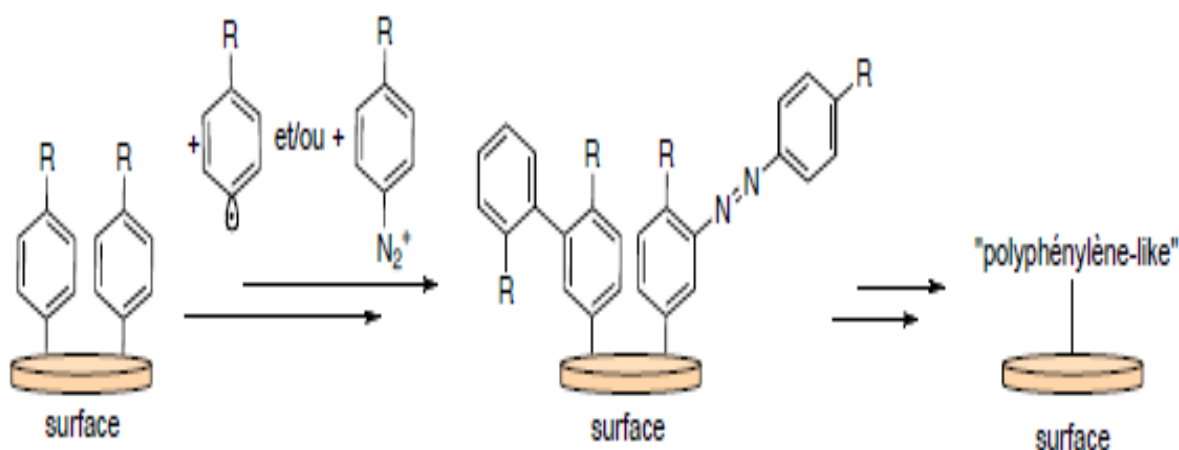


Figure 69 : Modification de la surface de l'électrode à pâte de carbone.

Nous supposons que les molécules organiques (B) et (C) suivent le même mécanisme et conduisent à la formation d'une multicouche organique poreuse et rugueuse.

1. b. Mesures électrochimiques

L'étude du comportement électrochimique a été investie par voltamétrie cyclique, en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes, l'électrode à pâte de carbone modifiée, joue le rôle de l'électrode de travail.

L'électro analyse des métaux a lieu en deux étapes, dans la première, l'électrode est mise en contact direct avec une solution contenant l'espèce cible. Le temps de préconcentration adopté correspond à celui qui donne le meilleur résultat, ici, $T_{\text{préconcentration}} = 10 \text{ min}$.

Ensuite, l'électrode chargée par le cation à doser est transférée dans la cellule électrochimique, contenant la solution tampon barbotée à l'azote.

Pour tracer les courbes de calibration nous avons adopté la voltamétrie à onde carrée, qui a les avantages suivants :

- varier le potentiel à des vitesses très élevées ;
- améliorer la sensibilité par augmentation du rapport du courant faradique/courant capacitif,
- réduire le temps de mesure.

2. Résultats et discussion

2. a. Comportement électrochimique des électrodes modifiées

Le voltamogramme cyclique enregistré par l'électrode de carbone modifiée par la molécule A est présenté par la figure 70. En comparant les deux voltamogrammes, celui enregistré par l'électrode de carbone et celui obtenu à partir de l'électrode de carbone modifiée par la molécule A, nous constatons que l'allure a changé ce qui correspond en électrochimie à un changement de la morphologie de la surface.

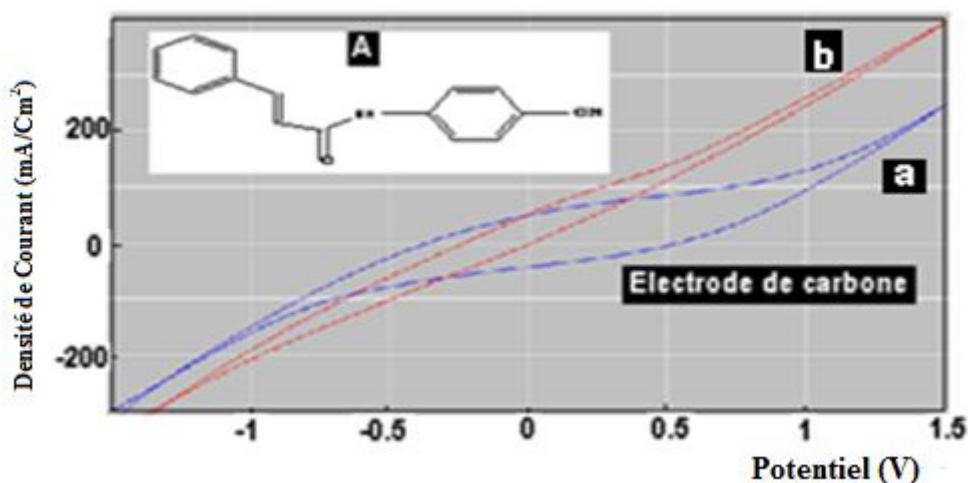


Figure 70 : Voltamogrammes enregistrés, respectivement, par l'électrode à pâte de carbone (a) et l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule A (b), en milieu tampon à 100 mV/s.

Le même comportement a été enregistré pour l'électrode de carbone modifiée par la molécule B (Fig. 71).

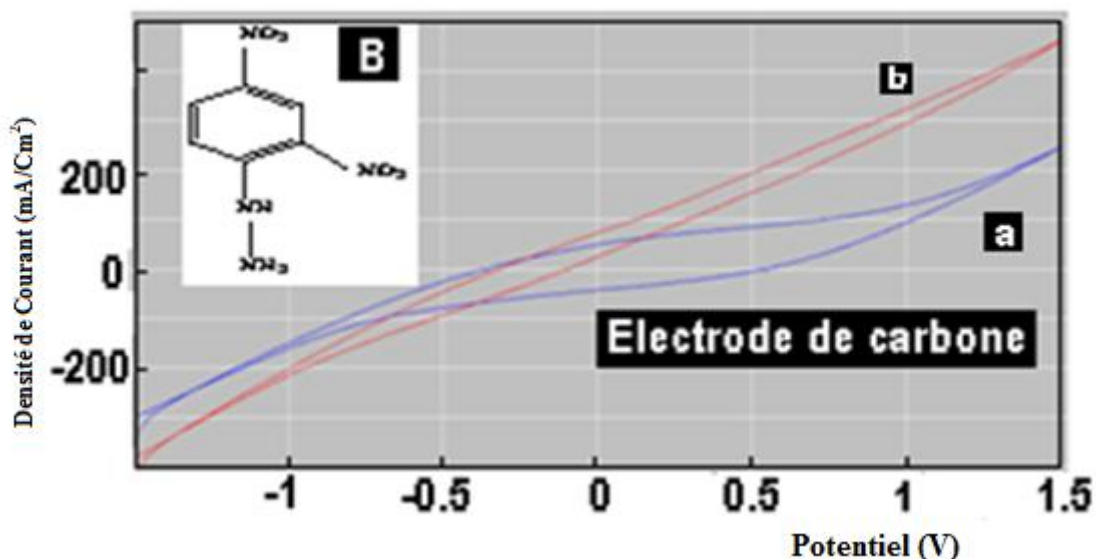


Figure 71 : Voltamogrammes enregistrés, respectivement, par l'électrode à pâte de carbone (a) et l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule B (b), en milieu tampon à 100 mV/s.

Par l'utilisation de la molécule C comme modificateur, nous constatons un comportement différent, les densités de courant sont moins importantes, probablement, en raison de la non conductivité du film organique obtenu.

Dans la figure 72 nous regroupons les voltamogrammes obtenus pour les électrodes modifiées, nous constatons l'absence de pics électrochimiques, ce qui laisse penser que les films organiques formés ne possèdent pas de propriétés redox.

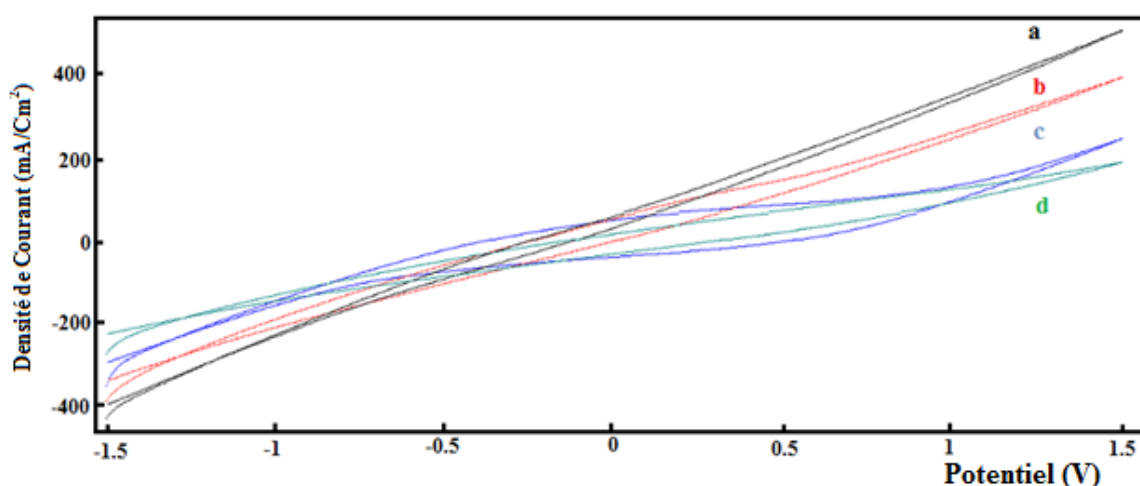


Figure 72 : Voltamogrammes enregistrés, respectivement, par l'électrode à pâte de carbone (c), l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule B (a), l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule C (d), en milieu tampon à 100 mV/s.

3. b. Electroanalyse des métaux

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus pour l'analyse des métaux de traces étudiés. Le plomb a été analysé par l'électrode de carbone modifiée par la molécule A (A-CPE), le cadmium par l'électrode de carbone modifiée par la molécule B (B-CPE) et le cuivre par l'électrode modifiée par la molécule C (C-CPE).

Sur la figure 73, nous présentons les voltamogrammes cycliques obtenus pour l'électrode A-CPE chargée par le plomb à différentes concentrations. Nous constatons l'apparition de deux pics, le premier dans le sens du balayage cathodique à environ 0.4V le second dans le sens anodique vers -0.4 V. Il s'agit de la réduction du plomb dans la matrice organique suivie en balayage anodique par l'oxydation et le largage de Pb^{2+} . Les densités de courant des deux pics augmentent avec la concentration.

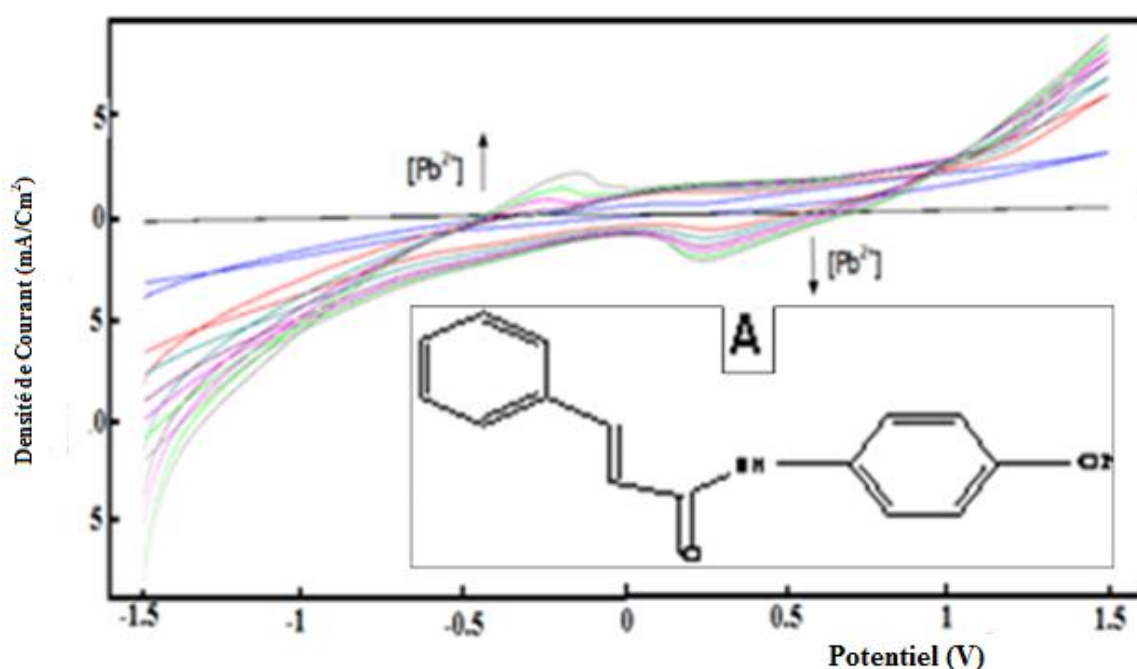


Figure 73 : Voltammogrammes enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule A préconcentrée dans le plomb à différentes concentrations, en milieu tampon à 100 mV/s.

Sur la figure 74, nous pouvons constater l'amélioration de l'activité de l'électrode après modification par le film organique.

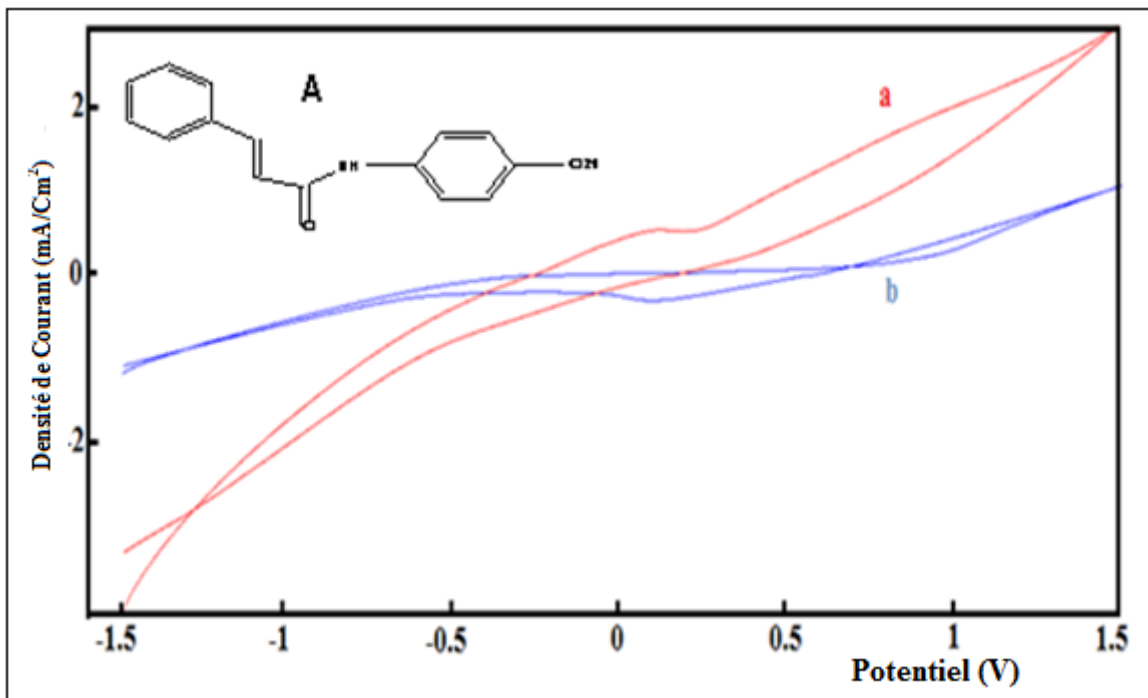


Figure 74 : Voltammogrammes enregistrés pour les électrodes à pâte de carbone (b) et à pâte de carbone modifiée par la molécule A, préconcentrées dans le plomb, en milieu tampon à 100 mV/s.

L'électrode de carbone modifiée par la molécule B a été testée pour l'analyse du cadmium (figure 75). Les deux pics correspondant, à la réduction et l'oxydation du cadmium apparaissent, respectivement à -0.6 V et 0.1V. Le potentiel de largage du cation est supérieur à celui de la réduction du cadmium dans la matrice organique, ce qui laisse suggérer que le complexe formé est plus au moins stable.

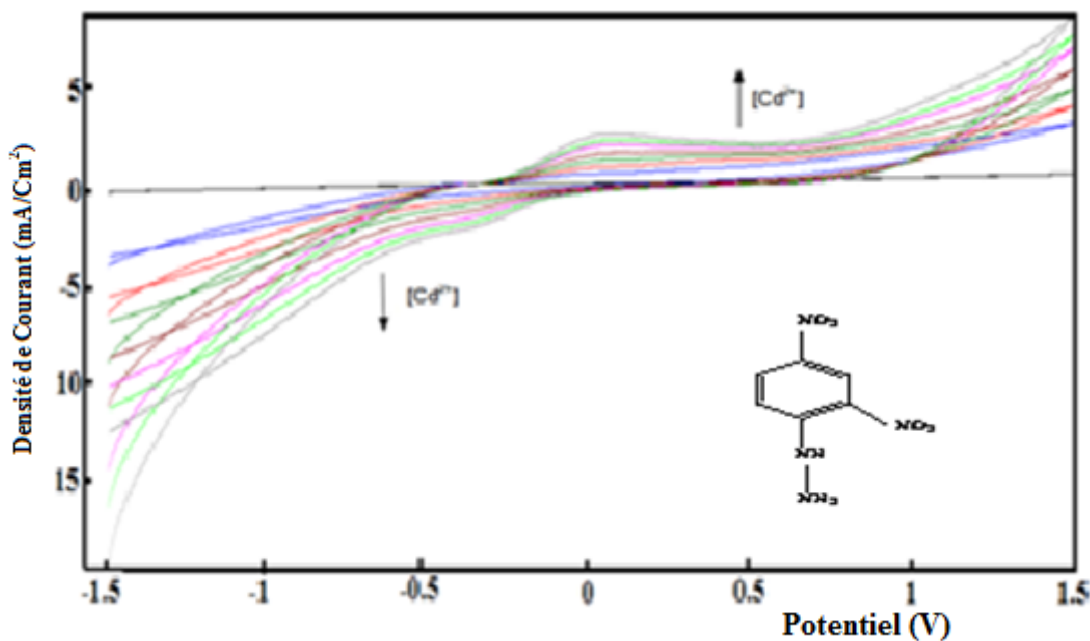


Figure 75 : Voltammogrammes enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule B préconcentrée dans le cadmium à différentes concentrations, en milieu tampon à 100 mV/s.

La figure 76 montre les voltamogrammes cycliques enregistrés par l'électrode C-CPE chargés par différentes concentrations de cuivre, nous pouvons opérer les pics de réduction et d'oxydation du cuivre. Le potentiel de largage est supérieur à celui de la réduction.

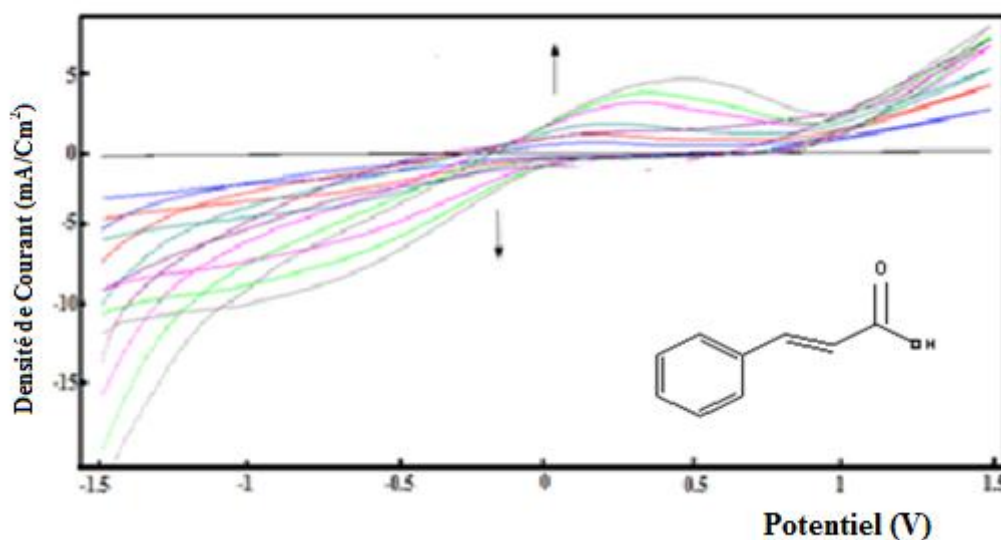


Figure 76 : Voltamogrammes enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule C préconcentrée dans le cadmium à différentes concentrations, en milieu tampon à 100 mV/s.

La comparaison des activités des électrodes de pâte de carbone et A-CPE, à analyser le plomb, est illustrée par la figure 77. Nous constatons l'absence de pics définis dans le voltamogramme à onde carrée enregistré pour l'électrode de carbone chargée de Pb^{2+} , ce qui montre que cette dernière n'a pas de sensibilité envers le plomb. Par contre dans le cas de l'électrode A-CPE nous constatons l'apparition de deux pics bien définis, le premier à 0.6 V correspond à l'oxydation du plomb et le second vers -0.6 V correspond à la réduction du cation. Les densités de courant de ces pics augmentent avec la concentration du plomb (Fig. 77).

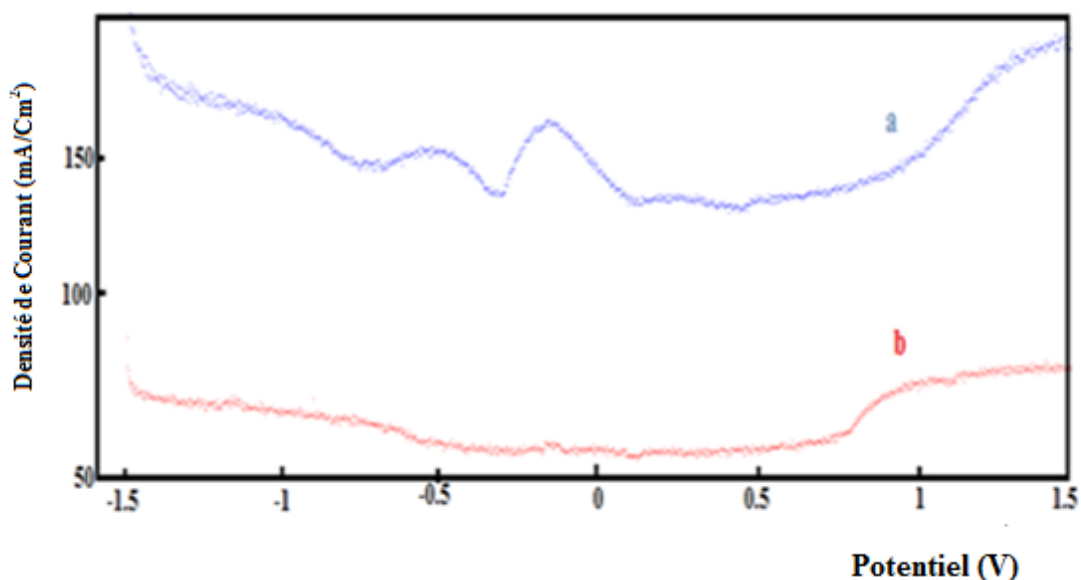


Figure 77 : Voltammogrammes à onde carrée enregistrés respectivement pour les électrodes, préconcentrées dans le plomb, a- A-CPE, b- pâte de carbone.

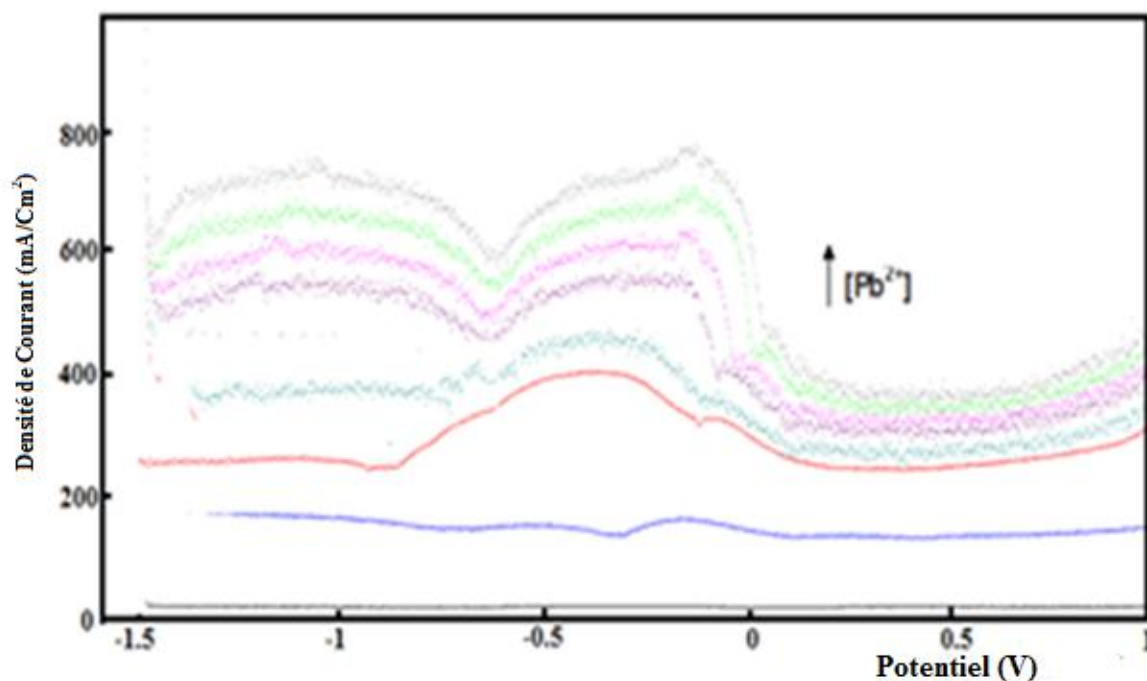


Figure 78 : Voltammogrammes à onde carrée enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule A préconcentrée dans le plomb à différentes concentrations, en milieu tampon.

Sur la figure 79, nous présentons les voltammogrammes à onde carrée obtenus pour l'électrode B-CPE préconcentrées pendant 10 min dans des solutions contenant différentes concentrations du cadmium. Nous constatons un pic bien défini à environ -0.2 V dont la densité augmente avec la concentration de Cd^{2+} .

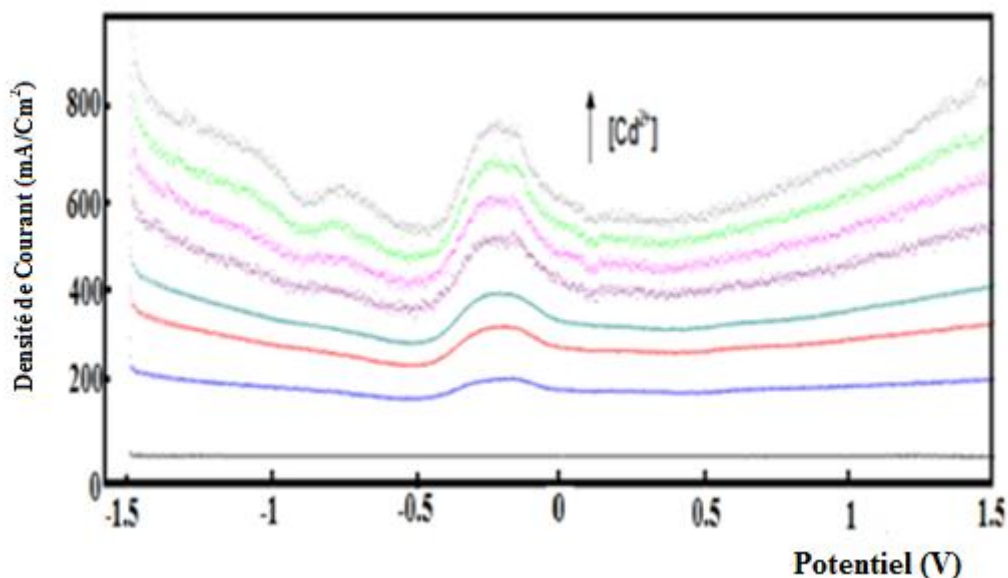


Figure 79 : Voltamogrammes à onde carrée enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule B préconcentrée dans le cadmium à différentes concentrations, en milieu tampon.

Dans le cas de l'électrode C-CPE préconcentrée dans différentes concentrations de cuivre, les voltamogrammes à onde carrée présentent deux pics bien définis, le premier à -0.2 V et le second à environ 0.4 V. Les densités des deux pics augmentent avec la concentration du cuivre (Fig. 80).

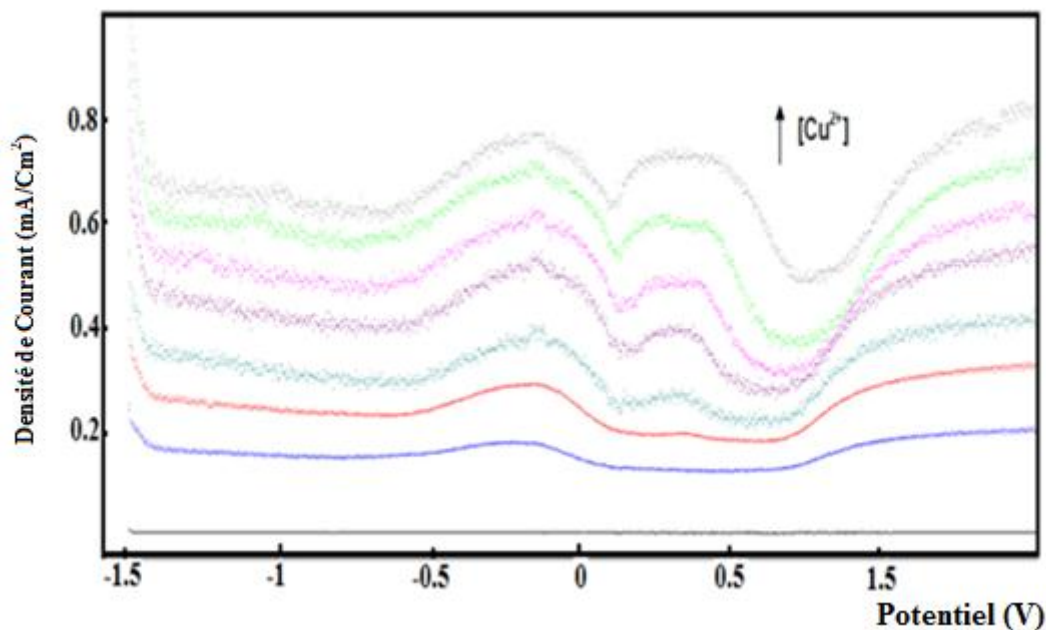


Figure 80 : Voltamogrammes à onde carrée enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la molécule C préconcentrée dans le cuivre à différentes concentrations, en milieu tampon.

4. c. Mode de fixation des métaux

D'après les analyses électrochimiques des métaux effectuées pour les 3 électrodes préparées (A-CPE, B-CPE et C-CPE), nous pouvons avancer que l'étape de préconcentration des cations dans la matrice de l'électrode joue un rôle très important dans l'amélioration de la sensibilité des électrodes. Dans cette phase d'accumulation des métaux nous considérons les étapes suivantes :

- ∇ Adsorption des cations sur le film organique,
- ∇ Insertion dans le site de la matrice organique,
- ∇ Diffusion du plomb entre les particules de carbone.

5. d. Mécanisme de reconnaissance des métaux étudiés

Le mécanisme global proposé pour la reconnaissance des métaux est comme suit :

1. Étape d'accumulation;

Dans cette étape le métal est inséré dans le film organique (MO) en formant un complexe avec les molécules organiques selon :



2. Étape de réduction;

Ensuite les métaux sont réduits dans la matrice organique suivant le mécanisme :



3. Redissolution anodique

Au cours du balayage anodique le métal est oxydé et largué en solution :



A partir des courbes de calibration nous déduisons les paramètres de corrélations (Tableaux 3 et 4) correspondant à l'électro analyse du plomb et du cadmiu.

Tableau 3 : Electro analyse du cadmium

Paramètres	Cd(II)
Équation	$75.23[\text{Cd(II)}](\mu\text{mol l}^{-1}) + 0.075$
R ²	0.9802
Pente (mol L ⁻¹)	75.23
D.L. ($\times 10^{-6}$ mol L ⁻¹)	8.24
Q.L. ($\times 10^{-5}$ mol L ⁻¹)	7.43
R.S.D. (%)	5.0 %

Tableau 4 : Electro analyse du plomb

Paramètres	Pb(II)
Équation	$35.76[\text{Pb(II)}](\mu\text{mol l}^{-1}) + 0.0295$
R ²	0.9852
Pente (mol L ⁻¹)	35.76
D.L. ($\times 10^{-7}$ mol L ⁻¹)	5.7
Q.L. ($\times 10^{-6}$ mol L ⁻¹)	6.23
R.S.D. (%)	6.8%

Nous constatons que les limites de détections dans les deux cas dépassent 10^{-6} mol/l ce qui montre que la sensibilité des électrodes préparée est améliorée par les modificateurs.

Conclusion

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

- ∩ MO-CPE est un système simple et efficace pour la détermination du plomb (DL= 5.7×10^{-7} mol l⁻¹) et du cadmium (DL= 8.4×10^{-6} mol l⁻¹)
- ∩ L'accumulation du Pb(II), Cu(II) et du Cd(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

- [1] a) Mohanty, A.K ; Khan, M.A ; Hinrichsen, G. *Composites Science and Technology*, 2000, 60, 1115. (b) Liu, A ; Hong, Z. ; Zhuang, X. ; Chen, X. ; Cui, Y. ; Liu, Y. ; Jing X. *Acta Biomaterialia* 2008, 4, 1005.
- [2] Fu, L.J. ; Liu, H. , Li, C. ; Wu, Y.P. ; Rahm,E. ; Holze, R. ; Wu, H.Q. *Solid State Sciences* 2006, 8, 113.
- [3] Cook, R.L.; Myers, A.W. *Nanotechnology Applications in Coatings*, 2009, 64.
- [4] Viell, P. ; Le, X.T. ; Huc, V. ; Bar, J. ; Benedetto, A. ; Le Goff, A.; Filoramo, A.;Alalarguy, D.; Noel, S.;Baraton, L.;Palacin, S. *J.Mater.Chem.*2008, 18, 5913.
- [5] (a) Bourdillon, C., Delamar, M.; Demaille, A.; Hitmi, R. ; Moiroux, J. ; Pinson, J. *J.Electroanal.Chem.*1992, 336, 113. (b) Corgier, B.P. ; Marquette, C.A., Blum, L.J. *J.Am.Chem.Soc.*2005, 127, 18328.
- [6] Jovanovic, A.V., Flint, J.A., Varshney, M. ;T.E.; Dennis, D.M.;Duran, R.S. *Biomacromolecules* 2006, 7, 945.
- [7] Bron, M. ; Bogdanoff, P. ;Fiechter, S. ; Tributsch, H. *J.Electroanal.Chem.*2005, 578, 339.
- [8] Demirrs, A.F.; Van Blaaderen, A.; Imhof, A. *Langmuir*, 2010, 26, 9297.
- [9] Hasumuma, T.; Kurwabata, S.; Fukusaki.E.; Kobayashi, A. *Anal.Chem.*2004, 76, 1500.
- [10] (a) Downard,A.J. *Electroanalysis* 2000, 12, 1085.(b) Wayner, D.M.; Wolkow, R.A. *J.Chem.Soc.*, Perkin Trans. 2, 2002, 23. (c) Palacin, S.; Bureau, C.;Charlier, J.; Deniau, G.; Mouanda, B.; Viel, P.*Chem.Phys.Chem.*2004, 5, 1468.
- [11] (a) Andrieux, C.P. ; Gonzalez.F. ; Saveant, J.M. *J.Am.chem.Soc.*1997, 119, 4292. (b) Malmos, K. ; Iruthayaraj, J. ; Pedersen, S.U. ;Daasbjerg, K. *J.Am.Chem.Soc.*2009, 131, 13926.
- [12] Allongue, P. ; Delamar, M. ;Desbat, B. ; Fagebaume, O. ; Hitmi, R. ; Pinson, J. ; Saveant, J.M. *J.Am.Chem.Soc.* 1997, 119, 201.

CONCLUSION GENERALE

La Contamination de l'environnement et l'exposition humaine à de forts taux de métaux lourds ont considérablement augmenté ces 50 dernières années en raison de leur utilisation croissante dans les processus technologiques et les produits industriels. Il est donc essentiel de connaître leur évolution lorsqu'ils subissent les contraintes du milieu et également de mettre au point des méthodes de détection efficace et compétitives d'un point de vue économique. De nos jours les recherches sont fortement menées pour la détermination des méthodes de détection des métaux lourds jusqu'à leur élimination.

Les normes relatives aux problèmes d'environnement sont de plus en plus sévères. Il a clairement été mentionné qu'un certains nombres de composés chimiques vont devoir, du fait de la pollution qu'ils engendrent et des risques qu'ils représentent pour l'homme du point de vue de la santé publique, faire place à des produits de substitution.

Dans le cadre de ce travail nous avons :

- réalisé et étudié des électrodes modifiées par des matériaux non polluants notamment, le phosphate naturel et l'argile pour le contrôle de la qualité de l'eau de robinet et le jus d'orange de la région de Tadla Azilal (Maroc). La simplicité et la reproductibilité de la réalisation des électrodes modifiées sont également des points importants. Il est donc possible de réaliser très simplement un matériel d'électrode stable, présentant de bonnes propriétés de détection de traces des métaux lourds en milieux aqueux.

En effet, nous avons pu développer des électrodes d'acier modifiées conjointement par la pâte de carbone et le phosphate naturel et l'électrode de cuivre modifiée par l'argile pour la détection électrochimique du plomb et du cadmium.

Les conditions expérimentales optimisées ont été décrites par la variation de temps de préconcentration, la constitution de la pâte de carbone, du phosphate naturel ainsi que de l'argile, la nature et le pH de la solution de préconcentration. L'intensité du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé augmente avec la durée d'accumulation jusqu'à atteindre une limite à partir de laquelle le profil du pic change. Il devient plus large et l'intensité de son maximum diminue ou reste constante. Un état d'échange d'équilibre d'ions entre la solution analysée et le liant est atteint. De même, pour un temps de préconcentration, inférieur à celui nécessaire pour atteindre l'équilibre, l'augmentation de la concentration de la solution analysée a été suivie d'un accroissement du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé. L'électrode d'acier modifiée par la pâte de carbone et le phosphate naturel a été appliquée pour la détection du plomb et du cadmium dans des échantillons d'eau et les jus d'oranges.

La méthode proposée pour la détection de ces polluants est caractérisée par la simplicité d'invention. Les modificateurs ne sont pas solubles dans l'eau, non toxique, et non polluante. Le carbone et les particules du modificateur forment une pâte homogène.

- réalisé des électrodes à pâte de carbone modifiée par le cuivre pour la détection du paracétamol et du glucose par des méthodes électrochimiques. Les résultats obtenus ici montrent que la méthode proposée qui est par la voltamétrie à onde carrée est rapide et mieux que les méthodes conventionnelles. La reproductibilité observée de la méthodologie proposée est inférieure à 2,0%. Ces valeurs sont considérées comme très satisfaisantes, ce confirmant la faisabilité de la méthode proposée.
- développé de nouvelles méthodes efficaces, rapides, peu coûteuses et ne nécessitant pas de préparations préalables des échantillons, qui permettent d'étudier le phénomène d'oxydation qui a lieu à la surface d'une électrode conçue spécialement pour ce travail. Ce système a été testé pour l'évaluation de la capacité antioxydante du citron et de la pastèque. Nous avons préparé des électrodes à pâte de carbone modifiées par le cuivre. Au terme de ce travail nous proposons une équation mathématique qui permet le calcul du pouvoir inhibiteur de l'intensité de courant de réduction de l'eau oxygénée. De ce fait le pouvoir inhibiteur du jus de citron est de 60%, et celui du jus de la pastèque est de 50%.
- Préparé des électrodes à pâtes de carbone modifiées par des molécules organiques nous permettant ainsi d'étudier ainsi leur réactivité. Ces électrodes nous a permis de détecter les métaux lourds à l'état de traces. Il en ressort de cette étude les conclusions suivantes :
 - ✓ MO-CPE est un système simple et efficace pour la détermination du plomb ($DL=5.7 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$) et du cadmium ($DL= 8.4 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$)L'accumulation du Pb(II), Cu(II) et du Cd(II) dans les électrodes modifiées s'opère par diffusion dans la pâte de carbone et la complexation sur les sites de la matrice organique

Pour toutes ces électrodes préparées une analyse physique de la topographie des surfaces a été faite grâce à la microscopie électronique par balayage et la microscopie électronique par transmission.

Listes de Publications Scientifiques :

- 1- « Adsorption of Ferricyanide Ion on Activated Carbon and γ -Alumina ». **J.KETCHA MBADCAM, G.F.TCHATAT WOUAHA, V.HAMBATE GOMDJE.***E-Journal of Chemistry* 2010, **7(3)**, 721-726
- 2- « Electrochemical Analysis of the Antioxydant Capacity of Coffee » **Salah Eddine El Quotli, Ngono Thérèse Rosie, Hambate Gombdje Valery.***Bulletin of the Catalysis Society of India* **10(2011)** 30-35.
- 3- « Electroanalytical Determination of Lead with Carbon Paste Modified Steel Electrode ». **Valery Hambate Gombdje, Thérèse Rosie Lauriane Ngono, Salah Eddine El quotli, Rachida Najih, Abdelilah Chtaini.***Acta Technica Corviniensis* **6(2013)** 139-142.
- 4- « Electrochemical Studies and Square Wave Voltammetry of Paracetamol at Manganese Modified Carbon Paste Electrode ». **El Quotli S, Najih R., Hambate V and Chtaini A.***Pharmaceutica Analytica Acta* 2013, **4:2**.
- 5- « Evaluation of Carbon Paste Modified Electrodes with Organic Molecules for the Analysis of Heavy Metals by Square Wave Voltammetry ». **Hambate Gombdje Valery, Thérèse Rosie Ngono, Hind Saadane, Madiha Ennachte, Mostafa Khoulli, Abdraffa Hafid, Laura Benoit and Adelilah Chtaini.** *Pharmaceutica Analytica Acta* 2013, **4:10**

Liste des communications:

- 1- « Preparation and Characterization of Carbon Modified Steel Electrode for Detection of Lead in Blood and Urines » **Valery Hambate Gombdje, Thérèse Rosie Lauriane Ngono, Salah Eddine El quotli, Rachida Najih, Benoît Laura and Abdelilah Chtaini.** Première Edition Internationale de Chimie Médicinale au Maroc à Beni-mellal au Maroc du 24 au 25 Mai 2012.
- 2- « Electroanalytical Determination of Lead with Carbon Paste Modified Steel Electrode ». **Valery Hambate Gombdje, Rachida Najih and Abdelilah Chtaini.** Deuxième Workshop de Chimie Moléculaire et Perspectives à Beni-mellal au Maroc du 28 au 29 Mai 2013.
- 3- « Electrode de carbone graphite modifiée par un polymère pour la détection de l'acide ascorbique ». **A.Chtaini, H.V.Gombdje, S.El Quotli, A.Sadiki, R.Ngono.** Deuxième

Workshop de Chimie Moléculaire et Perspectives à Beni-mellal au Maroc du 28 au 29 Mai 2013.

- 4- « Procédé Bioanalytique pour la mesure du Pouvoir Antioxydant des Denrées Alimentaires ». **Ngono Thérèse Rosie, Hambate Gomodje Valery, Benoît Loura, Ahmed Barakat et Abdelilah Chtaini.** Septième Edition des Journées Internationales des Geosciences et de l'Environnement à Beni-mellal au Maroc du 13 au 15 Novembre 2013.