



UNIVERSITÉ SULTAN MOULAY SLIMANE



Faculté des Sciences et Techniques

Béni-Mellal

Centre d'Etudes Doctorales « Sciences et Techniques »

Formation Doctorale « Ressources Naturelles, Environnement et Santé »

THÈSE

Présentée par

TARIK EL OUFY

Pour obtention du grade de

Docteur

Discipline : Chimie Physique

Spécialité : Electrochimie Organique et Inorganique

Elaboration et caractérisation des électrodes à pâte de carbone modifiées par l'argile et le phosphate naturel : application à l'électroanalyse de quelques produits toxiques

Soutenue le 04 juin 2015 devant la commission d'examen :

| | |
|--|------------------------------|
| Pr. Abderrafia HAFID , Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques, Béni Mellal | Président |
| Pr. Amina IBENLFASSI , Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques, Settat | Rapporteur |
| Pr. Abdelmoula KHERIBECH , Professeur à Faculté des Sciences, El jadida | Rapporteur |
| Pr. Abdelaziz SABBAR , Professeur à la Faculté des Sciences, Rabat | Rapporteur |
| Pr. Saad EL MADANI , Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques, Settat | Examineur |
| Pr. Hassan OULFAJRITE , Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques, Béni Mellal | Directeur de thèse |
| Pr. Abdelilah CHTAINI , Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques, Béni Mellal | Co-directeur de thèse |

Dédicace

*Mon cher Père MOHA EL OUFY, A Ma chère Mère FATNA MAAROUF,
Mon Frère JAOUAD EL OUFY, Mon Frère MOURAD EL OUFY,
Ma petite Sœur HAYAT EL OUFY*

Remerciements

Ce Travail a été effectué sous la direction du Professeur Hassan Oulfajrite au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques (LEMMI) de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal.

Ma première pensée va naturellement à mon encadrant, le Professeur Hassan Oulfajrite qui m'a accueilli au sein de l'équipe d'électrochimie moléculaire et 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 Abdelilah Chtaini, pour ses différents conseils et sa disponibilité et 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 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 Habbari Khalid vice doyen, le Professeur Abdelmajid Zyad, Responsable de la Formation doctorale et sans oublier le Professeur Abderrazak El Harti 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.

Résumé

L'étude menée concerne le développement des capteurs électrochimiques, capables de détecter et de transformer des produits organiques toxiques issus de la synthèse, tels que, le phénol, p-aminophénol, p-nitroaniline, acide 3-nitrophtalique, et des métaux lourds, tels que, le cuivre et le mercure, et certains médicaments, tels que, le paracétamol et l'acide ascorbique.

Il s'agit des électrodes à pâte de carbone modifiées par le phosphate naturel et/ou l'argile. L'activité électrochimique intrinsèque des électrodes, ainsi que l'effet de la cinétique de l'incorporation des composites (argile et le phosphate naturel) ont été évalués par voltamétrie cyclique et voltamétrie à onde carrée.

Les électrodes modifiées préparées ont prouvé une grande performance pour la détection des métaux lourds, des médicaments et aussi des composés organiques toxiques.

Le test analytique de ces capteurs sur des solutions naturelles telles que, l'eau de robinet, les jus d'orange, de pomme et de pomme de terre, a montré que la sensibilité des électrodes à pâte de carbone graphite modifiées, dépend fortement de la nature et de la quantité de la matière organique présente dans les échantillons.

Sommaire

| | |
|---|----------|
| Introduction Générale..... | 1 |
| Chapitre I : Généralités Bibliographiques..... | 4 |
| I. Introduction..... | 5 |
| I.1 Les principales causes de la pollution..... | 5 |
| I.1.1 La pollution naturelle..... | 5 |
| I.1.2 La pollution domestique..... | 6 |
| I.1.3 La pollution agricole..... | 6 |
| I.1.4 La pollution industrielle..... | 6 |
| I.2 Les effets de la pollution de l'eau..... | 7 |
| II. Généralités sur les produits toxiques..... | 7 |
| II.1. Phénol..... | 7 |
| II.1.1. Propriétés physico-chimiques du phénol..... | 8 |
| II.1.2. Toxicité du phénol..... | 8 |
| II.1.3. Méthodes d'analyse du phénol..... | 9 |
| II.2. p-aminophénol..... | 9 |
| II.2.1. Propriétés physico-chimiques du p-aminophénol..... | 9 |
| II.2.2. Toxicité du p-aminophénol..... | 10 |
| II.2.3. Méthodes d'analyse du p-aminophénol..... | 10 |
| II.3 Acide 3-nitroptalique..... | 11 |
| II.3.1. Propriétés physico-chimiques d'acide 3-nitroptalique..... | 11 |
| II.3.2. Toxicité de l'acide 3-nitroptalique..... | 11 |
| II.3.3. Méthodes d'analyse de l'acide 3-nitroptalique..... | 12 |
| II.4. p-Nitroaniline..... | 12 |
| II.4.1. Propriétés physico-chimiques du p-nitroaniline..... | 12 |
| II.4.2. Toxicité du p-nitroaniline..... | 13 |
| II.4.3. Méthodes d'analyse du p-nitroaniline..... | 13 |
| III. Généralités sur les médicaments..... | 13 |
| III.1. Paracétamol..... | 13 |
| III.1.1. Synthèse du paracétamol..... | 15 |
| III.1.2. Propriétés physiques du paracétamol..... | 16 |
| III.1.3. Propriétés chimiques du paracétamol..... | 16 |
| III.1.4. Méthodes d'analyse du paracétamol..... | 16 |
| III.2. Acide ascorbique..... | 17 |
| III.2.1. Historique de l'acide ascorbique..... | 17 |
| III.2.2. Les sources d'acide ascorbique..... | 18 |
| III.2.3. Le métabolisme de l'acide ascorbique..... | 19 |
| III.2.4. Les rôles physiologiques de l'acide ascorbique..... | 19 |
| III.2.5. Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique..... | 20 |
| III.2.6. Méthodes d'analyse d'acide ascorbique..... | 20 |
| IV. Origine et devenir des métaux lourds..... | 21 |
| IV.1. Introduction..... | 21 |
| IV.2. Les rejets des métaux lourds dans l'eau..... | 21 |
| IV.3. Effet sur la santé humaine..... | 22 |
| IV.4. Méthodes d'analyse des métaux lourds..... | 23 |
| V. Mode de détection et de conversion des substances chimiques par voie électrochimique..... | 25 |
| V.1. Généralités sur les électrodes modifiées..... | 25 |
| V.1.1. Modification de la surface des électrodes solides..... | 27 |

| | |
|--|-----------|
| V.1.1.1. Modification covalente | 27 |
| V.1.1.2. Modification par adsorption | 27 |
| a. Adsorption physique | 28 |
| b. Adsorption Chimique | 28 |
| 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.1.2.1. Electrodes à pâte de carbone à liant non conducteur..... | 31 |
| V.1.2.2. Electrode à pâte de carbone à liant conducteur | 32 |
| V.2. Application des électrodes modifiées | 32 |
| V.2.1. Les électrodes métalliques..... | 32 |
| a) Electrodes à base des métaux purs | 32 |
| b) Electrodes à base des métaux supportés ou additionnées | 32 |
| V.2.2. Les électrodes non métalliques..... | 33 |
| VI. Généralités sur les argiles et les phosphates naturels..... | 34 |
| VI.1 Les Argiles | 34 |
| VI.1.1 Définition de l'argile | 34 |
| VI.1.2 Utilisation des argiles..... | 34 |
| VI.2 Les phosphates naturels | 35 |
| VI.2.1 Introduction | 35 |
| VI.2.2 Utilisation des phosphates naturels | 35 |
| VII. Apport des méthodes électrochimiques | 36 |
| VII.1 La voltamétrie | 36 |
| VII.1.1 La voltamétrie cyclique (VC) | 36 |
| VII.1.2 La voltamétrie hydrodynamique..... | 40 |
| VIII. Conclusion..... | 40 |
| Références | 45 |
| Chapitre II : Techniques expérimentales..... | 54 |
| I. La voltamétrie | 55 |
| I.1. Composants et principes des techniques voltamétriques. | 55 |
| I.2. Analyses voltamétriques | 56 |
| I.2.1. La voltamétrie cyclique..... | 56 |
| I.2.2. La voltamétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry)..... | 60 |
| II. Mesure d'impédance électrochimique | 60 |
| III. Chronoampérométrie..... | 63 |
| IV. Chronopotentiométrie | 64 |
| V. Spectrométrie infrarouge | 65 |
| VI. Diffraction des rayons X | 66 |
| VII. Microscopie électronique à balayage..... | 66 |
| VIII. Surfaces spécifiques d'échanges (méthode BET)..... | 67 |
| Références | 68 |
| Chapitre III : Préparation et caractérisation des électrodes à pâte de carbone graphite modifiées par l'argile camerounaise | 69 |
| I. Partie expérimentale..... | 70 |
| I.1. Appareillages | 70 |
| I.2. Préparation de l'électrode à pâte de carbone modifiées par l'argile (CPE-Ar) | 70 |
| I.3. Procédure | 70 |
| II. Résultats et discussion | 71 |
| II.1. Caractérisation de l'électrode modifiée par l'argile | 71 |
| II.2. Analyse électrochimique des produits éstimés être toxiques | 72 |
| II.2.1. Détection du phénol..... | 72 |

| | |
|--|------------|
| II.2.1.1. Pic d'oxydation du phénol | 72 |
| II.2.1.2. Optimisation des conditions expérimentales | 74 |
| II.2.1.2.1. Influence du temps d'accumulation | 74 |
| II.2.1.2.2. Effet de la vitesse de balayage | 74 |
| II.2.1.2.3. Courbe d'étalonnage | 76 |
| II.2.1.2.4. Influence de pH | 79 |
| II.2.2. Détection du p-aminophénol | 80 |
| II.2.2.1. Pic d'oxydoréduction du p-aminophénol..... | 80 |
| II.2.2.2. Optimisation des conditions expérimentales | 82 |
| II.2.2.2.1. Influence du temps d'accumulation | 82 |
| II.2.2.2.2. Effet de la vitesse de balayage..... | 82 |
| II.2.2.2.3. Courbe d'étalonnage..... | 84 |
| II.2.2.2.4. Influence de pH | 85 |
| II.2.3. Détection du p-nitroaniline et d'acide 3-nitroptalique..... | 86 |
| II.2.3.1. Voltamétrie cyclique du p-nitroaniline sur CPE-Ar..... | 86 |
| II.2.3.2. Comportement électrochimique de l'acide 3-nitroptalique | 87 |
| II.3. Analyse électrochimique de quelques médicaments | 88 |
| II.3.1. Détection du paracétamol | 88 |
| II.3.1.1. Caractérisation voltampérométrique préliminaire | 88 |
| II.3.1.2. Influence du temps d'accumulation..... | 90 |
| II.3.1.3. Effet de la vitesse de balayage..... | 90 |
| II.3.1.4. Courbe d'étalonnage..... | 92 |
| II.3.1.5. Influence du pH du milieu | 94 |
| II.3.2. Détection d'acide ascorbique..... | 95 |
| II.3.2.1. Détection électrochimique d'acide ascorbique sur CPE-Ar..... | 95 |
| II.3.2.2. Effet du temps de preconcentration | 97 |
| II.3.2.3. Effet de la vitesse de balayage..... | 97 |
| II.3.2.4. Influence de la concentration d'acide ascorbique (AA) | 99 |
| II.3.2.5. Influence du pH | 101 |
| II.4. Analyse électrochimique des métaux lourds | 102 |
| II.4.1. Détection du Cu(II)..... | 102 |
| II.4.1.1. Caractérisation voltampérométrique..... | 102 |
| II.4.1.2. Optimisation des paramètres | 104 |
| II.4.1.2.1. Influence du temps d'accumulation | 105 |
| II.4.1.2.2. Effet de la vitesse de balayage..... | 106 |
| II.4.1.2.3. Courbe de calibration..... | 107 |
| II.4.1.2.4. Effet du pH | 109 |
| II.4.2. Détection des ions Hg ²⁺ | 110 |
| II.4.2.1. Comportement électrochimique du Hg(II) à la surface de CPE-Ar | 110 |
| II.4.2.2. Influence du temps de preconcentration | 110 |
| II.4.2.3. Influence de la vitesse de balayage..... | 111 |
| II.4.2.4. Courbe de calibration..... | 112 |
| II.4.2.5. Influence du pH du milieu | 114 |
| III. Conclusion..... | 115 |
| Références | 115 |
| Chapitre IV : Préparation et caractérisation des électrodes à pâte de carbone graphite modifiées par Le phosphate naturel (PN)..... | 117 |
| I. Partie expérimentale..... | 118 |
| I.1. Appareillages | 118 |
| I.2. Préparation de CPE-PN..... | 118 |

| | |
|---|-----|
| I.3. Procédure | 118 |
| II. Résultats et discussion | 119 |
| II.1. Caractérisation de phosphate naturel | 119 |
| II.2. Analyse électrochimique des produits toxiques | 121 |
| II.2.1. Détection du phénol | 121 |
| II.2.1.1 Comportement électrochimique de CPE-PN | 121 |
| II.2.1.2. Détermination du phénol | 123 |
| II.2.1.3. Optimisation des conditions expérimentales | 124 |
| II.2.1.3.1. Influence du temps d'accumulation | 124 |
| II.2.1.3.2. Effet de la vitesse de balayage | 125 |
| II.2.1.3.3. Courbe d'étalonnage | 126 |
| II.2.1.3.4. Influences de pH | 128 |
| II.2.2. Détection du p-aminophénol | 128 |
| II.2.2.1. Pic d'oxydoréduction du p-aminophénol | 128 |
| II.2.2.2. Optimisation des conditions expérimentales | 129 |
| II.2.2.2.1. Influence du temps d'accumulation | 129 |
| II.2.2.2.2. Effet de la vitesse de balayage | 130 |
| II.2.2.2.3. Courbe d'étalonnage | 132 |
| II.2.2.2.4. Influence de pH | 133 |
| II.2.3. Détection d'acide 3-nitrophthalique | 134 |
| II.2.3.1. Voltamétrie cyclique | 134 |
| II.2.3.2. Influence du temps de preconcentration | 136 |
| II.2.3.3. Effet de la vitesse de balayage | 136 |
| II.2.3.4. Courbe de calibration | 138 |
| II.2.3.5. Effet du pH | 139 |
| II.2.4. Détection du p-nitroaniline | 140 |
| II.2.4.1. Comportement électrochimique du p-nitroaniline | 140 |
| II.2.4.2. Optimisation des conditions expérimentales | 142 |
| II.2.4.2.1. Influence du temps d'accumulation | 142 |
| II.2.4.2.2. Effet de la vitesse de balayage | 142 |
| II.2.4.2.3. Courbe d'étalonnage | 144 |
| II.2.4.2.4. Influence de pH | 146 |
| II.3. Analyse électrochimique de quelques médicaments | 146 |
| II.3.1. Détection du paracétamol | 146 |
| II.3.1.1. Caractérisation voltamétrique préliminaire | 146 |
| II.3.1.2. Influence du temps d'accumulation | 147 |
| II.3.1.3. Effet de la vitesse de balayage | 148 |
| II.3.1.4. Courbe d'étalonnage | 150 |
| II.3.1.5. Influence du pH du milieu | 151 |
| II.3.2. Détection d'acide ascorbique | 152 |
| II.3.2.1. Détection électrochimique d'acide ascorbique sur CPE-PN | 152 |
| II.3.2.2. Effet du temps de preconcentration | 153 |
| II.3.2.3. Effet de la vitesse de balayage | 154 |
| II.3.2.4. Influence de la concentration d'acide ascorbique | 156 |
| II.3.2.5. Influence du pH | 159 |
| II.4. Analyse électrochimique de quelques métaux lourds | 160 |
| II.4.1. Détection du Cu(II) | 160 |
| II.4.1.1. Caractérisation voltamétrique | 160 |
| II.4.1.2. Optimisation des paramètres | 161 |
| II.4.1.2.1. Influence du temps d'accumulation | 161 |

| | |
|---|-----|
| II.4.1.2.2. Effet de la vitesse de balayage..... | 162 |
| II.4.1.2.3. Courbe de calibration..... | 164 |
| II.4.1.2.4. Effet du pH | 165 |
| II.4.2. Détection des ions Hg ²⁺ | 166 |
| II.4.2.1. Comportement électrochimique du Hg(II) à la surface de CPE-PN..... | 166 |
| II.4.2.2. Influence du temps de preconcentration | 167 |
| II.4.2.3. Influence de la vitesse de balayage..... | 168 |
| II.4.2.4. Courbe de calibration..... | 170 |
| II.4.2.5. Influence du pH du milieu | 171 |
| III. Conclusion..... | 191 |
| Références | 115 |
| Chapitre V : Applications Analytiques | 175 |
| I. Analyse par électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile | 177 |
| I.1. Détection électrochimique de quelques produits toxiques..... | 177 |
| I.2. Détection électrochimique de quelques médicaments | 179 |
| I.3. Détection électrochimique de quelques métaux lourds..... | 181 |
| II. Analyse par électrode à pâte de carbone modifiée par le phosphate naturel | 183 |
| II.1. Détection électrochimique de quelques produits toxiques | 183 |
| II.2. Détection électrochimique de quelques médicaments | 187 |
| II.3. Détection électrochimique de quelques métaux lourds | 189 |
| III. Conclusion..... | 191 |
| Conclusion générale | 192 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Structure de paracétamol (N-acétyl-p-amino phénol)..... | 13 |
| Figure 2 : Synthèse de paracétamol à partir du phénol. | 16 |
| Figure 3 : Mécanisme de l'oxydation de l'acide ascorbique en milieu neutre et acide sur une électrode de platine. | 20 |
| Figure 4 : Signal potentiel – temps, voltamétrie cyclique à balayage linéaire. | 37 |
| Figure 5 : Voltampérométrie cyclique d'un couple réversible (Fe^{2+}/Fe^{3+}) en milieu H_2SO_4 1M..... | 37 |
| Figure 6 : Voltampérogramme type d'un système irréversible..... | 40 |
| Figure 7 : Système CL avec détection parallèle par SM et cellules électrochimiques en série | 41 |
| Figure 8 : Voltampérogramme hydrodynamique typique obtenu au moyen de cellules électrochimiques en série. | 41 |
| Figure 9 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat. | 55 |
| Figure 10 : Fonction imposée..... | 57 |
| Figure 11 : Voltamogramme cyclique enregistré pour une espèce Red seule en solution..... | 57 |
| Figure 12 : Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps. | 61 |
| Figure 13 : Voltamogramme résultant de la voltamétrie à onde carrée. | 61 |
| Figure 14 : 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. | 62 |
| Figure 15 : Chronoampérogramme typique ; ires le courant résiduel..... | 63 |
| Figure 16 : Chronopotentiogramme typique d'un système électrochimique réversible. | 64 |
| Figure 17 : Micrographie électronique de CPE modifiée par l'argile..... | 71 |
| Figure 18 : Composition chimique de l'argile traitée. | 71 |
| Figure 19 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-Ar en absence (a) et en présence (b) de 4 mM de phénol dans 0,05M de Na_2SO_4 (pH=5) avec une vitesse de balayage de 100 mV/S..... | 72 |
| Figure 20 : Voltamogrammes à onde carrée obtenus par CPE-Ar en absence (a) et en présence (b) de 4 mM de phénol dans 0,05M de Na_2SO_4 (pH=5) avec une vitesse de balayage de 100 mV/S..... | 73 |
| Figure 21 : Influence du temps de preconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol (3 mmol.l^{-1}) dans Na_2SO_4 (0,05M), pH=5 pour CPE-Ar..... | 74 |
| Figure 22 : Voltamogrammes enregistrés par CPE-Ar avec 8 mM de phénol dans 0.05M de Na_2SO_4 (pH=5) à différentes vitesses de balayage de 40 à 140 mV.s^{-1} | 75 |
| Figure 23 : Influence de la racine de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydation du phénol obtenus par VC à la surface de CPE-Ar. | 76 |
| Figure 24 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de phénol (de 2 mM à 12 mM) dans 0,05 M de Na_2SO_4 (pH = 5) sur CPE-Ar, $V= 100 \text{ mV.S}^{-1}$ | 78 |
| Figure 25 : Voltamogrammes à onde carrée de différentes concentrations de phénol (de 2 mM à 12 mM) dans 0,05 M de Na_2SO_4 pH = 5 sur CPE-Ar, $V= 100 \text{ mV.S}^{-1}$ | 78 |
| Figure 26 : Influence de la concentration du phénol sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par VC à la surface de CPE-Ar. | 79 |
| Figure 27 : Influence du PH sur l'intensité des pics d'oxydation du phénol obtenus par VC sur CPE-Ar. | 80 |
| Figure 28 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-Ar en absence (a) et en présence (b) de 0,45 mM de p-AP dans 0,1M de Na_2SO_4 , $V= 100 \text{ mV/S}$ | 81 |
| Figure 29 : Mécanisme de la réaction d'oxydoréduction électrochimique de p-AP..... | 81 |

| | |
|--|-----|
| Figure 30 : Influence du temps de preconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du p-AP (0,9 mmol.l ⁻¹) dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ pour CPE-Ar..... | 82 |
| Figure 31 : Voltamogrammes enregistrés par CPE-Ar avec 1,83 mM de p-AP dans 0.1M de Na ₂ SO ₄ à différentes vitesses de balayage de 40 à 140 mV.s ⁻¹ | 83 |
| Figure 32 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du p-AP obtenus par VC à la surface de CPE-Ar. | 83 |
| Figure 33 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de p-AP dans 0,1 M de Na ₂ SO ₄ sur CPE-Ar, V= 100 mV S ⁻¹ | 84 |
| Figure 34 : Influence de la concentration du p-AP sur l'intensité des pics d'oxydoréductions obtenus par VC sur CPE-Ar. | 85 |
| Figure 35 : Effet du PH sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du p-AP obtenus par VC sur CPE-Ar. | 86 |
| Figure 36 : Voltamogramme cyclique obtenu par CPE-Ar en présence de 0,36 mM de p-NA dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ (pH=5) avec une vitesse de balayage de 100 mV/S. | 87 |
| Figure 37 : Voltamogrammes cycliques obtenus pour CPE-Ar et CPE-Ar/0,71mM de A3N dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ (pH=5) avec une vitesse de balayage de 100 mV/S..... | 88 |
| Figure 38 : Voltampérogramme enregistré dans une solution 0.1mol l ⁻¹ de K ₂ SO ₄ pour CPE- Ar (a), et CPE-Ar/Paracétamol (b), tp=3 min, V=100 mV.s ⁻¹ | 89 |
| Figure 39 : Mécanisme d'oxydo-réduction du paracétamol..... | 89 |
| Figure 40 : Influence de temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du paracétamol (3,39mmol l ⁻¹) dans K ₂ SO ₄ (0.1mol l ⁻¹), pour CPE-Ar..... | 90 |
| Figure 41 : Voltamogrammes enregistrés pour CPE-Ar en présence du paracétamol (5,28mM) à différentes vitesses de balayage. | 91 |
| Figure 42 : Effet de la vitesse de balayage sur la densité du courant des pics redox obtenus par VC en présence de 5,28mM de paracétamol sur CPE-Ar..... | 92 |
| Figure 43 : Courbes voltampérométriques cycliques dans K ₂ SO ₄ (0.1M), du paracétamol (à différentes concentrations) adsorbé à la surface de CPE-Ar. tp=3 min,V=100mV/s..... | 93 |
| Figure 44 : Courbes voltampérométriques à onde carrée dans K ₂ SO ₄ (0.1M), du paracétamol (à différentes concentrations) adsorbé à la surface de CPE-Ar. tp=3min. | 93 |
| Figure 45 : Influence de la concentration du paracétamol sur l'intensité des pics redox du paracétamol obtenus par VC sur CPE-Ar. | 94 |
| Figure 46 : Influence du pH du milieu sur l'intensité des pics redox du paracétamol obtenus par VC sur CPE-Ar. | 95 |
| Figure 47 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-Ar en absence et en présence de 2,27 mM d'AA dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ avec une vitesse de balayage de 100 mV/S. | 96 |
| Figure 48 : Influence du temps de preconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation d'AA (2,27 mmol l ⁻¹) dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ pour CPE-Ar..... | 97 |
| Figure 49 : Voltamogrammes enregistrés par CPE-Ar avec 4,5 mM d'AA dans 0.1M de Na ₂ SO ₄ à différentes vitesses de balayage de 60 à 160 mV.s ⁻¹ | 98 |
| Figure 50 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydation d'AA sur CPE-Ar. | 98 |
| Figure 51 : Voltamogrammes cycliques de différente concentration d'AA (de 1,13 mM à 5,68 mM) dans 0,1 M de Na ₂ SO ₄ pH = 7 sur CPE-Ar, V= 100 mV S ⁻¹ | 99 |
| Figure 52 : Effet de la concentration d'AA sur l'intensité des pics d'oxydation sur CPE-Ar. | 100 |
| Figure 53 : Diagramme de Nyquist d'électrode CPE-Ar en présence de différente concentration d'AA. | 101 |
| Figure 54 : Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydation d'AA sur CPE-Ar..... | 102 |

| | |
|--|-----|
| Figure 55 : Voltammogramme réalisé dans 0.1M de Na ₂ SO ₄ à la surface de CPE-Ar, en présence de 0,31 mmol l ⁻¹ de Cu ²⁺ (pH 7), tp=5min, V=100 mV s ⁻¹ . | 103 |
| Figure 56 : Voltammogrammes correspondant à la détection des ions Cu ²⁺ (0,31 mmol l ⁻¹), pH = 7, par les électrodes (a) CPE et (b) CPE-Ar, temps d'accumulation est de 5 min, électrolyte support: Na ₂ SO ₄ (0,1 mol l ⁻¹). | 104 |
| Figure 57 : Effet du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation de cuivre (0,31mmol l ⁻¹), électrolyte support: 0,1 mol l ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , sur l'électrode CPE-Ar. | 105 |
| Figure 58 : Voltammogrammes enregistrés par CPE-Ar avec 1,86 mM de Cu ²⁺ dans 0.1M de Na ₂ SO ₄ à différentes vitesses de balayage de 40 à 120 mV.s ⁻¹ . | 106 |
| Figure 59 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du Cu (1,86mmol l ⁻¹) pour CPE-Ar. | 107 |
| Figure 60 : Voltammogrammes cycliques de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de Na ₂ SO ₄ sur CPE-Ar, V= 100 mV S ⁻¹ . | 108 |
| Figure 61 : Courbe de calibration du cuivre à la surface de CPE-Ar. | 108 |
| Figure 62 : Influence du pH sur la réponse électrochimique du cuivre sur CPE-Ar en présence de 3,12 mmol l ⁻¹ de Cu. | 109 |
| Figure 63 : Voltammogramme cycliques dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ à la surface de CPE-Ar en absence (a) et en présence (b) de 0,18 mmol l ⁻¹ de Hg ²⁺ , V=100 mV s ⁻¹ , tp=6min. | 110 |
| Figure 64 : Effet du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation de 0,18mmol.l ⁻¹ du mercure sur CPE-Ar, électrolyte support: 0,1 mol l ⁻¹ Na ₂ SO ₄ . | 111 |
| Figure 65 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité du pic d'oxydation de l'Hg (3,81mmol l ⁻¹) dans une solution à pH= 7, tp=6min. | 112 |
| Figure 66 : Voltammogrammes cycliques de différentes concentrations de mercure dans 0,1 M de Na ₂ SO ₄ sur CPE-Ar, V= 100 mV S ⁻¹ . | 113 |
| Figure 67 : Courbe de calibration du mercure à la surface de CPE-Ar. | 113 |
| Figure 68 : Influence du pH sur la réponse électrochimique du mercure sur CPE-Ar, dans 3,81 mmol l ⁻¹ Hg ²⁺ pendant 6 min de temps de préconcentration. | 114 |
| Figure 69 : Micrographie électronique et composition chimique de phosphate naturel. | 119 |
| Figure 70 : Spectre de diffraction X de phosphate naturel après traitement. | 120 |
| Figure 71 : Spectre d'adsorption infrarouge de phosphate naturel traité à 900°C. | 121 |
| Figure 72 : Voltammogrammes cycliques enregistrés par: (a) CPE et (b) CPE-PN dans 0,05 M de Na ₂ SO ₄ (pH=5) à 100 mV /s. | 122 |
| Figure 73 : Voltammogrammes cycliques obtenus par CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 4 mM de phénol dans 0,05M de Na ₂ SO ₄ (pH=5), V=100 mV/S. | 123 |
| Figure 74 : Influence du temps de preconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol (3 mmol l ⁻¹) dans Na ₂ SO ₄ (0,05M) à pH=5 pour CPE-PN. | 124 |
| Figure 75 : Voltammogrammes enregistrés par CPE-PN avec 8 mM de phénol dans 0.05M de Na ₂ SO ₄ (pH=5) à différentes vitesses de balayage de 40 à 140 mV.s ⁻¹ . | 125 |
| Figure 76 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydation du phénol obtenus par VC sur CPE-PN. | 126 |
| Figure 77 : Voltammogrammes cycliques de différentes concentrations de phénol dans 0,05 M de Na ₂ SO ₄ (pH = 5) sur CPE-PN, V= 100 mV S ⁻¹ . | 127 |
| Figure 78 : Influence de la concentration du phénol sur l'intensité des pics d'oxydation sur CPE-PN. | 127 |
| Figure 79 : Influence du pH sur l'intensité des pics d'oxydation du phénol obtenus par VC sur CPE-PN. | 128 |
| Figure 80 : Voltammogrammes cycliques obtenus par CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 0,45 mM de p-AP dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ , V=100 mV/S. | 129 |
| Figure 81 : Influence du temps de preconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du | |

| | |
|--|-----|
| p-AP (0,9 mmol l ⁻¹) dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ pour CPE-PN..... | 130 |
| Figure 82 : Voltamogrammes enregistrés par CPE-PN en présence de 1,83 mM de p-AP dans 0.1M de Na ₂ SO ₄ à différentes vitesses de balayage de 40 à 140 mV.s ⁻¹ | 131 |
| Figure 83 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du p-AP obtenus par VC sur CPE-PN..... | 131 |
| Figure 84 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de p-AP dans 0,1 M de Na ₂ SO ₄ sur CPE-PN, V= 100 mV S ⁻¹ | 132 |
| Figure 85 : Influence de la concentration du p-AP sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenus par VC sur CPE-PN..... | 133 |
| Figure 86 : Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du p-AP obtenus par VC pour CPE-PN..... | 134 |
| Figure 87 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 0,71 mM d'A3N dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ (pH=5) avec V=100 mV/S..... | 135 |
| Figure 88 : Influence du temps de preconcentration sur l'intensité du pic 1 en présence de 0,5 mM d'A3N dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ (pH=5) pour l'électrode CPE-PN..... | 136 |
| Figure 89 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-PN pour 1,2 mM d'A3N dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ (pH = 5) à différentes vitesses de balayage..... | 137 |
| Figure 90 : Etude de l'effet de la variation de la vitesse de balayage sur la réponse voltamétrique d'A3N adsorbé sur CPE-PN..... | 137 |
| Figure 91 : Voltamogrammes cycliques obtenues pour différentes concentrations d'A3N dans 0,1 M de Na ₂ SO ₄ (pH = 5), V= 100 mV/s..... | 138 |
| Figure 92 : Influence de la concentration d'A3N adsorbé sur CPE-PN sur la réponse voltamétrique..... | 139 |
| Figure 93 : Influence du pH de la solution sur les densités de courant des pics en présence de 1.6 mM d'A3N pour CPE-PN..... | 140 |
| Figure 94 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 0,36 mM de p-NA dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ (pH=5) avec V=100 mV/S..... | 141 |
| Figure 95 : Mécanisme de la réaction redox de p-NA..... | 141 |
| Figure 96 : Influence du temps de preconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du p-NA (0,2 mmol l ⁻¹) dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ (pH=5) pour la CPE-PN..... | 142 |
| Figure 97 : Voltamogrammes enregistrés par CPE-PN en présence 1,08 mM de p-NA dans 0.1M de Na ₂ SO ₄ (pH=5) à différentes vitesses de balayage de 40 à 140 mV.s ⁻¹ | 143 |
| Figure 98 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenus par VC pour CPE-PN..... | 144 |
| Figure 99 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de p-NA dans 0,1 M de Na ₂ SO ₄ (pH=5) sur CPE-PN, V= 100 mV S ⁻¹ | 145 |
| Figure 100 : Influence de la concentration du p-NA sur l'intensité des pics d'oxydoréductions obtenus par VC à la surface de CPE-PN..... | 145 |
| Figure 101 : Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du p-NA obtenus par VC pour CPE-PN..... | 146 |
| Figure 102 : Voltamogrammes cycliques enregistrés dans une solution 0.1mol l ⁻¹ de K ₂ SO ₄ pour CPE-PN (a), et CPE-PN/Paracétamol (b), tp=2 min, V= 100 mV.s ⁻¹ | 147 |
| Figure 103 : Influence de temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du paracétamol (3,39mmol l ⁻¹) dans K ₂ SO ₄ (0.1mol l ⁻¹), pH=7 pour CPE-PN..... | 148 |
| Figure 104 : Voltamogrammes enregistrés pour CPE-PN en présence du 5,28mM de paracétamol à différentes vitesses de balayage..... | 149 |
| Figure 105 : Effet de la vitesse de balayage sur la densité du courant des pics redox du paracétamol pour CPE-PN..... | 149 |
| Figure 106 : Courbes voltampérométriques du paracétamol (à différentes concentrations) adsorbé à la surface de CPE-PN..... | 150 |

| | |
|---|-----|
| Figure 107 : Influence de la concentration du paracétamol sur l'intensité des pics redox obtenus par VC pour CPE-PN..... | 151 |
| Figure 108 : Influence du PH du milieu sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du paracétamol obtenus par VC pour CPE-PN. | 152 |
| Figure 109 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 2,27 mM d'AA dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ avec V=100 mV/S..... | 153 |
| Figure 110 : Influence du temps de preconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation d'AA (2,27 mmol l ⁻¹) dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ pour CPE-PN..... | 154 |
| Figure 111 : Voltamogrammes enregistrés par CPE-PN en présence de 4,5 mM d'AA dans 0.1M de Na ₂ SO ₄ à différentes vitesses de balayage. | 155 |
| Figure 112 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydation d'AA pour CPE-PN..... | 155 |
| Figure 113 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations d'AA dans 0,1 M de Na ₂ SO ₄ pH = 7 sur CPE-PN, V= 100 mV S ⁻¹ | 156 |
| Figure 114 : Voltamogrammes à onde carrée de différentes concentrations d'AA (de 1,13 mM à 5,68 mM) dans 0,1 M de Na ₂ SO ₄ pH = 7 sur CPE-PN, V= 100 mV S ⁻¹ | 157 |
| Figure 115 : Influence de la concentration d'AA sur l'intensité des pics d'oxydation pour CPE-PN. | 158 |
| Figure 116 : Diagramme de Nyquist de CPE-PN en présence de différentes concentrations d'AA. | 159 |
| Figure 117 : Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydation d'AA pour CPE-PN. | 160 |
| Figure 118 : Voltamogrammes réalisés dans une solution de Na ₂ SO ₄ à la surface de CPE-PN préconcentrée 3 min dans 0,31 mmol l ⁻¹ Cu ²⁺ (pH =7), V= 100 mV s ⁻¹ | 161 |
| Figure 119 : Effet du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation de 0,31 mmol.l ⁻¹ du cuivre (pH=7), dans 0,1 mol l ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , sur CPE-PN. | 162 |
| Figure 120 : Voltamogrammes enregistrés par CPE-PN avec 1,86 mM de Cu ²⁺ dans 0.1M de Na ₂ SO ₄ à différentes vitesses de balayage de 40 à 120 mV.s ⁻¹ | 163 |
| Figure 121 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics redox du cuivre (1,86 mmol l ⁻¹) pour CPE-PN. | 163 |
| Figure 122 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de Na ₂ SO ₄ sur CPE-PN, V= 100 mV S ⁻¹ | 164 |
| Figure 123 : Courbe de calibration du cuivre à la surface de CPE-PN. | 165 |
| Figure 124 : Influence du pH sur la réponse électrochimique de CPE-PN en présence de 3,12 mM de cuivre. | 166 |
| Figure 125 : Voltamogrammes cycliques dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ à la surface de CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 0,18 mmol l ⁻¹ de Hg ²⁺ , V=100 mV s ⁻¹ , tp=7min | 167 |
| Figure 126 : Effet du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation de 0,18 mmol.l ⁻¹ du mercure, électrolyte support: 0,1 mol l ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , sur CPE-PN | 168 |
| Figure 127 : Voltamogrammes enregistrés par CPE-PN avec 3,81 mM de Hg ²⁺ dans 0.1M de Na ₂ SO ₄ à différentes vitesses de balayage de 40 à 120 mV.s ⁻¹ | 169 |
| Figure 128 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité du pic d'oxydation du mercure pour CPE-PN..... | 169 |
| Figure 129 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de mercure dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ sur CPE-PN, V= 100 mV S ⁻¹ | 170 |
| Figure 130 : Courbe de calibration du mercure à la surface de CPE-PN. | 171 |
| Figure 131 : Influence du pH sur la réponse électrochimique du mercure sur CPE-PN..... | 172 |
| Figure 132 : Influence de la concentration du p-AP sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenus par VC sur CPE-Ar et CPE-PN..... | 193 |

| | |
|---|-----|
| Figure 133 : Influence de la concentration du cuivre sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenus par VC sur CPE-Ar et CPE-PN..... | 194 |
| Figure 134 : Influence de la concentration du mercure sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenus par VC sur CPE-Ar et CPE-PN..... | 194 |
| Figure 135 : influence de la concentration de phénol sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par VC sur CPE-Ar et CPE-PN..... | 195 |
| Figure 136 : Influence de la concentration de paracétamol sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenus par VC sur CPE-Ar et CPE-PN..... | 196 |
| Figure 137 : Influence de la concentration d'acide ascorbique sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par VC sur CPE-Ar et CPE-PN..... | 196 |
| Figure 138 : Voltammogrammes cycliques obtenus par CPE-Ar en présence de 0,36mM de p-NA et par CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 0,36 mM de p-NA dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ (pH=5) avec V=100 mV/S..... | 197 |
| Figure 139 : Voltammogrammes cycliques obtenus pour CPE-Ar et CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 0,71mM de A3N dans 0,1M de Na ₂ SO ₄ (pH=5) avec une vitesse de balayage de 100 mV/S..... | 198 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1 : Propriétés physicochimiques du phénol..... | 8 |
| Tableau 2 : Propriétés physicochimiques du p-aminophénol..... | 10 |
| Tableau 3 : Propriétés physicochimiques d'acide 3-nitrophthalique. | 11 |
| Tableau 4 : Propriétés physicochimiques du p-nitroaniline. | 12 |
| Tableau 5 : Effet de la vitesse de balayage sur le voltammogramme cyclique..... | 75 |
| Tableau 6 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de phénol dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre. | 177 |
| Tableau 7 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de p-aminophénol dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre. | 178 |
| Tableau 8 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de paracétamol dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre..... | 179 |
| Tableau 9 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination d'acide ascorbique dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre..... | 180 |
| Tableau 10 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de cuivre dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre. | 181 |
| Tableau 11 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de mercure dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre. | 182 |
| Tableau 12 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de phénol dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre. | 183 |
| Tableau 13 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de p-aminophénol dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre..... | 184 |
| Tableau 14 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination d'acide 3-nitrophthalique dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre. | 185 |
| Tableau 15 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de p-nitroaniline dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre..... | 186 |
| Tableau 16 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de paracétamol dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre..... | 187 |
| Tableau 17 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination d'acide ascorbique dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre. | 188 |
| Tableau 18 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de cuivre dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre. | 189 |
| Tableau 19 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de mercure dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre. | 190 |
| Tableau 20 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration de p-AP pour CPE-Ar et CPE-PN..... | 198 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 21 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration du cuivre pour CPE-Ar et CPE-PN..... | 198 |
| Tableau 22 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration du mercure pour CPE-Ar et CPE-PN..... | 199 |
| Tableau 23 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration de phénol pour CPE-Ar et CPE-PN..... | 199 |
| Tableau 24 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration de paracétamol pour CPE-Ar et CPE-PN..... | 199 |
| Tableau 25 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration d'acide ascorbique pour CPE-Ar et CPE-PN..... | 199 |
| Tableau 26 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration de p-nitroaniline pour CPE-PN..... | 199 |
| Tableau 27 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration d'acide 3-nitrophthalique pour CPE-PN..... | 200 |

Abréviations

| | |
|-----------|--|
| CPE : | Electrode à pâte de carbone graphite |
| ECS : | Electrode à calomel saturée |
| 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 |
| VC : | Voltamétrie cyclique |
| DPASV : | Voltamétrie par redissolution anodique à onde carrée. |
| DPP : | Polarographie pulsionnelle différentielle |
| ASV : | Voltamétrie par redissolution anodique |
| DPV : | Voltamétrie pulsionnelle différentielle |
| MEB : | Microscopie électronique à balayage |
| UV : | Ultraviolet |
| LD : | Limite de détection |
| LQ : | Limite de quantification |
| PN : | Phosphate naturel |
| Ar : | Argile |
| p-AP : | p-Aminophénol |
| A3N : | Acide 3-nitrophtalique |
| p-NA : | p-Nitroaniline |
| AA : | Acide ascorbique |

Introduction Générale

L'intérêt porté à l'environnement et la recherche sur les électrodes modifiées ont connu une augmentation remarquable durant les dernières décennies. L'actualité de ces études peut s'analyser en examinant les publications majeures qui ont jalonné ces dernières années, ce qui permet d'observer la situation des thèmes récurrents et de détecter les thèmes émergents. La préoccupation commune et relativement nouvelle qui sous-tend la plupart des travaux, qu'ils proviennent des groupes industriels ou des équipes universitaires, est la prise en compte des problèmes écologiques et environnementaux.

Les électrodes modifiées peuvent être des solides (graphite, carbone vitreux, silicium, diamant dopé, etc...), des métaux solides (or, platine, palladium, etc...) ou liquides (mercure, aluminium fondu, etc...)

Dans notre équipe d'électrochimie moléculaire et matériaux inorganique on s'intéresse surtout à développer des électrodes solides à faible coût avec une grande activité telle que : Les matériaux à base de phosphate naturel et de l'argile, ces matériaux peuvent être très promoteurs pour la détection des polluants organiques et inorganiques contenus dans les effluents industriels etc....

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

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

Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface de deux systèmes conducteurs (électronique et ionique) lors du transfert de charge composé de un ou plusieurs électrons. Ces transferts de charges s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôt métallique, évolution de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées...). L'ensemble des réactions élémentaires peut ainsi atteindre un haut niveau de complexité. L'électrochimie permet de mieux appréhender les phénomènes d'oxydoréduction et de corrosion. L'électrochimie des groupements fonctionnels est une méthode de synthèse, des

articles récents enveloppent les réactions les plus importantes, soit pour la réduction cathodique ou l'oxydation anodique.

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

La conception, l'élaboration, la mise au point et les applications de nouveaux capteurs électrochimiques, particulièrement ceux 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. C'est dans ce cadre général que s'inscrivent les travaux de cette thèse, réalisés au sein du laboratoire d'électrochimie moléculaire et matériaux inorganiques (LEMMI), de la faculté des sciences et techniques de Béni Mellal.

L'objectif est de développer des électrodes modifiées et des méthodes électrochimiques pour la détection de quelques polluants spécifiques, issus de la synthèse organique, tels que le phénol, p-aminophénol, p-nitroaniline, et l'acide 3-nitrophthalique, ainsi le développement des électrodes modifiées pour le dosage des médicaments et des métaux lourds. Certes, ces produits de synthèse présentent des valeurs ajoutées pour les industries pharmaceutiques et chimiques, mais leurs toxicités chroniques présentent un danger permanent à la vie humaine, l'agriculture et aussi aux nappes phréatiques. L'élaboration de méthodes d'analyse précises, sensibles et rapides est une nécessité. Le travail de recherche présenté dans cette thèse, s'inscrit dans la continuité de précédentes études réalisées à LEMMI. Il s'agit des électrodes à pâte de carbone modifiées, l'activité électrochimique intrinsèque des électrodes, ainsi que l'effet de la cinétique de l'incorporation des composites ont été évalués principalement par voltamétrie cyclique (VC) et voltamétrie à onde carrée (SQW), la structure et la morphologie des couches ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB) et rayons X.

La présentation de cette étude est structurée en cinq parties :

Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur les différents aspects de la pollution et les caractéristiques physico chimiques des substances polluantes étudiées. 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 utilisées au cours de la réalisation de ce travail.

Dans le troisième chapitre nous aborderons, d'une part la caractérisation des électrodes de carbone graphite modifiées et d'autre part l'étude de leurs capacités à reconnaître et à modifier des substances polluantes.

Le quatrième chapitre, fera l'objet de l'électroanalyse des substances polluantes en solution aqueuse à l'aide de l'électrode à pâte de carbone modifiée par le phosphate naturel.

Enfin, nous réserverons le cinquième chapitre aux tests analytiques des électrodes élaborées.

Chapitre I

Généralités bibliographiques

I. Introduction

Le rôle qu'occupe l'eau dans la santé publique constitue un important et vaste sujet. Pour cette thématique, il a fallu se limiter aux éléments qui ont une fonction plus essentielle dans le maintien de la santé humaine, soit principalement ceux relatifs à l'eau potable, aux activités de contact avec l'eau et à la consommation des produits halieutiques.

L'eau est essentielle à la vie humaine parce qu'elle est le solvant naturel d'un grand nombre de substances inorganiques, comme les sels minéraux, et de substances organiques, comme la plupart des vitamines et des glucides. L'eau joue également un rôle important comme transporteur des aliments et des déchets dans l'organisme humain. Elle est aussi un régulateur de la température du corps. L'être humain est donc dépendant de l'environnement dans lequel il s'approvisionne en eau et il a tout avantage à disposer d'une eau de qualité.

Malheureusement, les populations et les industries s'installent très souvent à proximité des cours d'eau pour des raisons utilitaires ou par choix de ce 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.

I.1 Les principales causes de la pollution

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.

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 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.

I.1.4 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,...

De très nombreuses molécules sont donc susceptibles de polluer les écosystèmes aquatiques. Toutefois, nous nous intéressons dans cette étude à la pollution par des micropolluants organiques et/ou minéraux.

Aujourd'hui le terme micropolluants regroupe l'ensemble des pesticides utilisés dans diverses activités, quelques polluants phénoliques ainsi que les métaux lourds qui par leur accumulation dans l'environnement peuvent porter préjudice au milieu naturel et par la suite aux êtres vivants. La grande partie des micropolluants se caractérise par leur propriété de s'accumuler dans l'environnement suite à leur utilisation quotidienne pour les besoins humains quels qu'ils soient.

I.2 Les effets de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau perturbe la chaîne alimentaire naturelle, modifie et détruit l'environnement. Le rejet d'effluents chargés de matières organiques/inorganiques de sources domestiques et industrielles va provoquer une consommation de l'oxygène des eaux. Cet épuisement en oxygène est à l'origine d'asphyxie des espèces animales aquatiques et la disparition de la faune. Chez l'homme par exemple les infections gastro-intestinales, épidémiques et endémiques (fièvre, typhoïde, choléra), l'intoxication par les métaux sont dues à la consommation d'eaux polluées. D'autre part les troubles digestifs, gastro-entérites sont les effets d'une consommation d'une eau chargée en nitrates.

II. Généralités sur les produits toxiques

II.1. Phénol

Le phénol est considéré comme la molécule modèle des effluents contenant des cycles aromatiques, en effet, il se retrouve dans la pétrochimie, les industries pour les textiles, peintures, pesticides, colorants, pharmacie,... De plus, lorsque la concentration de phénol est supérieure à 5 ppm, les procédés biologiques sont inefficaces et en dessous de 4000 ppm, il ne peut être extrait de manière économique par extraction liquide-liquide [1].

II.1.1. Propriétés physico-chimiques du phénol

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois âcre et douceâtre [2].

En présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge.

A 25 °C, le phénol est modérément soluble dans l'eau (environ 80 g/l), il l'est en toute proportion à partir de 65°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle [3]

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

| Paramètres | Valeurs |
|---|---------|
| Masse molaire (g/mol) | 94,11 |
| Point de fusion (°C) | 40,9 |
| Point d'ébullition (°C) (à pression normale) | 181,8 |
| Densité g/cm ³ à 14 °C | 1,07 |
| Solubilité dans l'eau (g l ⁻¹) | 98 |

Tableau1 : Propriétés physicochimiques du phénol.

II.1.2. Toxicité du phénol

Le phénol est un composé toxique qui est facilement absorbé par la peau et les voies respiratoires et digestives. Il est reconnu pour affecter le système nerveux central et provoquer des dommages au foie et aux reins [4]. Le contact avec la peau provoque des brûlures et même un empoisonnement pouvant mener à la mort. Le contact oculaire provoque de graves lésions pouvant résulter en une cécité. L'inhalation de vapeurs ou de poussières de phénol peut aussi entraîner un empoisonnement [5]. Lorsque le phénol est chauffé, il dégage des vapeurs toxiques et les risques d'incendie sont accrus. Le phénol devrait être stocké loin des oxydants forts dans un endroit frais, bien ventilé, à l'abri de la lumière et loin de toute source d'ignition. La réaction entre le phénol et le formaldéhyde est à éviter car elle est violente et même explosive [6].

II.1.3. Méthodes d'analyse du phénol

Plusieurs techniques ont été décrites pour la détermination des phénols, telles que, l'extraction membranaire [7], extraction liquide-liquide [8,9] et chromatographie en phase gazeuse [10,11] et des techniques plus sophistiquées, telles que, l'extraction assistée par micro-ondes [12,13], l'extraction par fluide supercritique [14,15].

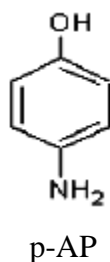
Les électrodes modifiées sont en particulier largement utilisées en analyse de traces des polluants chimiques [16,17].

II.2. p-Aminophénol

Le p-aminophénol est un composé organique aromatique de formule chimique, $H_2NC_6H_4OH$. Il se présente généralement sous la forme de poudre blanche [18]. On l'utilise de façon commune comme développeur pour films noir et blanc, vendu sous le nom de Rodinal.

Le composé est très peu hydrophile, et n'est que modérément soluble dans les alcools, ce qui permet sa recristallisation dans l'eau chaude. En présence de base, il s'oxyde facilement. Ses dérivés N-méthylés et N,N-diméthylés sont des composés de recherches dans le commerce [19-20].

Ce composé est l'un des trois isomères de l'aminophénol, les deux autres étant le 2-aminophénol et le 3-aminophénol [21].



II.2.1. Propriétés physico-chimiques du p-aminophénol

D'une façon générale, les phénols sont beaucoup plus acides que les alcools. La charge négative dispersée dans le cycle, est mieux supportée par la structure et la stabilisation qui en résulte est à l'origine de la diminution de la basicité. Les charges négatives apparaissent sur les atomes de carbone en position ortho et para. L'acidité est accrue par la présence de groupes attracteurs sur le cycle.

Les aminophénols sont des acides quasiment forts stables. On interprète l'accroissement de stabilité de la base conjuguée par la résonance du doublet non liant de l'oxygène avec le cycle aromatique substitué par les groupes amino attracteurs inductifs et mésomères. Puisqu'il s'agit de l'acidité relative à un solvant donné, en l'occurrence, l'eau et non de l'acidité en phase gazeuse, il faut tenir compte de la solvataion différente de l'acide et de sa base conjuguée. Le p-aminophénol est légèrement soluble dans l'eau froide. Ces caractéristiques chimiques sont regroupées dans le tableau suivant :

| Paramètres | Valeurs |
|---|---------|
| Masse molaire (g/mol) | 109,13 |
| Point de fusion (°C) | 190 |
| Point d'ébullition (°C) (à pression normale) | 284 |
| Densité g/cm ³ à 14 °C | 1,29 |
| Solubilité dans l'eau (g l ⁻¹) | 6,5 |

Tableau 2 : Propriétés physicochimiques du p-aminophénol.

II.2.2. Toxicité du p-aminophénol

Les aminophénols, causent des maux de tête, fatigue, nausée, et cyanose (couleur bleue dans les lèvres, oreilles, et ongles). Ils sont toxiques aux êtres humains [22], en particulier, le para-aminophénol, qui est un produit toxique, présent dans les eaux d'industries rejetées par les raffineries et fabricants de médicaments.

La désintoxication d'eau contaminée avec les composés aminoaromatiques est habituellement un processus très difficile. La présence d'un groupe amino confère aux composés aromatiques une stabilité chimique et une résistance forte contre la dégradation microbienne [23, 24, 25]. La détection de ce composé est par conséquent une matière d'inquiétude pour le contrôle de l'environnement [26].

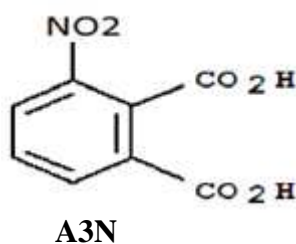
II.2.3. Méthodes d'analyse du p-aminophénol

Les méthodes d'analyse utilisées au laboratoire pour déterminer les composés para-aminophénol sont principalement la chromatographie en phase liquide (HPLC) [27-31], la spectrophotométrie UV-VIS [32,33] et la spectrofluorimétrie [34]. L'utilisation de dosage immuno-enzymatique a été étudiée [35]. Des méthodes électrochimiques, tels que la polarographie à impulsion différentielle (DPP), la voltampérométrie inverse anodique

(ASV) et la voltamétrie à impulsion différentielle (DPV), ont été largement étudiée [36-38].

II.3 - Acide 3-nitrophtalique

L'acide 3-nitrophtalique (A3N) est un composé de formule $C_8H_5O_6N$. C'est un acide important sur le plan commercial. Il est principalement utilisé dans la synthèse du luminol [39]. Il est aussi connu sous le nom d'acide 3-nitrobenzène-1,2-dicarboxylique. On le synthétise par nitration de l'anhydride phtalique [40].



II.3.1. Propriétés physico-chimiques de l'acide 3-nitrophtalique

L'acide 3-nitrophtalique est une poudre ou cristaux jaunes pâles stable en conditions neutre et acide [41]. Ces caractéristiques chimiques sont regroupées dans le tableau suivant:

| Paramètres | Valeurs |
|--------------------------|---------|
| Masse molaire (g/mol) | 211,129 |
| Point de fusion (°C) | 218 |
| Densité g/cm^3 à 14 °C | 1,48 |

Tableau 3 : Propriétés physicochimiques d'acide 3-nitrophtalique.

II.3.2. Toxicité de l'acide 3-nitrophtalique

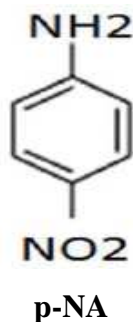
L'acide 3-nitrophtalique est toxique aux êtres humains [42]. L'empoisonnement tranchant peut résulter au niveau de système respiratoire et affecter le système nerveux et les reins [43]. Il cause beaucoup de cas d'empoisonnement humain, avec le poumon qui est le tissu cible fondamental [44]. La mort est causée généralement par une fibrose pulmonaire évolutionnaire et une prolifération de l'épithélium pulmonaire [45].

II.3.3. Méthodes d'analyse de l'acide 3-nitroptalique

Une variété de méthodes analytiques qui incluent la chromatographie liquide (HPLC) [46-50], la spectrophotométrie UV Visible [51,52], la spectrophotométrie [53] a été rapportée. Cependant, les échantillons nécessitent un prétraitement tel que la séparation, extraction, et/ou la purification par adsorption.

II.4. p-Nitroaniline

Le p-nitroaniline, ou 1-amino-4-nitrobenzène, est un composé chimique de formule $C_6H_4NH_2NO_2$. Elle intervient comme intermédiaire dans la synthèse de colorants, d'antioxydants, de composés pharmaceutiques, d'additifs pour carburants, et d'inhibiteurs de corrosion [54].



II.4.1. Propriétés physico-chimiques du p-nitroaniline

Le p-Nitroaniline est une poudre jaune orangée cristallisée quasiment inodore, combustible et très soluble dans l'eau [55]. Ces caractéristiques chimiques sont regroupées dans le tableau suivant:

| Paramètres | Valeurs |
|--|---------|
| Masse molaire (g/mol) | 138.124 |
| Point de fusion (°C) | 148 |
| Point d'ébullition (°C) (à pression normale) | 332 |
| Densité g/cm ³ à 20 °C | 1,4 |
| Solubilité dans l'eau (g ml ⁻¹) à 18,5°C | 0,08 |

Tableau 4 : Propriétés physicochimiques du p-nitroaniline.

II.4.2. Toxicité du p-Nitroaniline

Le composé est toxique par voie d'inhalation, d'ingestion et d'absorption, et doit être manipulé avec soin [56]. p-Nitroaniline est particulièrement nocif pour les organismes aquatiques, et peut causer des dommages à long terme pour l'environnement si libéré comme un polluant [57].

II.4.3. Méthodes d'analyse du p-nitroaniline

Plusieurs techniques ont été décrites pour la détermination du p-nitroaniline telle que l'électrophorèse capillaire (CE) [58], la spectrométrie de masse [59] et la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) en utilisant la détection par UV [60,61], immunoassay [62-65], potentiometrie [66,67].

III. Généralités sur les médicaments

III.1. Paracétamol

Le Paracétamol, appelé aussi acétaminophène, est un amide aromatique acétylé, introduit en médecine comme un composé analgésique - antipyrétique ayant des actions analogues à celle de l'aspirine [68]. Le paracétamol est la substance active de nombreuses spécialités médicamenteuses de la classe des antalgiques antipyrétiques non salicylés. Il est indiqué dans le traitement symptomatique de la fièvre et des douleurs d'intensité faible à modérée, seul ou en association avec d'autres analgésiques, Contrairement aux anti-inflammatoires non stéroïdiens et notamment l'aspirine, il est dépourvu de propriétés anti-inflammatoires et n'agit pas sur l'agrégation plaquettaire [68,69].

Le paracétamol est un dérivé phénolique, sa structure comporte un cycle benzénique substitué par un groupement hydroxyle et un groupement acétamide en position para (Figure 1).

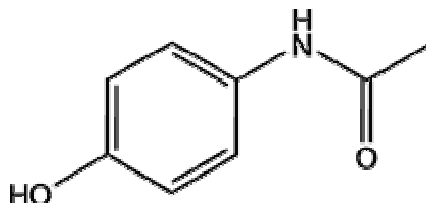


Figure 1 : Structure de paracétamol (N-acétyl-p-amino phénol).

Le paracétamol (l'acétaminophène), est un analgésique qui est le plus prescrit dans le monde entier, Il a l'avantage d'avoir peu de contre-indications, de pouvoir être prescrit à tout âge et d'être dénué d'effets indésirables sérieux lorsqu'il est utilisé à la posologie non

recommandée. En cas de surdosage, le paracétamol est très toxique pour le foie et chaque année responsable de décès par hépatite fulminante [70].

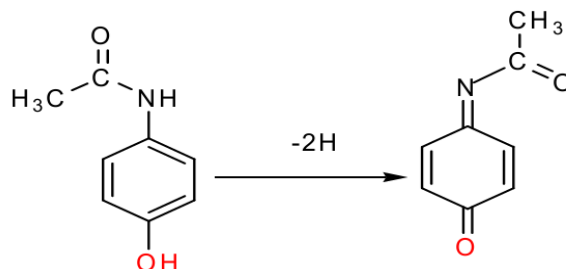
L'utilisation d'antipyrétiques remonte à l'antiquité, Les antipyrétiques utilisés à cette époque étaient des préparations à partir de composés naturels d'écorces de cinchona [71] dont dérive la quinine, ou à partir de salicylate contenu dans l'écorce de saule. L'écorce de cinchona devint rare et chère et le besoin de trouver des substituts apparut. Harmon Northrop Morse synthétisa dès 1878 une substance baptisée acétylaminophénol grâce à la réduction du p-nitrophénol avec de l'étain dans l'acide acétique glacial [72,73], sans toutefois lui attribuer une quelconque propriété médicale : c'est seulement cinquante ans plus tard qu'elle fut commercialisée comme médicament sous le nom de paracétamol. À cette époque, d'autres produits sont utilisés comme remède contre la douleur et la fièvre en 1882, Hoechst commercialise le Kairin découvert par Otto Fisher [74], en 1897, l'aspirine est synthétisée par Felix Hoffmann et connaît un grand succès. BASF ne pousse guère son antipyrétique Thallin, mis au point vers 1885. L'acétanilide (1886) et la phénacétine (1887) sont aussi utilisés jusqu'à se révéler être des produits dotés d'effets secondaires graves et que les inconvénients de l'aspirine commencent à être connus. Le paracétamol réapparaît alors et les premières études sur les propriétés antipyrétique et antalgique du paracétamol sont conduites à la fin du XIXe siècle.

Cependant, l'acétanilide est très toxique et de nombreuses recherches se consacrent à l'élaboration de dérivés mieux tolérés tout en conservant les propriétés analgésiques [75]. Le paracétamol fut trouvé dans les urines des personnes ayant consommé de la phénacétine. En 1889, le scientifique allemand Karl Morner découvre qu'un fragment de la phénacétine, l'acétaminophène, est un produit efficace contre la douleur et la fièvre. Une étude métabolique de ce médicament montre qu'il s'agit d'un métabolite déséthylié de la phénacétine. Cette hypothèse fut formulée dès 1894, mais fut largement ignorée à l'époque [76]. En 1893, un médecin allemand, Joseph von Mering, compare les propriétés antalgiques et antipyrétiques du paracétamol et de la phénacétine ainsi que leurs toxicités respectives. Il tire de cette étude la conclusion, erronée, que le paracétamol est plus néphrotoxique que la phénacétine : la notoriété de Von Mering fera que ce jugement ne sera pas contesté si bien que le paracétamol sera délaissé pendant un demi-siècle. La phénacétine sera largement employée dans les névralgies sous le nom de Veganine [77]. La toxicité de la phénacétine pour le rein sera démontrée par la suite, entraînant son retrait du marché.

Le paracétamol a attiré peu d'attention clinique au cours du 19^{ème} siècle. Cependant, et après avoir été reconnu comme le chef métabolite de l'acétanilide et la phénacétine, le paracétamol a connu un regain d'intérêt. En tant que dérivé de la p-amino phénol, le paracétamol correspond au principe métabolite actif de la phénacétine. Il a été communément admis à l'époque que leur conversion rapide par l'organisme en paracétamol était en fait le responsable de l'effet thérapeutique des deux médicaments. Il a finalement été établi que la phénacétine avait sa propre action pharmacologique. Mais une forte proportion de la phénacétine est transformée en paracétamol dans le foie [78].

Le paracétamol agit comme un faible inhibiteur de la prostaglandine. Il réalise ceci en bloquant la production de prostaglandines, qui sont impliqués dans la transmission du message de la douleur au cerveau. À cet égard, le paracétamol bloque le message douloureux au cerveau et non pas à la source de douleurs [78].

De nos jours, l'intoxication par le surdosage du paracétamol représente le moyen le plus couramment utilisé lors des tentatives de suicide, parce que le surdosage du paracétamol est souvent cause d'insuffisance hépatique, les raisons de cette intoxication sont à voir avec le moyen par lequel le paracétamol est éliminé du corps, Il est métabolisé en premier en quinone imine [79].



La Quinone-imine est extrêmement toxique, et comme d'autres composés qui sont éliminés dans le foie par réaction avec un tripeptide, et le glutathion. Si une quantité insuffisante de glutathion est présente, la quinone toxique ne sera pas éliminée et commence à réagir avec des protéines cellulaires et les acides nucléiques dans le foie, causant des dommages irréparables [79,80].

III.1.1. Synthèse du paracétamol

Le paracétamol est l'une des drogues les plus répandues dans le monde, et fabriqué en grandes quantités. La matière première pour la fabrication industrielle de paracétamol est le phénol, qui est nitré pour donner un mélange de l'ortho-et para-nitrophénol.

L'isomère ortho est éliminé par distillation à la vapeur, et le p-nitrophénol est réduit en p-aminophénol. Puis ce composé est acétylé pour donner du paracétamol [80].

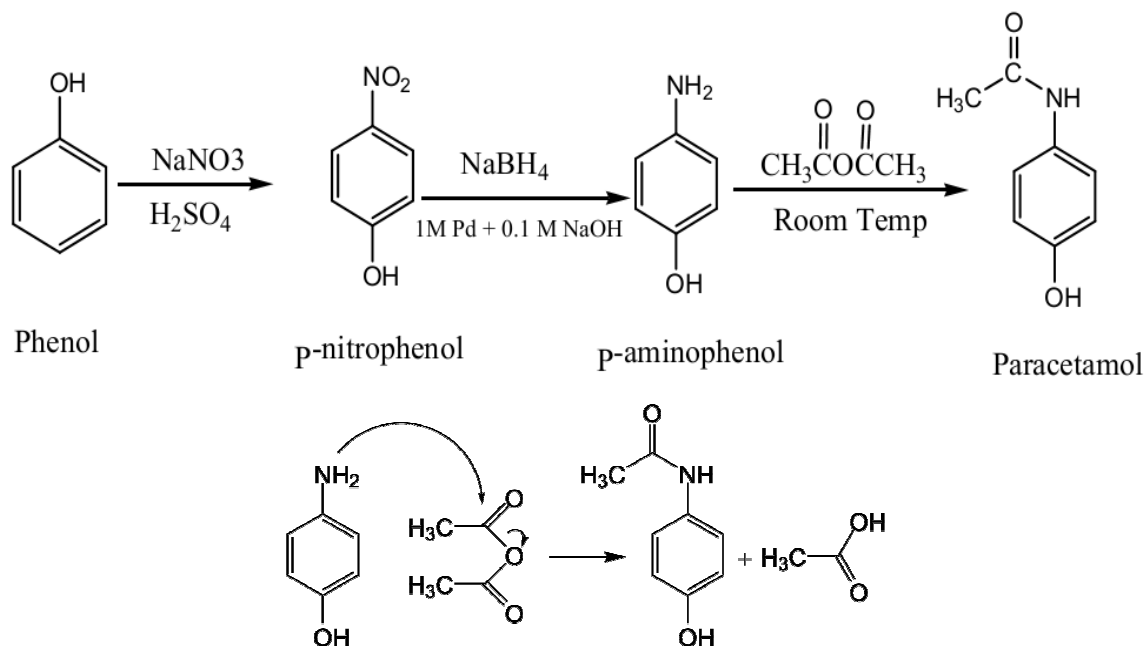


Figure 2: Synthèse de paracétamol à partir du phénol.

III.1.2. Propriétés physiques du paracétamol

Dans les conditions ordinaires le paracétamol est une poudre blanche, cristalline et inodore avec un goût amer. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, le chloroforme et l'alcool méthylique. Il est également soluble dans l'hydroxyde alcalin, mais insoluble dans le benzène et l'éther. Le point de fusion de ce composé est compris entre 169-170°C [80].

III.1.3. Propriétés chimiques du paracétamol

Le paracétamol est plus stable à des solutions aqueuses saturées. Son pka est de 9,5 en solution aqueuse. La stabilité décroît dans des conditions acides ou alcalines. Il est lentement décomposé en acide acétique et p-aminophénol [80].

III.1.4. Méthodes d'analyse du paracétamol

Une gamme de méthodes pour la détermination analytique de paracétamol a été rapportée dans la littérature comme titrimétrie [81], la spectrophotométrie [82], spectrofluorimétrie [83], la voltamétrie [84], HPLC [85], CCM [86], la colorimétrie [87]. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier [88], et de nombreuses autres méthodes sont proposées pour la détermination du paracétamol. Cependant, ces méthodes

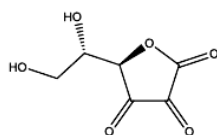
souffrent de certains inconvénients tels que des coûts élevés, des temps d'analyse et de longues obligation de prétraitement et, dans certains cas, une faible sensibilité et la sélectivité qui les rend impropres à l'analyse de routine.

Le paracétamol a été étudié par voltamétrie cyclique en utilisant le phosphate et l'acide sulfurique 0,1 M à la fois comme solvant et électrolyte support. Pour cette raison, dans un phosphate tampon 0,1 M l'apparition du meilleur pic est donnée à pH= 7 et à un potentiel anodique de 450 mV en utilisant l'électrode du carbone vitreux par rapport à l'électrode au calomel saturé. En plus de cela, dans l'acide sulfurique le pic est apparu à un potentiel anodique de 618 mV lorsqu'on utilise l'électrode de carbone vitreux par rapport à Ag / AgCl [89, 90, 91].

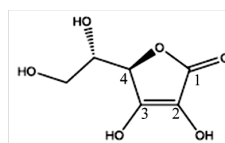
III.2. Acide ascorbique

III.2.1. Historique de l'acide ascorbique

La structure chimique de l'acide ascorbique fut établie par Haworth en 1932. Sa formule chimique est $C_6H_8O_6$. Il possède une fonction ène-diol, deux fonctions alcool et une fonction lactone qui unit les carbones C_1 et C_4 . Sa forme oxydée est l'acide déhydroascorbique (noté DHA), de formule chimique $C_6H_6O_6$.



DHA



AA

Les autres noms de l'acide ascorbique sont la vitamine C, l'acide L-thréo-hex-2-énoïque-gamma-lactone et l'acide L-xyloascorbique ; ce dernier fait référence à ses propriétés antiscorbutiques. Le scorbut est l'une des plus anciennes maladies connues.

La première description de la maladie est retrouvée dans le papyrus égyptien d'Ebers, 1500 ans avant notre ère [92]. Dans l'antiquité, Hippocrate (460-370 av. J.C) déclare dans son traité "des affections internes" que « ceux qui sont atteints ont une haleine puante, les gencives mallasses et sont sujets à l'hémorragie du nez ; ils ont parfois des ulcères aux jambes, lesquels se cicatrisent tandis que d'autres apparaissent de nouveau. La maladie guérit difficilement et conduit souvent au tombeau. ». Durant le Moyen Age, le scorbut est endémique dans le nord de l'Europe. Il sévit le plus souvent pendant l'hiver, lorsque les fruits et légumes frais viennent à manquer. Il est présent également pendant les guerres. Ainsi, durant la septième croisade menée par Louis IX, le

sire de Joinville, en 1249, parle de la maladie comme d'une calamité : « ... la chair de nos jambes séchait toute seule et la peau de nos jambes devenait tachetée de noir et terreuse comme une vieille chaussure. Nul n'échappait à la maladie et il fallait mourir [93]. »

Durant les XVI^{ème} et XVII^{ème} siècles, le scorbut continue à sévir chez les marins et sur la terre ferme. Il apparaît ainsi en 1870 à Londres chez les nourrissons des classes moyennes. En 1912, Funk, chimiste polonais, conclut que le rachitisme, la pellagre, le béribéri et le scorbut sont consécutifs à un déficit en composés azotés qui possèdent une structure amine. Il désigne ses composés par le terme de « vital amine » dont dérive le terme « vitamine ». A la même période, Zylva isole du citron un principe actif contre le scorbut. Si les propriétés curatives de l'orange et du citron sont connues, il faut attendre le début du XX^{ème} siècle pour identifier et préparer la substance antiscorbutique. C'est en 1927 qu'un chimiste hongrois, Szent-Györgyi, isole de manière fortuite la vitamine C. Il retrouve une substance inconnue en quantité importante dans les glandes surrénales mais aussi dans les choux et les oranges [94].

Szent-Györgyi la nomme « ignose » en référence à la terminologie des sucre « ose » et au fait que ce composé était encore inconnu. Lorsqu'il découvrit qu'il était un acide constitué de 6 atomes de carbone, il lui préféra le nom d'acide hexuronique.

En 1932, Szent-Györgyi et King découvrent que l'acide hexuronique prévient le scorbut chez le cobaye. Grâce à cette découverte, la molécule est renommée en 1933 "acide ascorbique". C'est un biochimiste anglais, Norman Haworth, qui synthétise l'acide D et L ascorbique pour la première fois. En 1936 débute la production industrielle de la vitamine C. Le déficit d'apport en acide ascorbique est encore aujourd'hui un problème sanitaire pour tous les pays, car il existe des carences saisonnières ou d'origines socio-économiques liées à des régimes plus au moins volontaires. A ces déficits exogènes peuvent se rajouter un contexte clinique d'augmentation des besoins qui conduit à une carence fonctionnelle en vitamine C et aux signes du scorbut.

III.2.2. Les sources d'acide ascorbique

L'acide ascorbique est une vitamine hydrosoluble. Il possède deux isomères : l'acide L ascorbique et l'acide D ascorbique. Seule la forme L est métabolisée de façon efficace chez l'homme, tandis que la forme D est synthétisée et utilisée chez les eucaryotes inférieurs (champignons). A l'instar des primates ou du cobaye, l'homme est incapable de la synthétiser du fait d'une mutation du gène de la L-gluconolactone oxydase. En outre l'organisme ne dispose pas de capacité de stockage. Un apport minimal

quotidien d'origine alimentaire est donc nécessaire. En France, la majeure partie des apports (70 %) provient des fruits (agrumes essentiellement) et des légumes [95]. Les pommes de terre, le pain et les céréales en apportent de 12 à 22 %.

III.2.3. Le métabolisme de l'acide ascorbique

La quantité totale d'acide ascorbique contenue dans l'organisme est estimée entre 1500 et 3000 mg. L'acide ascorbique est absorbé principalement au niveau de l'iléon grâce à un mécanisme de transport actif Na-dépendant [96]. Ensuite, l'acide ascorbique passe rapidement dans le sang et pénètre dans tous les tissus. Dans le sang, la majeure partie de l'acide ascorbique est sous sa forme réduite (environ 85%).

Au pH physiologique, la forme majoritaire est l'anion ascorbate AH^- (85%). La forme oxydée (DHA) ne représente que 15 %.

La concentration plasmatique en acide ascorbique est faible (5 à 15 $mg.L^{-1}$) alors qu'elle est 10 à 30 fois plus élevée dans les leucocytes et les plaquettes. La concentration leucocytaire reflète la concentration tissulaire. Les glandes surrénales et l'hypophyse possèdent les plus grandes concentrations tissulaires (30 à 50 μg par g). Toutefois, les reins, le cerveau et la rate contiennent à eux trois la majorité de la quantité en acide ascorbique. Les voies d'élimination de la vitamine C sont principalement les urines, les matières fécales et la sueur. L'élimination urinaire est majoritaire, la voie fécale est peu importante, sauf lors de diarrhées. Pour des apports en vitamine C de 100 mg/jour, 25 % sont excrétés. Pour les doses supérieures à 500 mg, seule une partie est ingérée et presque toute la dose absorbée est excrétée. L'élimination a lieu sous forme native ou de métabolites. Lorsque la concentration plasmatique dépasse $79\mu mol.L^{-1}$, l'acide ascorbique est éliminé dans les urines sous forme inchangée. Le principal métabolite de l'acide ascorbique est l'acide oxalique. A hautes doses, et en cas de déficit associé en vitamine B6, l'acide ascorbique peut être responsable de la survenue de lithiases rénales oxalocalciques [97].

III.2.4. Les rôles physiologiques de l'acide ascorbique

L'acide ascorbique joue plusieurs rôles dans l'organisme, notamment grâce à ses propriétés antioxydantes et hydroxylantes. Il intervient dans la synthèse du collagène, de la tyrosine, de la carnitine, du cholestérol et des acides biliaires. Il participe également au métabolisme du fer et a un rôle dans l'élimination des carcinogènes et des nitrosamines cancérigènes [98].

III.2.5. Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique

L'acide ascorbique est un diacide dont les pka respectifs sont égaux à 4,25 et 11,7 à 25 °C [99]. Son oxydation a été étudiée sur différentes électrodes, à goutte de mercure, vitreux et platine [100,101]. L'oxydation de l'acide ascorbique conduit à la formation de l'acide déhydroascorbique qui s'hydrate rapidement en donnant un composé bicyclique. La figure (3) illustre le mécanisme de cette réaction.

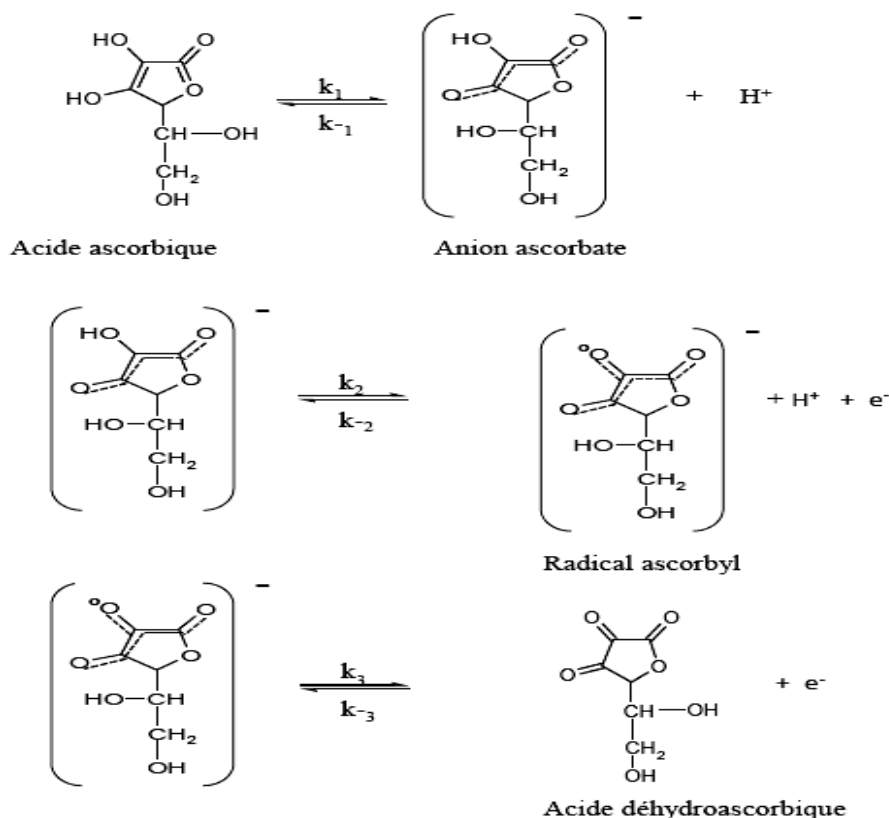


Figure 3: Mécanisme de l'oxydation de l'acide ascorbique en milieu neutre et acide sur une électrode de platine [101].

III.2.6. Méthodes d'analyse d'acide ascorbique

De nombreuses techniques d'analyse ont été rapportées dans la littérature pour la détermination de l'acide ascorbique. Il s'agit notamment des méthodes titrimétriques [102], fluorimétriques [103], complexométriques [104], spectrophotométriques [105,106,107], ampérométriques [108] et enzymatiques [109], la Chromatographie liquide [110] et la Chromatographie liquide haute performance [111].

IV. Origine et devenir des métaux lourds

IV.1. Introduction

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 [112]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. 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.

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic) [113]. Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent les appelés « éléments trace ».

IV.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.

IV.3. Effet sur la santé humaine

Le mercure est un élément présent dans la nature que l'on retrouve dans l'air, l'eau et les sols. Il est libéré dans l'environnement par l'activité volcanique, l'érosion des roches et à la suite des activités humaines. Ces dernières sont la cause principale des rejets de mercure, qui proviennent notamment des centrales électriques au charbon, des processus industriels, des incinérateurs de déchets et de l'extraction minière du mercure, de l'or et d'autres métaux [114].

Le mercure existe sous différentes formes: mercure élémentaire (ou métallique), inorganique (auquel on peut être exposé dans le cadre d'une activité professionnelle) ou organométallique (méthyle mercure par exemple, auquel on peut être exposé par l'alimentation). L'exposition au mercure, même à de petites quantités, peut causer de graves problèmes de santé et constitue une menace pour le développement de l'enfant in utero et à un âge précoce. Le mercure peut avoir des effets toxiques sur les systèmes nerveux, digestif et immunitaire, et sur les poumons, les reins, la peau et les yeux. Les gens sont exposés au méthyle mercure principalement lorsqu'ils consomment du poisson ou des crustacés contenant ce composé organométallique [114].

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels.

Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté [115]. On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène [116].

IV.4. Méthodes d'analyse des métaux lourds

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

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

Plusieurs techniques analytiques sont disponibles actuellement pour le contrôle des éléments métalliques à l'état de traces. La chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS). Les spectrométries d'absorption atomique (SAA), d'émission atomique (SEA) et d'émission plasma (ICP) sont en particulier deux méthodes très utilisées dans ce domaine. La spectroscopie d'adsorption atomique qui a permis d'atteindre des seuils de détection très bas, est la spectroscopie d'adsorption atomique (SAA) [117,118]. 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) [119,120].

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 [121]. Ces techniques ne remplissent pas toujours certaines conditions comme la multiplicité des dosages, la simplicité du mode opératoire, la précision, la sensibilité et la rapidité d'exécution. En outre, l'analyse au laboratoire est souvent coûteuse et nécessite beaucoup de temps : prélèvement, transport et stockage des échantillons à analyser, coût du prétraitement et de l'équipement, personnel qualifié, etc...

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

sensibles et faciles à mettre en œuvre [121-123]. 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 [124].

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

Dans les travaux antérieurs la détermination des ions métalliques était principalement portée à des électrodes à base de mercure [125-128]. Beaucoup de chercheurs [129-132] 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 [133-135].

Baldwin est le premier qui a utilisé le diacetyldioxime [112] 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.* [136] ont modifié l'électrode à pâte de carbone par le 1,4-bis(prop-2-ényloxy)-9,10-anthraquinone afin de détecter le plomb en utilisant la voltamétrie par redissolution anodique à onde carrée (DPASV). D'autres travaux sur la détermination du même métal ont été réalisés en modifiant l'électrode à pâte de carbone [137,138].

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 [139-142]. Depuis l'électropolymerisation du pyrrole par Diaz et ses collaborateurs [143], les électrodes modifiées ont été essayées dans des domaines d'applications divers : photosensibilisation, électrochromisme, anticorrosion [144], batterie et accumulateur de faible poids, et également électrocatalyse [145,146]. Ces recherches permettent l'étude des réactions de transfert de matière aux interfaces solide/solution et le développement de méthodologies électro-analytiques permettant de caractériser et d'exploiter les propriétés des matériaux inorganiques tels que les zéolithes, apatite, les silices, et d'autres solides apparentés.

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

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

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée [147] 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 [148] qui, en 1973, ont démontré l'influence importante de la modification d'électrodes de platine, par adsorption de dérivés éthyléniques, sur la cinétique de réaction électrochimique. A la suite de ces premiers travaux, les méthodes qui ont été d'abord développées pour préparer des électrodes modifiées chimiquement ont fait appel à l'adsorption ou à la fixation covalente (greffage) de molécules simples, conduisant à la modification de la surface de l'électrode par une monocouche de réactif [149,150]. 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 [151,152].

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.

Dans ce contexte, les électrodes chimiquement modifiées sont une voie prometteuse pour l'analyse de traces des polluants par différentes méthodes électrochimiques : voltamétrie cyclique, voltamétrie à impulsion différentielle, voltamétrie à onde carré, 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.* [153] 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 [154-158]. Les métaux tels que le platine, l'or, l'argent et l'acier sont depuis longtemps utilisés en raison de leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques. Ces électrodes sont très sensibles à des phénomènes d'adsorption.

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

On a progressivement été amené à distinguer deux grands types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique ou encore la physisorption et chimisorption respectivement. Les différences entre elles sont celles qui existent entre transformations physiques et transformations chimiques, c'est-à-dire entre celles qui

supposent la mise en jeu d'interactions moléculaires du types Van Der Waals, donc peu énergétiques, et celles qui supposent la mise en jeu de liaisons beaucoup plus solides et plus spécifiques dites liaisons chimiques.

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

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

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 1982 [159]. En 1979, Lanouette et ses collaborateurs [160] décrivent une électropolymérisation du pyrrole dans l'acétonitrile. Puis, d'autres polymères ont pu être obtenus par voie électrochimique : polyzulène, polythiophène, polyindole [161], polycarbazole [162], polyfluorènes [163].

Les premières électrodes modifiées par des complexes possédant un groupement électropolymérisable ont été décrites par Meyer et ses collaborateurs [164].

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 [165-167] et porphyrines [168,169].

La modification d'une surface d'or par des polymères a suscité beaucoup d'intérêt depuis la première publication de Nuzzo et *al.* [170]. Elle apparaît comme une bonne approche pour l'accumulation des espèces cibles par complexation. En effet, elle permet d'immobiliser une grande quantité de ligands à la surface d'électrode, donc d'accumuler une plus grande quantité d'analyte et d'obtenir ainsi une sensibilité plus élevée. Wallace et *al.* [171] 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 [172,173].

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...) [174-176]. 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 [177]. 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 [178,179].

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 [180].

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 [181-186] ou par des électrodes de diamant dopé au bore [187-189].

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) [72,190-193].

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

Les électrodes à pâte de carbone 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 [194]. 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 en suite 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 [195,196] 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 [197,198] et la silice [199], dissolution directe de molécules complexantes [200] dans le liant ou fixation de ces molécules sur un solide...

En 1964 Kuwana et *al.* [201,202] ont modifié l'électrode à pâte de carbone par dissolution de composés organiques électroactifs tels que l'antraquinone ou le 5-

aminobenzophénone dans le liant. Ces auteurs ont montré que l'électrode à pâte de carbone contenant un constituant autre que le liant, peut avoir un comportement distinct, lui permettant d'améliorer ses performances. Cette méthode a beaucoup contribué au développement de cette électrode, principalement en électroanalyses [203,204]. 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 [205].

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.1.2.1. 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 [206]. Le rapport liant-carbone est déterminé selon la consistance et les propriétés désirées de la pâte. Généralement ces rapports sont de 18ml de paraffine pour 5g de carbone ou 2ml de nujol pour g de carbone. Dans le cas de ces électrodes, seule la fraction de composé électroactif se trouvant à l'interface pâte de carbone-électrolyte extrême participe aux transferts de charges.

Depuis 1975, les électrodes à pâte de carbone à liant non conducteur modifiées ont trouvé un grand nombre d'applications en électroanalyse des solutions [207].

Yao et *al.* [208] ont appliqué la méthode décrite par Kuwana [194] 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.1.2.2. 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. Application des électrodes modifiées

V.2.1. 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 [209,210] en raison de leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques. Ces électrodes sont très sensibles à des phénomènes d'adsorption. L'electrooxydation des molécules organiques est affectée par la nature et la structure des substrats [211,212].

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 [213].

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. Quelque 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.2.2. 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 [214]. Le film d'oxyde peut être préparé par oxydation ménagée et contrôlée du métal.

VI. Généralités sur les argiles et les phosphates naturels

VI.1 Les Argiles

VI.1.1 Définition de l'argile

L'argile désigne tout matériau naturel composé de grains fins, qui passe à l'état plastique en présence de teneurs en eau appropriées et durcit par séchage ou par chauffage [215], la plasticité étant l'aptitude du matériau à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage. Les applications scientifiques et technologiques des argiles sont très nombreuses et dépendent pour la plupart non seulement de la structure et des propriétés spécifiques de l'espèce argileuse considérée mais aussi et souvent de sa minéralogie locale c'est-à-dire des minéraux ou impuretés qui lui sont associées et susceptibles de modifier certaines de ses propriétés. Or pour un même type d'argile, les impuretés varient d'une région du globe à l'autre, il s'en suit que les traitements que doit subir le matériau argileux pour la même application varieront également.

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

VI.1.2 Utilisation des argiles

Les argiles sont utilisées par l'homme depuis la nuit des temps [215]. Leur emploi, par exemple pour la fabrication de briques de terre crue, de pisé, de tablettes d'argile ou de récipient a contribué au même titre que l'agriculture au développement des premières civilisations. Aujourd'hui elles sont employées aussi bien comme constituant mineur (Peintures, matières plastiques, cosmétiques, produits pharmaceutiques, adsorbant, catalyseur, etc) que comme matière première majoritaire, par exemple pour la production de matériaux céramiques de grande diffusion. Alors que la consommation de ces produits tend à se généraliser, leur production reste très peu développée dans certains pays en voie de développement. Un certain nombre de travaux ont déjà été effectués sur des matériaux argileux camerounais à base de kaolinite, d'illite, de palygorskite, de smectite, ou de talc. Ils ont concerné l'étude des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés catalytiques. [216,217].

VI.2 Les phosphates naturels

VI.2.1 Introduction

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

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

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

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

VI.2.2 Utilisation des phosphates naturels

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

VII. Apport des méthodes électrochimiques

VII.1 La voltamétrie

Cette technique regroupe des méthodes électroanalytiques basées sur l'enregistrement du courant en fonction de la tension appliquée dans des conditions favorables à la polarisation de l'électrode de travail. Ce courant est en relation directement proportionnelle avec la concentration de l'espèce étudiée. Distinction est donc faite avec les mesures potentiométriques à courant quasi nul et sans polarisation aucune. La consommation des substances électrochimiquement actives est minime en regard de l'électrogravimétrie ou de la coulométrie. Abondamment usitée afin de fournir des informations de première ligne relatives aux mécanismes des réactions d'oxydation et de réduction, ou aux processus d'adsorption ou aux transferts électroniques, ses potentialités dans le domaine analytique séduisent de nombreux expérimentateurs. Analysé en termes de concentration ou de cinétique, le tracé du courant propose une localisation immédiate des potentiels redox des espèces en présence, et une évaluation de l'influence du milieu sur le mécanisme redox impliqué. Ces aptitudes placent la voltampérométrie parmi les techniques électrochimiques les plus versatiles et les plus largement utilisées [218-220].

VII.1.1 La voltamétrie cyclique (VC)

Caractérisée par un balayage linéaire du potentiel de l'électrode stationnaire de travail (balayage triangulaire, Figure 4), la voltamétrie cyclique engendre des courants situés entre le nanoampère et le microampère. Selon le type d'informations désiré, un balayage simple ou multiple peut être exécuté. Le tracé du courant en fonction du potentiel appliqué fournit un graphe nommé voltamogramme cyclique. Cette configuration impose à l'expérimentateur de manipuler au sein d'une solution non agitée. Il s'agit à ce moment de distinguer les systèmes réversibles des systèmes dits irréversibles [221, 222].

En présence seule de la forme réduite (Red) à l'initial, les systèmes réversibles (Figure 5) répondant à la réaction $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n e^-$ présentent un maximum caractéristique situé positivement par rapport à E_0 du système (balayage aller). Le potentiostat soumet à tout instant t l'électrode de travail à un potentiel E_t variant linéairement en fonction du temps [Eq. 1].

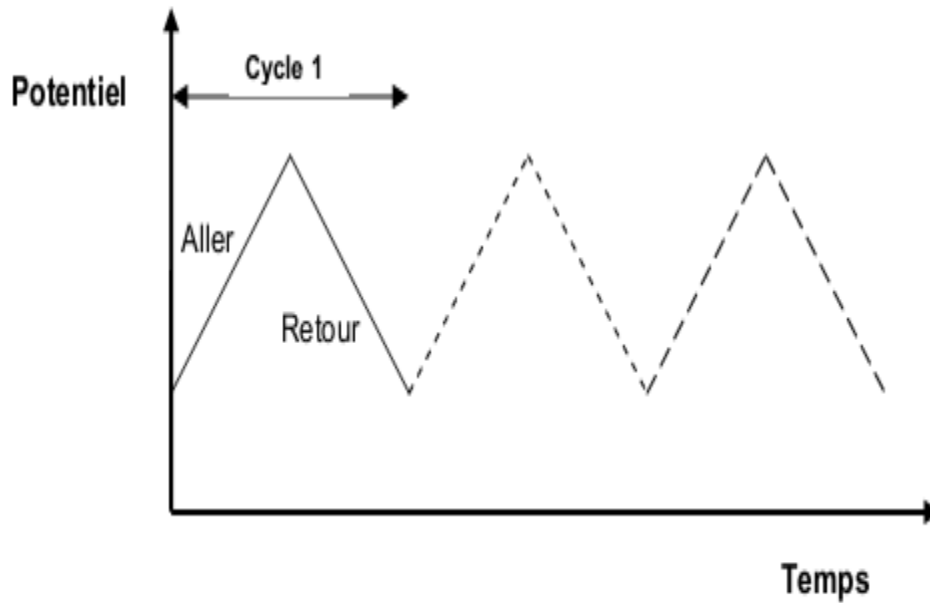


Figure 4: Signal potentiel – temps, voltamétrie cyclique à balayage linéaire.

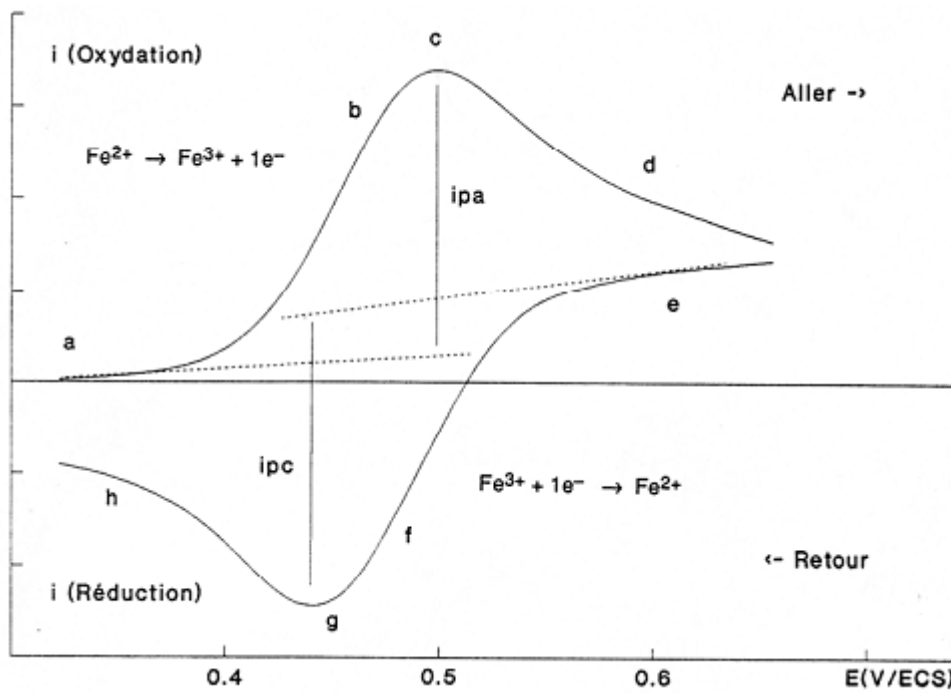


Figure 5: Voltampérométrie cyclique d'un couple réversible (Fe^{2+}/Fe^{3+}) en milieu H_2SO_4 1M [222].

$$E_t = E_i + v.t \quad (\text{Eq. 1})$$

E_i : potentiel (V) initial situé dans une zone où aucune réaction d'électrode ne se manifeste (point a).

v : vitesse de balayage (V/s).

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

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

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

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

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

L'origine du maximum provient de la diminution de la concentration en réducteur à la surface de l'électrode lorsque l'on se déplace vers les potentiels plus positifs, jusqu'au moment où elle s'annule. Au-delà de ce potentiel, le courant devient indépendant du potentiel et ne dépend plus que du temps (points a, b, c et d). Le courant est corrélé quantitativement à la vitesse de transport de Red de la frontière externe de la couche de diffusion vers la surface de l'électrode. Seule une fonction tabulée ($\chi\sigma$) permet de relier le courant i aux paramètres expérimentaux (Eq. 4).

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

i = courant (Ampères), n = nombre d'électrons échangés, A = surface de l'électrode (cm^2), C_{Red} = concentration en Red (mol/cm^3), D_{Red} = coefficient de diffusion (cm^2/s), $\sigma = (nF / RT) \cdot v$, v = vitesse de balayage (V/s), $F / RT = 1/0.0259 \text{ (V}^{-1})$ à 25°C .

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

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

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

$$i_{pa} = 2,69.10^5 \cdot \sqrt{n^2} \cdot A.C_{Red} \cdot \sqrt{D_{Red} \cdot v} \quad (\text{Eq. 6})$$

Pour v constant, et en l'absence de phénomène d'adsorption, le courant de pic i_{pa} est une fonction linéaire de la concentration et fournit une information analytique

quantitative. L'équation 6 souligne la relation linéaire entre le rapport i_{pa} / C_{Red} et la racine carrée de la vitesse de balayage. Dans le cas de systèmes réversibles et contrôlés par la diffusion de l'espèce électroactive.

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

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

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

$$\blacksquare E_0' = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

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

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

Le rapport des courants anodique et cathodique équivaut à un.

Dans le cas d'une réaction $Red \rightleftharpoons Ox + n e^-$ à la surface d'une électrode pour un système irréversible (transfert d'électrons lent), l'équation de Nernst n'est plus applicable. Le courant croît de manière exponentielle en fonction du potentiel et du temps (balayage aller). Par l'accroissement des potentiels, le courant augmente et un processus de diffusion se met en place. De manière comparable au premier cas, la concentration en réducteur s'annule à un moment t , la diffusion contrôle le courant. La courbe courant-potential présente un maximum E_{pa} situé plus positivement que E_0 . Le balayage retour, n'enregistre aucune réduction de l'oxydant formé, le voltamogramme ne possède pas de composante dans cette zone (Figure 6). A l'aller comme au retour, pour tout potentiel situé au-delà du pic, le courant est contrôlé par la diffusion. Le courant de pic i_{pa} pour v constant est une fonction linéaire de la concentration [221,222].

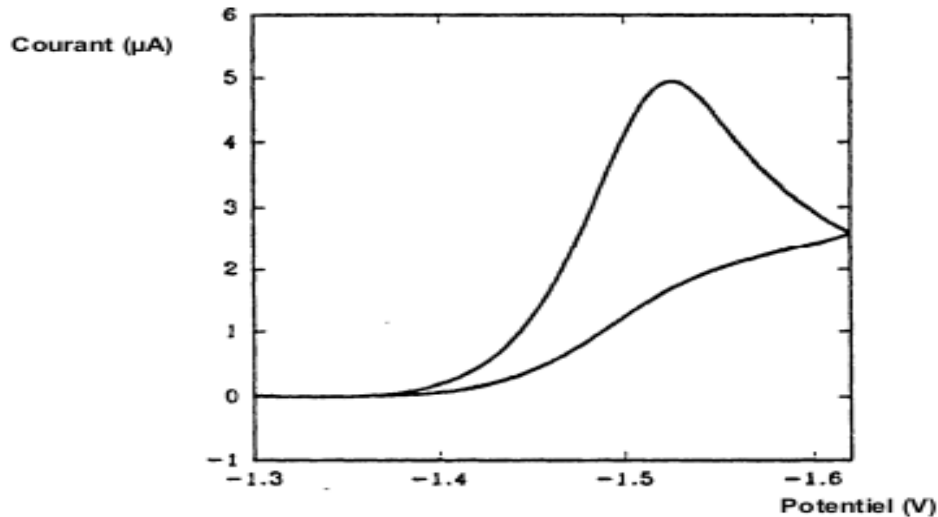


Figure 6: Voltampérogramme type d'un système irréversible [222].

VII.1.2 La voltamétrie hydrodynamique.

Deuxième subdivision parmi les voltampérométries, le mode hydrodynamique diffère du fait du maintien de la solution sous une agitation constante. Différentes configurations techniques existent : cellule sous agitation, électrodes tournantes, analyse par injection dans un flux (AIF) ou CL. Le point crucial des phénomènes observés réside en l'apport du réactif à la surface de l'électrode. Celui-ci, comme dans l'ensemble des méthodes voltamétriques, est régi par trois mécanismes :

La migration, la convection et la diffusion. Migration et convection sont minimisées respectivement par l'ajout en excès d'un électrolyte de support et une agitation permanente. L'apport de l'analyte par convection et le maintien de la couche de diffusion constante procurent des courants limites plus grands que dans le cas de la VC (Eq. 7) [220,221].

$$i_l = \frac{n.F.A.D_{Ox}.c_{Ox}}{\delta} \quad (\text{Eq. 7})$$

i = courant limite (Ampères), n = nombre de moles d'électrons par mole d'analyte, F = le faraday, A = aire de l'électrode (cm^2), D = coefficient de diffusion (cm^2/s), c = concentration (mole/ cm^3), δ = épaisseur de la couche de diffusion de Nernst (cm).

Proche de la VC, par son approche à la fois quantitative et qualitative, la voltamétrie hydrodynamique (VH) s'utilise aussi, au travers de la mise en place de différentes cellules en série intégrées au sein de systèmes en flux (AIF, CL) (Figure 7). Chacune d'elles est maintenue à un potentiel défini. Les courants obtenus, au contraire de la VC, sont indépendants du courant de charge, et par là même, plus représentatifs du processus de

transfert d'électron(s) en jeu. D'une bonne reproductibilité et robustesse, les voltampérogrammes hydrodynamiques obtenus avec des électrodes en série offrent une source fiable de données thermodynamiques et cinétiques relatives à la réaction de transfert d'électrons (Figure 8). Outre l'exploitation de l'aspect quantitatif largement répandu, la VH avec cellules en série, rend compte du potentiel redox relatif et permet de prédire la stabilité redox d'un produit donné. D'autres moyens de détection (UV, SM) peuvent être montés en parallèle dans divers dispositifs chromatographiques ou non. En addition des résultats obtenus par d'autres méthodes (résonance magnétique nucléaire (RMN), CL-SM,...) et usage croisé des bases de données, cette technique voit son utilité grandir au niveau des étapes les plus précoces en recherche et développement pharmaceutiques [223-225].

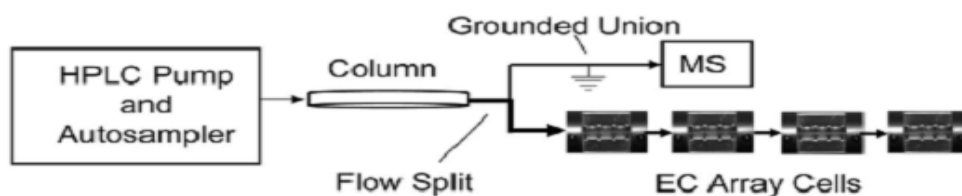


Figure 7: Système CL avec détection parallèle par SM et cellules électrochimiques en série [225].

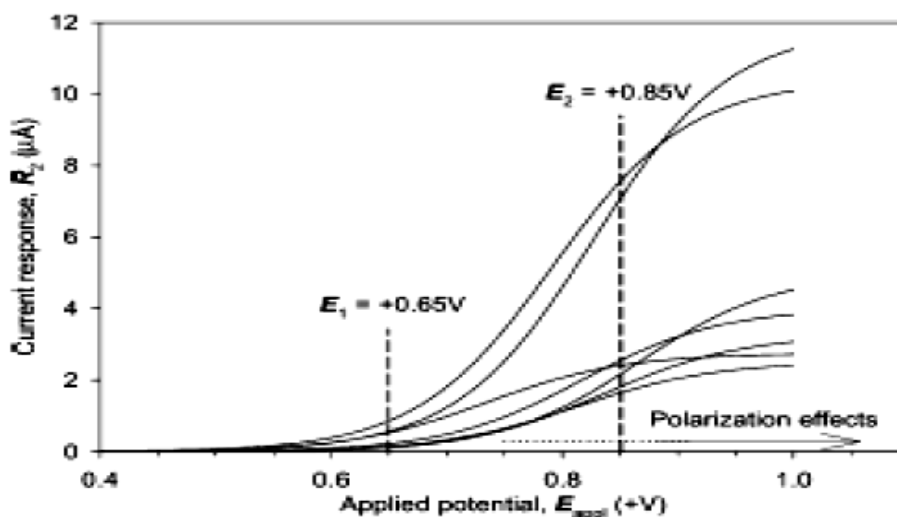


Figure 8: Voltampérogramme hydrodynamique typique obtenu au moyen de cellules électrochimiques en série [226].

Les phénomènes d'oxydation et de réduction profondément impliqués dans le métabolisme des xénobiotiques, dans l'apparition de toxicités (génération d'espèces réactives), dans la manifestation physiopathologique de maladies (stress oxydatif), dans l'instabilité chimique (dégradation oxydative) ou plus positivement comme agent thérapeutique (agents anticancéreux par bioréduction), constituent de tout évidence un

nœud clef dans la vie de tout être vivant [223,227]. La voltamétrie cyclique par sa facilité de mise en œuvre, sa rapidité d'exécution et son coût réduit, procure quantité de résultats directement exploitables. Ses atouts éveillent l'attention de la recherche moderne, inlassablement à l'affût de toute stratégie qui puisse aider ou/et faciliter la prise de décision au sujet d'un candidat médicament et ce le plus précocement possible. La VC accepte l'usage d'une vaste gamme de matériaux au niveau de l'électrode de travail, en adéquation avec l'analyte étudié. La surface de ces électrodes indicatrices, généralement petite, peut être renouvelée aisément et de manière reproductible. Les mesures produites (qualitatives et quantitatives) rencontrent par conséquent les souhaits de reproductibilité, justesse et précision. Une sensibilité parfois un peu faible et un domaine d'application restreint aux molécules électroactives lui sont toutefois reprochées [228-233].

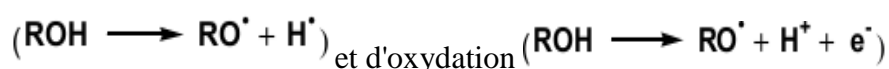
La voltamétrie cyclique par son exploration fondamentale du comportement redox d'un système donné, s'ouvre les portes de nombreux domaines d'investigations:

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

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

- Elle peut intervenir à différents stades du développement pharmaceutique : études de stabilité, identification prédictive de métabolites [226,227], formulation galénique [234,235]. Le mimétisme d'un point de vue électrochimique entre métabolisme et VC répond avec opportunisme au concept « ressemblance au médicament » en vogue dans les unités de recherche.
- Elle permet l'étude de la capacité antioxydante de divers composés naturels ou non. Les antioxydants, nouvelles molécules de grand intérêt tant du point de vue scientifique que commercial de notre mode de vie moderne, suscitent de nombreuses investigations. Évaluer leur capacité antioxydante totale, leur mode d'action, leur implication, leur gain en terme de prophylaxie, constitue nombre de sujets de recherche. Dans le cas par exemple des antioxydants de faible poids moléculaire, groupe majeur du système de défense antioxydante physiologique, quelques équipes utilisent en routine la VC afin d'établir leur présence et de quantifier leur capacité antioxydante. La corrélation établie entre le pouvoir réducteur et l'activité antioxydante permet une approche rationnelle de l'évaluation de ce paramètre par la

VC. Par l'analyse de la vague voltamétrique, la VC fournit à l'expérimentateur deux types d'informations: le potentiel du pic d'oxydation et la valeur du courant associé à ce pic. Le potentiel de pic d'oxydation permet l'estimation de la propension du composé à se comporter comme un donneur d'électrons c'est-à-dire comme un agent réducteur. L'intensité du courant évalue sa concentration et le nombre d'électrons échangés par molécule électroactive. Remarquons également à ce stade, la possibilité offerte par la VC d'identifier au sein d'un mélange, via la valeur du potentiel de pic d'oxydation, les divers éléments constitutifs. En outre, il est communément admis pour les composés phénoliques (par exemple), que la valeur du potentiel de pic d'oxydation, de par la similitude entre les réactions de formation de radicaux libres,



elle procure une idée approximative du pouvoir antiradicalaire du composé considéré. La

VC fournit aussi des informations thermodynamiques, cinétiques quant au devenir électrochimique du couple redox étudié [224,226, 228, 236-240].

- Par l'évaluation de la facilité au transfert d'électrons présentée par les molécules, ou la génération et l'identification d'intermédiaires réactionnels, la VC se montre apte à l'élucidation de mécanismes redox et l'établissement de relations structure-activité. Elle permet la mise en évidence des sites responsables de l'activité pharmacologique de l'agent thérapeutique et une meilleure compréhension de son comportement *in vivo* [241-243].
- La VC se montre également d'un apport précieux lors de la détermination de paramètres de cinétique enzymatique de biocapteurs enzymatiques en vue d'apprécier les apports bénéfiques de l'utilisation de médiateurs, de modifications structurale du site actif de l'enzyme ou d'un procédé d'immobilisation particulier [244-246].
- Elle fournit indirectement des informations quant à l'état des défenses antioxydantes naturelles ou évalue d'éventuels effets secondaires engendrés par un traitement ou encore estime le niveau de stress cutané causé par l'exposition aux irradiations UV [224, 227, 228, 247].
- Elle peut participer au contrôle analytique de formes pharmaceutiques.
- Enfin elle autorise l'identification et l'élucidation du comportement oxydatif de nombreux composés électroactifs [248,249].

Bien qu'inexorablement cantonnée au domaine des molécules électrochimiquement actives, la VC s'applique tant aux molécules endogènes qu'exogènes. D'un apport limité pour la détermination de structures moléculaires mais constamment en évolution [232], elle possède un rôle complémentaire important parmi la batterie de techniques analytiques habituellement présentes. [222, 228]

D'après Miller et Miller [250], la déviation standard du courant moyen (SD) mesuré au potentiel de la réduction et de l'oxydation pour sept voltammogrammes de la solution vierge dans l'électrolyte pur peut être modélisée par l'équation 8:

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

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

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

VIII. Conclusion

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

Références

- [1] Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation. 1998.
- [2] Prudent Practices in the Laboratory, National Academy Press, Washington D.C., (1995) 376-377.
- [3] C. Comninellis et C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 108-112.
- [4] Organisation Mondiale de la Santé, Phenol, Environmental Health Criteria 161. IPCS, International Program on Chemical Safety, Geneva, Switzerland (1994).
- [5] G. Leonardos, D. Kendall, N. Barnard, *J. Air Pollution Control Assoc.* 19 (1969) 991-995.
- [6] (RTECS) Registry of toxic effects of chemical substances. National Institute for Occupational Safety and Health. Phenol, SJ3325000.
- [7] E.R. Gonzalo; J.L. Perez-Pavon; J. Ruzicka; G.D. Christinan, *Anal. Chim. Acta*, 259 (1992) 37.
- [8] O.P. Heemken; N. Theobald; B.W. Wenclawiak, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 2171.
- [9] L. Snyder; R.L. Grob; M.E. McNally; T.S. Oostdyk, *J. Chem.*, 64 (1992) 1940.
- [10] M.P. Lompart; R.A. Lorenzo; R.J. Cela, *Chrom. Sci.*, 34 (1996) 43.
- [11] M.P. Lompart; R.A. Lorenzo; R.J. Cela, *Chrom. A*, 723 (1996) 123.
- [12] M.P. Lompart; R.A. Lorenzo; R.J. Cela; K.Li; J.M.R. Belanger; J.R.J. Pare *J. Chrom. A*, 774 (1997) 243.
- [13] A. Egizabal; A. Zuloaga; N. Etxebarria; L.A. Fernandez; J.M. Madariaga *Analyst*, 123 (1998) 1679.
- [14] M. Asharf-Khorassani; S. Gidanian; Y. Yamini, *J. Chrom. Sci.*, 23 (1995) 658.
- [15] F.J. Santos; O. Jauregui; F.J. Pinto; M.T. Galceran, *J. Chrom. A*, 823 (1998) 249.
- [16] P. Canizares, J. Garcí'a-Gomez, C. Saez, M.A. Rodrigo, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 917.
- [17] L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 951.
- [18] Ellis, Frank, Paracetamol: a curriculum resource, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2002 (ISBN 978-0-85404-375-0).
- [19] H. Song and T.S. Chen. *Toxicity Toxic Substance Mechanisms* 14 (1995) 307-325.
- [20] E.A. Lock, et al. *Human and Experimental Toxicology* 12 (1993) 383-388.
- [21] Centre International de Toxicologie – Evreux, France. P-Aminophenol – Potential Carcinogenic Effects by Oral Route (Gavage) in Rats. Report No. 11902 TCR (95/2/023) (1/1998).
- [22] CIR Expert Panel, *J. Am. Coll. Toxicol.* 7 (1988), 279-333
- [23] Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Toxikologische Bewertung p-Aminophenol, BCI, Heidelberg, Germany (1995).
- [24] Parkinson, A. Biotransformation of Xenobiotics, in Cassarett and Doull's *Toxicology: The Basic Science of Poisons*, Amdur, M. et al, eds. McGraw Hill, New York. p. 173 (1996).

- [25] Blijleven, W. G. H. Evaluation of compound p-aminophenol in the sex-linked recessive lethal test with *Drosophila melanogaster*. Department of Radiation Genetics and Chemical Mutagenesis – University of Leiden – The Netherlands Report 31 August 1983.
- [26] I.C. alder, *Chem. Biol. Interactions* 27 (1979) 245-254.
- [27] J.J. Scanlon, P.A. Flaquer, G.W. Robinson, G.E. O'Brien, P.E. Sturrock, *Anal. Chim. Acta* 158 (1984) 169.
- [28] A. Brega, P. Prandini, C. Amaglio, E. Pafumi, *J. Chromatogr.* 535 (1990) 311.
- [29] J. Ruana, I. Urbe, F. Borrull, *J. Chromatogr.* 655 (1993) 217.
- [30] S.N. Lanin, Yu.S. Nikitin, *Talanta* 36 (1989) 573.
- [31] B. Makuch, K. Guzda, M. Kaminski, *Anal. Chim. Acta* 284 (1993) 53.
- [32] S. Kusakabe, M. Ohara, *Anal. Chim. Acta* 282 (1991) 57–64.
- [33] G. Norwitz, N. Nataro, P.N. Keliher, *Anal. Chem.* 58 (1986) 639.
- [34] Z.Wang, J. Zhang, J. Liu, G. Zhao, *Chin. J. Anal. Chem.* 21 (1993) 581.
- [35] A. Oubina, B. Ballesteros, R. Galve, D. Barcelo, M.-P. Marco, *Anal. Chim. Acta* 387 (1999) 255.
- [36] A.J. Reviejo, F.J. Buyo, *Electroanalysis* 5 (1993) 303.
- [37] M. Kotoucek, M. Opravilova, *Anal. Chim. Acta* 329 (1996) 73.
- [38] A. Guiberteau, T. Galeano Díaz, F. Salinas, J.M.Ortiz, *Anal. Chim. Acta* 305 (1995) 219.
- [39] Miller, *Ann.* 208, 223 (1881); Huisinga, *Rec. trav. chim.* 27 (1908) 261.
- [40] Levy and Stephen, *J. Chem. Soc.* (1931) 79.
- [41] CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, 88th edition (2007-2008).
- [42] D.F.Shriver; P.W. Atkins; C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*; Oxford University Press: U.K., 2nd Ed., (1994) 288-291.
- [43] T.M. Garret; P.W. Miller; K.N. Raymond, *Inorg. Chem.* 82 (1989) 128.
- [44] A.E. Martell; R.M. Smith, *Critical Stability Constants*, Plenum Press: New York, 1982, vol 5: 1st supplement, and references cited therein.
- [45] C.F. Baes Jr, R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*; John-Wiley & Sons: New York, USA, 122 (1976) 293.
- [46] J.J. Scanlon, P.A. Flaquer, G.W. Robinson, G.E. O'Brien, P.E. Sturrock, *Anal. Chim. Acta*, 158 (1984) 169.
- [47] A. Brega, P. Prandini, C. Amaglio, E. Pafumi, *J. Chromatogr.*, 535 (1990) 311.
- [48] J. Ruana, I. Urbe, F. Borrull, *J. Chromatogr.*, 655 (1993) 217.
- [49] S.N. Lanin, Yu.S. Nikitin, *Talanta*, 36 (1989) 573.
- [50] B. Makuch, K. Guzda, M. Kaminski, *Anal. Chim. Acta*, 284 (1993) 53.
- [51] H. Fan, W. Zhang, R. Yan, X. Lin, *Chem. J. Chin. Univ.* 15 (1994) 1305.
- [52] G. Norwitz, N. Nataro, P.N. Keliher, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 639.
- [53] Z. Wang, J. Zhang, J. Liu, G. Zhao, *Chin. J. Anal. Chem.*, 21 (1993) 581.
- [54] J.H. Sun, S.P. Sun, M.H. Fan, H.Q. Guo, L.P. Qiao, R.X. Sun, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 172–177.
- [55] A. Khalid, M. Arshad, D.E. Crowley, *Water Res.* 43 (2009) 1110–1116.
- [56] S. Zok, G. Gorge, W. Kalsch, R. Nagel, *Sci. Total Environ.* 109–110 (1991) 411–421.

- [57] R.S. Nair, C.S. Auletta, R.E. Schroeder, F.R. Johannsen, *Appl. Toxicol.* 15 (1990) 607–621.
- [58] M.C. Carneiro, L. Puignou, M.T. Galceran, *Ana. Chim. Acta*, 408 (2000) 263-154.
- [59] E. Vinner, M. Stievenart, L. Humbert, D. Mathieu, M. Lhermithe, *Biom. Chromatogr.*, 15 (2001) 342-34.
- [60] M.C. Carneiro, L. Puignou, M.T. Galceran, *J. Chromatogr. A*, 669 (1994) 217-224.
- [61] R. Gill, S. C. Qua. A. C. Moffat, *J. Chromatogr.*, 255 (1983) 275.
- [62] M.C. Carneiro, L. Puignou, M.T. Galceran, *J. Chromatogr. A*, 669 (1994) 217- 224.
- [63] I. Ahmad, *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, 66 (1983) 663.
- [64] Z. Niewola, J.P. Benner, H. Swaine, *Analyst*, 111 (1986) 399.
- [65] R.A. Braithwait, *Hum. Toxicol.*, 6 (1987) 83.
- [66] V.V. Cosofret, R.P. Buck, *Anal. Chin. Acta*, 162 (1984) 375.
- [67] B. Saad, M. Ariffin, M. I. Saleh, *Talanta*, 47 (1998) 1231.
- [68] J.A. Deland, *Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, 4th Edition, Academic Press, New York (2003)134.
- [69] J.M. Smith, W.O. Robert, S.M. Hall, T.A. White, and A.A. Gibertson, *Br. Med. J.*, 1 (1978) 331.
- [70] Katrin Faber, « Intoxication aiguë au paracétamol », *Forum Médical Suisse*, no 38 (2010) 647-651.
- [71] James J. Gormley, White willow bark is a gentle, effective pain-reliever, *Better Nutrition*, mars 1996.
- [72] B.B. Brodie, and Axelrod, J., *J. Pharm. Exp. Ther.*, 94 (1948) 29.
- [73] Merck index 11e édition (1989), ISBN 0-911910-28-X. Morse, H. N. (1878). "Ueber eine neue Darstellungsmethode der Acetylamidophenole". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 11 (1): 232–233. doi:10.1002/cber.18780110151.
- [74] Walter Sneader, *Drug discovery: a history*
- [75] L.A. Pina, M. Sandrini, G. Vital, *Euro. J. Pharm.*, 308 (1996) 31.
- [76] François Chast, *Histoire contemporaine des médicaments*, édition La Découverte.
- [77] Philippe Albou, *Histoire du traitement de la fièvre avant l'aspirine*.
- [78] M.A.T. Gilmartin, J.P. Hart, and B.J. Birch, *Analyst*, 117 (1992) 1299.
- [79] I. Navarro, D. Gonzalez-Arjona, E. Roldan, and M. Rueda, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 6 (1988) 969.
- [80] J.E. Fairebrother, *Analytical Profiles of Drug Substances*, Academic Press, New York, 3 (1974) 10.
- [81] M.K. Srivastava, S. Ahmed, D. Singh, I.C. Shukla, *Analyst* 110 (1985) 735-737.
- [82] M.J. Ayaora Canada, M.I. Pascual Reguera, A. Ruiz Medina, M.L. Fernandez de Cordova, A. Molina Diaz, *J Pharm Biomed Anal* 22 (2000) 59-6.
- [83] J.L. Vilchez, R. Blanc, R. Avidad, A. Navalon, *J Pharm Biomed Anal* 13 (1995) 1119-1125.
- [84] O.W. Lau, S.F. Luk, Y.M. Cheung, *Analyst* 114 (1989) 1047-1051.
- [85] S. Ravisankar, M. Vasudevan, M. Gandhimathi, B. Suresh, *Talanta* 46 (1998) 1577-1581.

- [86] J. Roy, P. Saha, S. Sultana, A.S. Kenyon, *Bull World Health Organ* 75 (1987) 19-22
- [87] M. Knochen, J. Giglio, B.F. Reis, *J Pharm Biomed Anal* 33 (2003) 191-197.
- [88] M.L. Ramos, J.F. Tyson, D.H. Curran, *Anal Chim Acta* 364 (1998) 107-116.
- [89] M.A.T. Gilmartin, and J.P. Hart, *Analyst*, 119 (1994) 2431.
- [90] D.J. Miner, J.R. Rice, R.M. Riggan, and P.T. Kissinger, *Analyst*, 56 (1981) 2258.
- [91] T. Kanita, T. Nipon, and T.B. Duncan, *J. Pharm. Sci.*, 5 (2005) 547.
- [92] K. J. Carpenter ; *The history of scurvy and vitamin C*. Cambridge University Press, New York (1986).
- [93] P. Aubry ; *Le scorbut une maladie des marins du XV au XVIII toujours d'actualité*. *Med trop.*, 61 (2001) 478-480.
- [94] A. Szent Györgyi ; *Biochem. J.*, 22 (1928) 1387-1409.
- [95] M. J. Amiot-Carlin, F. Caillavet, M. Causse, P. Combris, J. Dallongeville, M. Padilla, C. Renard ; *Les fruits et légumes dans l'alimentation. Enjeux et détermination de la consommation*. Expertise scientifique collective, INRA France, (2007).
- [96] O. Fain ; *New concept in the biology and biochemistry of ascorbic acid*. *N. Engl. J. Med.*, 314 (1986) 892-902.
- [97] O. Traxer, B. Huet, J. Poindexter, C. Pak, M. Pearle ; *Effect of ascorbic acid consumption on urinary stones risk factors*. *J. Urol*, 17 (2003) 397-401.
- [98] S. S. Mirvish ; *Effect of vitamins C and E on N-nitroso compound formation, carcinogenesis, and cancer*. *Cancer*, 58 (1986) 1848-1852.
- [99] G. R. Buettner, B. A. Jurkiewicz ; *Chemistry and biochemistry of ascorbic acid*. In *Hand book of Antioxydants*. M. Dekker. New York, (1996) 13-17.
- [100] S. Ono, M. Takagi, T. Wasa ; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 31 (1958) 356-364.
- [101] P. Karabinas, D. Janakoudakis ; *J. Electroanal. Chem.*, 160 (1984) 159-167.
- [102] AOAC. *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Arlington VA, (1990) 1058-1059.
- [103] J. Yang, C. Tong, N. Jie, G. Zhang, X. Ren and J. Hu. *Talanta*, 44 (1997) 855
- [104] M. Hashmi. *Assay of vitamins in pharmaceutical preparations*, Wiley Interscience, Bristol (1973).
- [105] S.P. Arya, M. Mahajan, and P.Jain. *Analytical Sciences*, 14 (1998) 889.
- [106] M.A. Farajzadeh, and S. Nagizadeh. *A. J. Anal. Chem.*, 58 (2003) 927.
- [107] M. Ozyurek, K. Guclu, B. Bektasoglu, and R. Apak. *Analytica Chimica Acta* 588 (2007) 88.
- [108] S.P. Arya, M. Mahajan, and P Jain. *Analytica Chimica Acta* 417 (2000) 1.
- [109] L. Casella, M. Gullotti, A. Marchesini, M. Petrarulo. *Journal of Food Science* 54 (2006) 374.
- [110] Y. Hernandez, M.G. Lobo, and M. Gonzalez. *Food Chemistry*, 96 (2006) 654.
- [111] B. Albuquerque, F.C. Lidon, and E. Leitao. *Gen. Appl. Plant Physiology*, 31 (2005) 247.
- [112] C. Baird, *Environmental Chemistry*, W.H. Freeman and company, New York, (1995).

- [113] S.E. Manahan, Environmental Chemistry, 6^{ème} édition, Lewis Publishers, (1994).
- [114] J.S. Meyer, Marine Environ. Res, 53 (2002) 423.
- [115] N. Ghosh, Biomed Environ. Sci., 5(3) (1992) 236.
- [116] D. Purves, Fundamental Aspects of pollution Control and Environmental Science, 1, ed. Wakeman, Elsevier.
- [117] Norme française NFT 90-131 septembre 1986.
- [118] J. Issaq. Hallem, W.L. Zielinski, Jr. Anal. Chem., 46 (1974) 1436.
- [119] Y. Madrid, C. Cabera, T. Perez-Corona, C. Camara, Anal. Chem., 67 (1995) 750.
- [120] L.R. Bravo-Sanchez, B. San Vicente de la Riva, J.M. Costa-Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, Talanta, 55(2001)1071.
- [121] F.R. Rouessac, A. Rouessac, Dunod, Paris (2000).
- [122] J. Wang, J. Anal. Chem., 337 (1990) 508-11.
- [123] Z. Galus, Analyst, 119 (1994) 763-6.
- [124] M.-L. Tercier, J. Buffe, F. Graziottin, Electroanalysis, 10 (1998) 355-63.
- [125] E. Fischer, C.M.G. Berg, Anal. Chim. Acta, 385 (1999) 273.
- [126] H.Y. Yang, I.W. Sun, Anal. Chim. Acta, 358 (1998) 285.
- [127] M. Korolezuk, Talanta, 53 (2000) 679.
- [128] M.A. Saito, J.W. Moffett, Mar. Chem., 75 (2001) 49.
- [129] F. Cordon, S.A. Ramirez, G.J. Gordillo, J. Electroanal. Chem., 534 (2002) 131.
- [130] D. Sancho, L. Deban, I. Campos, R. Pardo, M. Vega, Food Chem., 71 (2000) 139.
- [131] M.F. Mousavi, A. Rahmani, S.M. Golabi, M. Shamsipur, H. Sharghi, Talanta, 55 (2001) 305.
- [132] K.C. Honechurch, J.P. Hart, D.C. Cowell, Anal. Chim. Acta, 431 (2001) 89.
- [133] Y. Bonfil, M. Brand, E.K. Eisner, Anal. Chim. Acta, 464 (2002) 99.
- [134] M.F. Mousavi, A. Rahmani, S.M. Golabi, M. Shamsipur, H. Sharghi, Talanta, 55 (2001) 305-312.
- [135] P. Tuzhi, T. Zhe, W. Guoshun, S. Baoen, Electroanalysis, 6 (1994) 597.
- [136] T.H. Degfa, B.S. Chandravanshi, H. Alemu, Electroanalysis, 11 (1999) 1305.
- [137] J. Schreurs, E. Barendrecht, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 103 (1984) 205.
- [138] L.R. Faulkner, Chem. Engen. News, 29 (1984).
- [139] R.J. Waltman, J. Bargon, Can. J. Chem., 64 (1986) 76.
- [140] H.D. Abruna, Coord. Chem. Rev., 86 (1988) 135.
- [141] A.F. Diaz, K.K. Knazawa, G.P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 635 (1975).
- [142] A. El Mhammedi, A. Chtaini, A. El Bouadili, Bull. Electrochem., 20 (2004) 533-537.
- [143] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies, 10 (2007) 1-12
- [144] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, J. Hazard. Mater., 145 (2007) 1-7.
- [145] J.L. Anderson, L.A. Coury, Jr. et J. Leddy, Anal. Chem., 70 (1998) 519-89.
- [146] R.F. Lane, A.T. Hubbard, J. Phys. Chem., 77 (1973) 1401-10.
- [147] H.O. Finklea, Electroanal. Chem., 19 (1996) 109-335.
- [148] A.J. Downard, Electroanalysis, 12 (2000) 1085-96.
- [149] R.W. Murray, Electroanal. Chem., 13 (1984) 191-386.

- [150] M. Kaneko, D. Woehrle, *Adv. Polym. Sci.*, 84 (1998) 141-228.
- [151] J. Schreurs, Thesis, Eindhoven University of Technology (1983).
- [152] R.F. Lane, A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1401.
- [153] J.M. Pinilla, L. Hernandez, A.J. Conesa, *Anal Chim. Acta*, 319 (1996) 25.
- [154] Yull. D'yachenko, V.V. Kondrat'ev, *Z.H. Anal. Khim.*, 53 (1998) 401.
- [155] Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Anal. Chim. Acta*, 387 (1999) 85.
- [156] M. Kopanica, L. Novotny, *Anal. Chim. Acta*, 368 (1998) 211.
- [157] A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 267 (1968) 433.
- [158] K.H. Lanouette, Z.I. Bhatti, H. Toda, K. Furukawa *Chem. Eng.* 84 (1977) 99.
- [159] G. Touillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 173.
- [160] 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.
- [161] J. Rault-Berthelot, *J. Simonet, N. J. de chimie*, 10 (1986)169.
- [162] H.D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T.J. Meyer, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1.
- [163] J.M. Galvert, R.H. Schmehl, B.P. Sullivan, J.S. Facci, T.J. Meyer, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2151.
- [164] G.E. Jeffrey, H.S. Munro, D. Parker, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 644.
- [165] S. Cosnier, A. Deronzier, J.C. Moutet, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2390.
- [166] K.A. Macor, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5601.
- [167] A. Bettelheim, B.A. White, S.A. Raybuck, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1009.
- [168] R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4481-3.
- [169] D.M.T. O'Riordan, G.G. Wallace, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 131.
- [170] M.A. Rahman, M.-S. Won, Y.-B. Shim, *Anal. Chem*, 75 (2003) 1129.
- [171] M.A. Rahman, D.S. Park, M.-S. Won, S.-M. Park, Y.-B. Shim, *Electroanalysis*, 16 (2004) 1370.
- [172] E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis and D. Jannakoudakis, *Synth. Met.*, 9 (1984) 19
- [173] A. D. Jannakoudakis, E. Thcodoridou, D. Jannakoudakis, *Synth. Met.*, 10 (1985) 131.
- [174] E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis, J. O. Besenhard and R. F. Sauter, *Synth. Met.*, 14 (1986) 125.
- [175] E.A. Vitichiniskaia, L.L. Zeigman, S.G. Morton, *Electroanalysis*, 7 (1995) 264.
- [176] A.M. Vasil'ev, Z.A. Temerdashev, T.G. Tsyupko, *Zh Anal. Khim*, 54 (1999) 728.
- [177] H. Huang, P.K Dasgupta, *Anal. Chim. Acta*, 380 (1999) 27.
- [178] I. Svancara, M. Pravda, M. Hvizdalova, K. Vytras, K. Kalcher and *Electroanalysis*, 6 (1994) 663.
- [179] Ch. Comninellis, G.P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 335.
- [180] R. Kotz, S. Stucki, B.J. Carcer, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 14-99.
- [181] N.J. Bunce, S.G. Merica, J. Lipkowski, *Chemosphere*, 35 (1997) 2719.
- [182] Y.J. Feng, X.Y. Li, *Water Res*, 37 (2003) 2399.

- [183] M. Panizza, P.-A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, *J. Electroanal. Chem.*, 507 (2001) 206.
- [184] M. Panizza, P.-A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 336.
- [185] P. Canizares, J. Garcí'a-Gomez, C. Saez, M.A. Rodrigo, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 917.
- [186] L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 951.
- [187] Ch. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 108.
- [188] S. Stucki, R. Kotz, B.J. Carcer, W. Suter, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 99.
- [189] A.M. Polcaro, S. Palmas, S. Dernini, *Curr. Top. Electrochem.*, 4 (1997) 137.
- [190] J. Iniesta, J. González-Garcí'a, E. Expósito, V. Montiel, A. Aldaz, *Water Res.*, 35 (2001) 3291.
- [191] B. Idbelkas, D. Takky, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 26 (2001) 33.
- [192] R.N. Adams, *Anal. Chem.*, 0 (1958) 1576.
- [193] K. Ravichandran, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1586-91.
- [194] T. Kuwana, W.G. French, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 241-2.
- [195] R.C. Bower, R.W. Murray, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 461.
- [196] G.L. Lundquist, G. Washinger, J.A. Cox, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 319.
- [197] M.A. Ruizbarrio, J.M. Pingarron Carrazon, *J. Anal. Chem.*, 344 (1992) 34.
- [198] A.R. Paniagua, M.D. Vazquez, M.L. Tascon, P.S. Batanero, *Electroanalysis*, 5 (1993) 155.
- [199] T. Kuwana, W.G. French, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 241.
- [200] F.A. Schult, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 10 (1995) 95.
- [201] R.P. Baldwin, L. Kryger, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1790.
- [202] J. Wang, T. Martinez, *Electroanalysis*, 2 (1990) 419.
- [203] J. Linquist, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1006.
- [204] K. Kalcher, *Electroanalysis*, 2 (1990) 419.
- [205] B.F. Walknis, J.R. Sehling, E. Kariv, L.L. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3549.
- [206] T. Yao, S. Musha, *Anal. Chim. Acta*, 110 (1979) 203.
- [207] C. Lamy, J.-M. Léger, *J. Chim. Phys.*, 88 (1991) 1649.
- [208] E. Morallon, F. Cases, J.L. Vasanez, A. Aldaz, ISE 42nd Meeting, Montreux-Switzerland, p. 70-81.
- [209] Z. Liu, L. Hong, M.P. Tham, T.H. Lim, H. Jiang, *J. Power Sources*, 161 (2006) 831-835.
- [210] L. Xuguang, I.-M. Hsing, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3477-3483.
- [211] M. A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 5925.
- [212] R. R. Adzic, M. L. Avramov-Ivic and A. V. Tripkovic, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1353.
- [213] Association Internationale Pour l'Étude des Argiles, *Newsletter n°32*, February 1996.
- [214] L. PAULING, *Nature de la liaison chimique*. Paris : Presses Universitaires de France, 1949.

- [215] D. L. CARROLL, T. H. KEMP, T. J. BASTOW, M. E. SMITH. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 28 (2005) 31-43.
- [216] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and applications*. second edn., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [217] D. A. Skoog, D. M. West and J. F. Holler, *Chimie Analytique*. edn. française, De Boeck-Université, Paris/Bruxelles, 1997.
- [218] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*. VCH Publishers, New-York, 1994.
- [219] G. Quarin, *Techniques voltampérométriques de balayage linéaire en tension*. Notes de cours, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, 1998.
- [220] P. Gamache, R. McCarthy, J. Waraska and I. Acworth, *Pharmaceutical oxidative stability profiling with high-throughput voltammetry*, *American Laboratory*, 35 (2003) 21-25.
- [221] P. Gamache, R. Smith, R. McCarthy, J. Waraska and I. Acworth, *ADME/TOx Profiling using coulometric electrochemistry and electrospray ionization mass spectrometry*, *Spectroscopy*, 18 (2003) 14-21.
- [222] P. Gamache, D. Meyer, M. Granger and I. J. Am. Soc. Mass Spectrom., 15 (2004) 1717-1726.
- [223] Y.-H. Kim, J. V. Pothuluri and C. E. Cerniglia, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 38 (2005) 390-396.
- [224] S. Chevion, M. A. Roberts and M. Chevion, *Free Radic. Biol. Med.*, 28 (2000) 860-870.
- [225] L. Campanella, A. Bonanni, D. Bellantoni and M. Tomassetti, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 35 (2004) 303-320.
- [226] L. Campanella, A. Bonanni, D. Bellantoni, G. Favero and M. J. Pharm. Biomed. Anal., 36 (2004) 91-99.
- [227] S. Chevion, E. M. Berry, N. Kitrossky and R. Kohen, *Free Radic. Biol. Med.*, 22 (1997) 411-421.
- [228] R. L. Prior and G. Cao, *Free Radic. Biol. Med.*, 27 (1999) 1173-1181.
- [229] N. Abo El-Maali, *Bioelectrochem.*, 64 (2004) 99-107.
- [230] T. Huang, P. Gao and M. J. Hageman, *Curr. Drug Disc. Technol.*, 1 (2004) 173-179.
- [231] I. Tapsoba, J.-E. Belgaied and K. Boujlél, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 38 (2005) 162-165.
- [232] E. I. Korotkova, Y. A. Karbainov and A. V. Shevchuk, *J. Electroanal. Chem.*, 518 (2002) 56-60.
- [233] R. Kohen, E. Vellaichamy, J. Hrbac, I. Gati and O. Tirosh, *Free Radic. Biol. Med.*, 28 (2000) 871-879.
- [234] S. Martinez, L. Valek, J. Resetic and D. F. Ruzic, *J. Electroanal. Chem.*, 588 (2006) 68-73.
- [235] A. Urios, M. Largeron, M.-B. Fleury and M. Blanco, *Free Radic. Biol. Med.*, in press (2005)
- [236] O. Firuzi, A. Lacanna, R. Petrucci, G. Marrosu and L. Saso, *Biochim. Biophys. Acta*, 1721 (2005) 174-184.

- [237] R. Kohen and I. Gati, *Toxicology*, 148 (2000) 149-157.
- [238] A. K. Bhattacharjee, D. J. Skanchy, B. Jennings, T. H. Hudson, J. J. Brendle and K. A. Werbovetz, *Bioorg. Med. Chem.*, 10 (2002) 1979-1989.
- [239] J.-M. Kauffmann, J.-C. Vire and G. J. Patriarche, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 12 (1984) 413-420.
- [240] T. Fryatt, H. I. Petterson, W. T. Gardipee, K. C. Bray, S. J. Green, A. M. Z. Slawin, H. D. Beall and C. J. Moody, *Bioorg. Med. Chem.*, 12 (2004) 1667-1687.
- [241] B. Dakova, J.-M. Kauffmann, M. Evers, L. Lamberts and G. J. Patriarche, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1133-1138.
- [242] S. Seradilla Razola, B. Blankert, G. Quarin and J.-M. Kauffmann, *Anal. Lett.*, 36 (2003) 1819-1833.
- [243] S. J. Sadeghi, G. Gilardi and A. E. G. Cass, *Biosens. Bioelectron.*, 12 (1997) 1191-1198.
- [244] E. I. Iwuoha, S. Joseph, Z. Zhang, M. R. Smyth, U. Fuhr and P. R. Ortiz de Montellano, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 17 (1998) 1101-1110.
- [245] A. Ruffien-Ciszak, P. Gros, M. Comtat, A.-M. Schmitt, E. Questel, C. Casas and D. Redoules, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 40 (2006) 162-167.
- [246] N. S. Lawrence, E. L. Beckett, J. Davis and R. G. Compton, *Anal. Biochem.*, 303 (2002) 1-16.
- [247] H. Hotta, H. Sakamoto, S. Nagano, T. Osakai and Y. Tsujino, *Biochim. Biophys. Acta*, 1526 (2001) 159-167.
- [248] B. Blankert, O. Vosters, J.-M. Kauffmann and J. Nève, Evaluation du potentiel rédox de divers composés à groupement THIOL par voltampérométrie cyclique., *Journées d'Electrochimie. 2005, St Malo*, 152.
- [249] O. Vosters, Contributions à l'étude du pouvoir antioxydant et des propriétés immunomodulatrices d'un composé à groupement thiol, le nacystelyn., Thèse, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, 2003.
- [250] J.C. Miller, J.N. Miller, *Analyst*, 113 (1988) 1351-1356.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Dans le présent chapitre nous décrivons les fondements théoriques et pratiques sur lesquels s'appuient les techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail.

I. La voltamétrie

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

I.1. Composants et principes des techniques voltamétriques.

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont illustrées par la figure 9. Elles sont composées par :

- Une cellule électrochimique de mesure comportant trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont:
 - i) une électrode de travail (parfois appelée électrode indicatrice), constituée par l'électrode modifiée utilisée ;
 - ii) une électrode de référence (calomel saturée) reliée à un capillaire de Luggin ;
 - iii) une contre électrode constituée par une plaque de platine.
- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

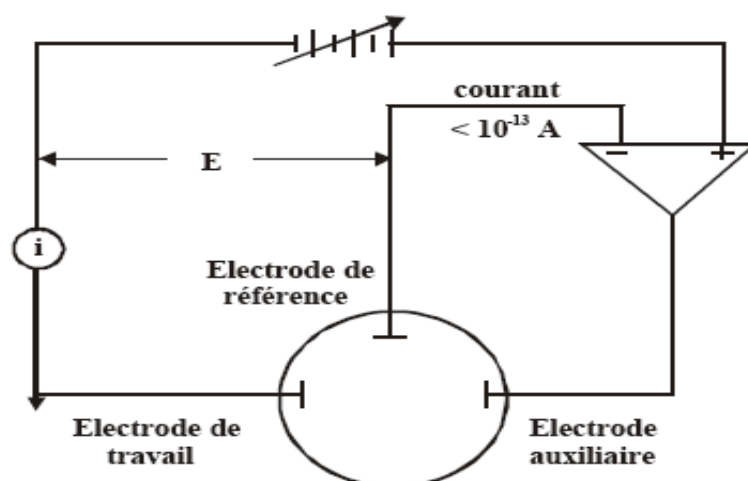


Figure 9 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.

I.2. Analyses voltamétriques [1]

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 carré.

I.2.1. La voltamétrie cyclique

Le principe de la voltamétrie cyclique est comparable à la voltamétrie linéaire, mais le balayage des potentiels s'effectue de façon cyclique. Par exemple, après avoir balayé vers les valeurs de potentiel anodiques et réalisé une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel effectué pour une exploration vers les potentiels cathodiques. On enregistre donc sur le voltamogramme les courbes de polarisations anodiques et cathodiques du système. Cette méthode consiste à analyser le comportement électrochimique d'un système en appliquant à une électrode un balayage de potentiel variant avec le temps et enregistré $I(E)$, ceci revient à construire une surface tridimensionnelle $[I, E, t(E(t))]$ (figure 10).

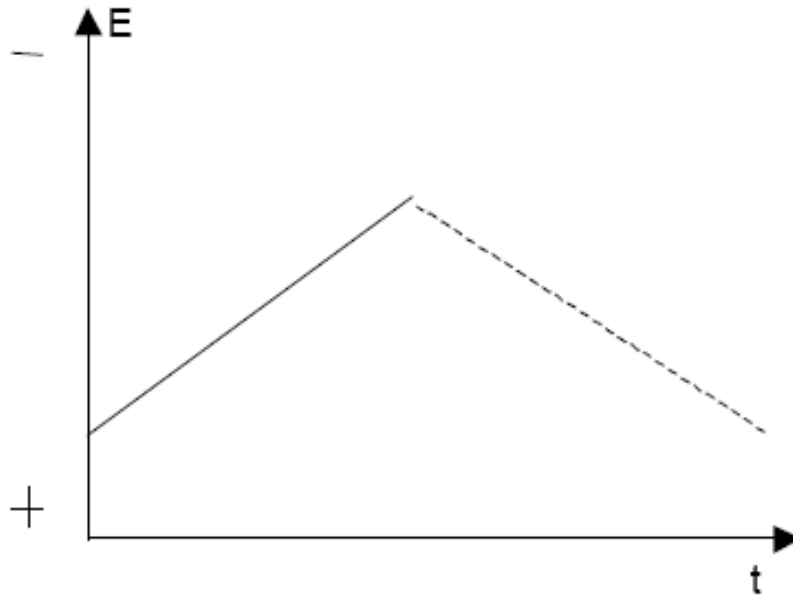


Figure 10 : Fonction imposée.

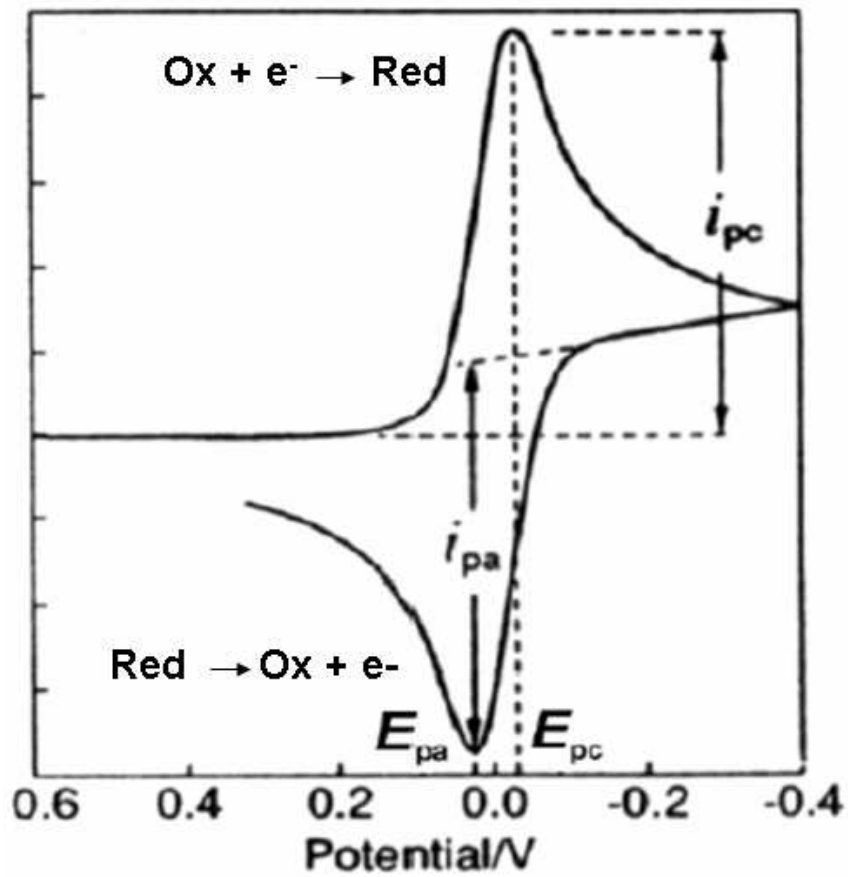


Figure 11: Voltammogramme cyclique enregistré pour une espèce Red seule en solution.

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 de plusieurs auteurs [2-6].

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

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

La voltamétrie cyclique est la méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace, sur le même voltamogramme, les courbes d'oxydation et de réduction.

En électrochimie, on utilise souvent l'équation de Nernst (1):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[Ox]}{[Red]} \right] \quad (1)$$

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 [7]:

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

avec K : coefficient numérique,
 A : surface de l'électrode (cm^2),
 D : coefficient de diffusion de l'espèce étudiée ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
 v : vitesse de balayage ($\text{v} \cdot \text{s}^{-1}$),
 C : concentration de l'espèce étudiée ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

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 :

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.06/n \quad (4)$$

avec n nombre d'électrons mis en jeu.

Le potentiel standard pour un système réversible est donné par :

$$E^\circ = (E_{p,a} + E_{p,c})/2 \quad (5)$$

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.

I.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 $\Delta E = 50 \text{ mV}$ et de période $1/f$ (typiquement la fréquence $f = 50$ à 200 Hz) avec une rampe en escalier (figure 12). 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 13). Le pas de potentiel ΔE_p , la durée et l'amplitude sont des paramètres susceptibles d'influencer la largeur et la hauteur de pic, c'est-à-dire, le pouvoir de résolution et la sensibilité de la méthode. Le principal avantage de la SWV, est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées, typiquement $v = 400$ à 1600 mV s^{-1} , et ainsi permettent d'augmenter le rapport i_f/i_c et par la suite la sensibilité, en prenant 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} .

II. Mesure d'impédance électrochimique

L'application des mesures d'impédance électrique aux systèmes électrochimiques a introduit une méthodologie d'analyse différente pour étudier le comportement d'un système électrochimique à une électrode indicatrice donnée, faisant appel à une excitation de type alternatif (sinusoïdale) et de faible amplitude [$E(t)=E_0+\Delta E(t)= \Delta E_0 \sin(\omega t)$], cette différence de potentiel étant imposée entre l'électrode de travail et une électrode de référence (potentiel supposé fixe), la contrainte revient à surimposer une variation sinusoïdale $\Delta E(t)$ du potentiel de l'électrode de travail à une valeur fixe E^0 (généralement E^0 est choisie de façon à avoir un courant nul dans la cellule électrochimique, (le potentiel d'abandon)).

L'obtention des caractéristiques des systèmes étant basée sur l'analyse de la réponse (courant alternatif de faible amplitude) [$I=I^0+\Delta I(t)=\Delta I^0 \sin(\omega t+\phi)$], non plus en fonction du potentiel d'électrode, mais en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation ce qui a conduit à désigner la méthode par le terme de spectroscopie d'impédance.

La réponse du système est un courant d'intensité $I(t)$, composante continue I^0 (le courant correspondant au potentiel E^0 , courant évidemment nul dans le cas où E^0 est le

potentiel d'abandon) et une composante alternative $\Delta I(t)$. Si I^0 n'est pas nul, on opère dans les conditions où ce courant est stationnaire ($I^0 = \text{constante}$).

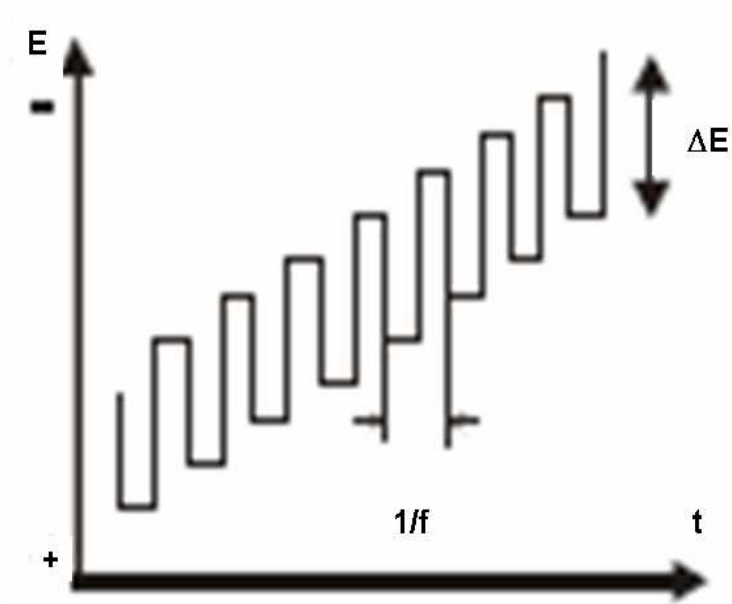


Figure 12: Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps.

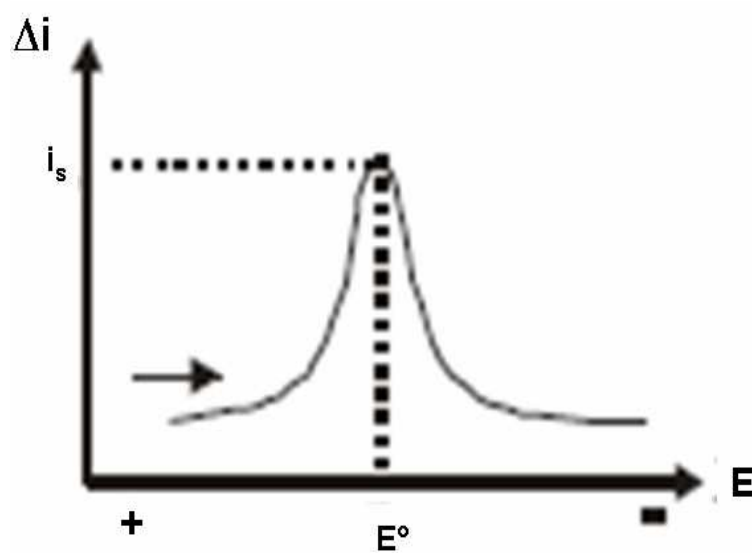


Figure 13: Voltamogramme résultant de la voltamétrie à onde carrée.

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 14) :

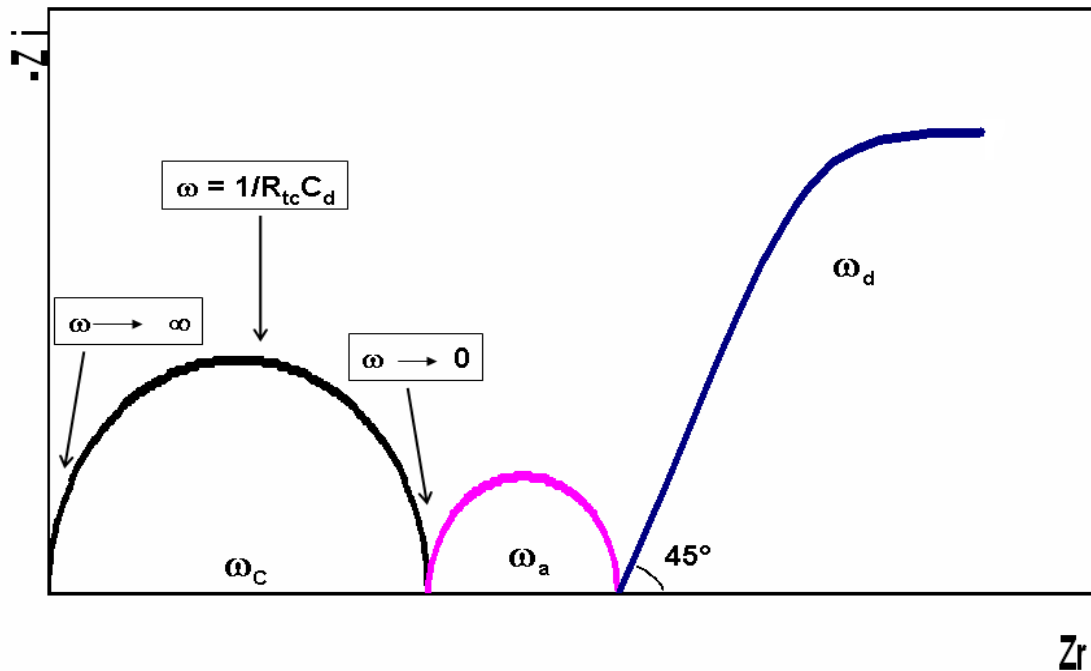


Figure 14: Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la pulsation ω . Cas idéal où les pulsations ω_c , ω_a , ω_d sont suffisamment différentes les unes des autres.

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

Des boucles à basse fréquence, attribuées aux phénomènes de surface, adsorption d'intermédiaires réactionnels ou processus de diffusion de surface. Cette dernière correspondant à l'intervention prédominante du processus faradique (transfert de charge à

l'interface d'électrode et processus diffusionnels), 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.

III. Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie consiste à mesurer la variation de l'intensité de courant qui traverse une cellule électrochimique à trois électrodes en imposant un potentiel qui permet le transfert électrochimique d'une espèce donnée.

La Figure 15 montre une courbe chronoampérométrique typique caractérisée par la diminution de courant avec le temps. On définit le temps t_s , comme l'intersection de la tangente de cette courbe et l'axe du temps. Le courant résiduel est en rapport avec la morphologie du dépôt.

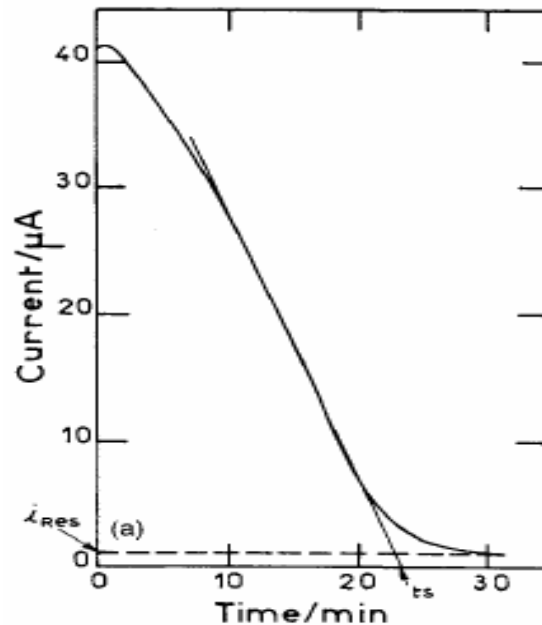


Figure 15: Chronoampérogramme typique ; i_{res} le courant résiduel [8].

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 :

$$i = K C (D/t)^{1/2} \quad (6)$$

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 électro-actives 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 [9,10]. La mise sous tension d'électrode de travail crée un courant capacitif qui s'annule rapidement.

IV. 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 16).

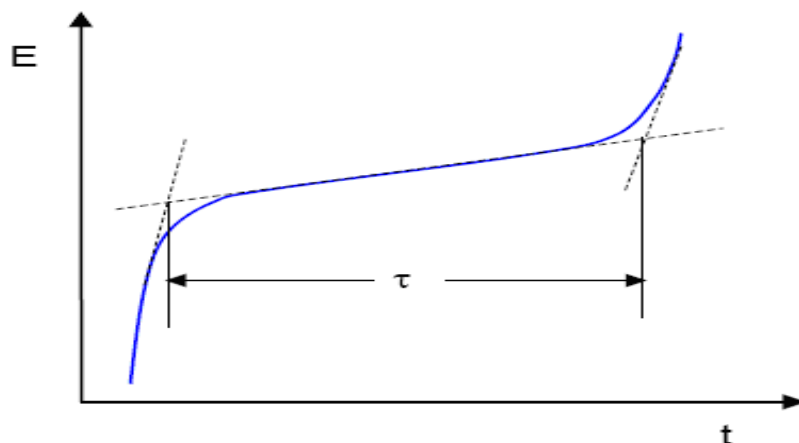


Figure 16 : Chronopotentiogramme typique d'un système électrochimique réversible.

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 de la concentration et au coefficient de diffusion de l'espèce électroactive considérée par l'équation de Sand [11] :

$$i \tau^{1/2} = 85500 n D^{1/2} A C \quad (7)$$

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.

V. 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.

VI. Diffraction des rayons X

Les phases que nous avons obtenues sont identifiées par leurs diffractogrammes de poudre de diffraction des rayons X. Les enregistrements sont effectués à température ambiante, sur un diffractomètre Philips PW 1710, utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$).

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

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

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

$$2d \cdot \sin\theta = k\lambda \quad (8)$$

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

VII. Microscopie électronique à balayage

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

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

VIII. 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 mésoporosité. 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 :

$$St = 3.98 [1-P/P_0] [A_{des}/A_{cal}] V_{cal} \quad (9)$$

$P/P_0 = 0,3$ 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 :

$$S = St/M \quad (10)$$

M : masse de l'échantillon

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

Références

- [1] H.H. Girault, *Electrochimie : physique et analytique*, Presses polytechnique et universitaires romandes, 2001.
- [2] W. Kemula, Z. Kublik, *Nature*, 182 (1958) 793.
- [3] R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37 (1965) 667.
- [4] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie, principes, methods et applications*, Masson, Paris, 1983.
- [5] R.N. Adams, *Electrochemistry at solid electrodes*, M. Dekker, New York, 1969.
- [6] R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
- [7] P. Skladal, *Electroanalysis*, 9 (1997) 745.
- [8] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Perrot, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 1125-1132.
- [9] B.D. Epstein, E. Dalle-Molle, J.S. Mattson, *Carbon*, 9 (1971) 609.
- [10] V.L. Snoeyink, W.J. Weber, *Progr. Surface Membrane Sci.*, 5 (1972) 63.
- [11] H.J.S. Sand, *Phil. Mag.*, 1 (1901) 45.

Chapitre III :
Préparation et caractérisation des électrodes
à pâte de carbone graphite modifiées par
l'argile camerounaise

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

I. Partie expérimentale

I.1. Appareillages

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

I.2. Préparation de l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile (CPE-Ar)

L'électrode à pâte de carbone modifiée a été préparée en mélangeant entièrement l'argile par la poudre de graphite, selon les proportions 1:1, dans un petit mortier jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Par la suite, la pâte est insérée manuellement dans la cavité cylindrique du corps de l'électrode (surface géométrique d'environ 0.1256 cm²). Le contact électrique est établi avec une barre de carbone.

L'argile utilisée dans ce travail provient de BOULA- IBIB (Garoua) Nord-Camerounais.

I.3. Procédure

La surface d'électrode obtenue a été lissée par un papier propre et lisse, lavée avec l'eau bidistillée, et séchée à la température du laboratoire. En fin l'électrode est transférée dans une cellule électrochimique, de 20 ml de capacité, contenant la solution électrolytique, 0.1 mol l⁻¹ de Na₂SO₄. L'ensemble est barboté avec l'azote pur pendant 10 min. L'électrode de travail a été préconcentrée dans la solution contenant l'analyte à un circuit ouvert, le temps qui permet l'obtention du meilleur pic est retenu, et appelé par la suite temps de pré concentration.

Le comportement électrochimique de la substance adsorbée a été étudié par voltamétrie cyclique et voltamétrie à onde carrée à la surface d'électrode à pâte du carbone modifiée.

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. Caractérisation de l'électrode modifiée par l'argile

La morphologie de la surface de l'électrode modifiée par l'argile a été observée par microscopie électronique à balayage (figure 17). Nous constatons la présence des pores qui jouent un rôle important contre la corrosion de la surface de l'électrode [1].

L'argile traitée 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 18).

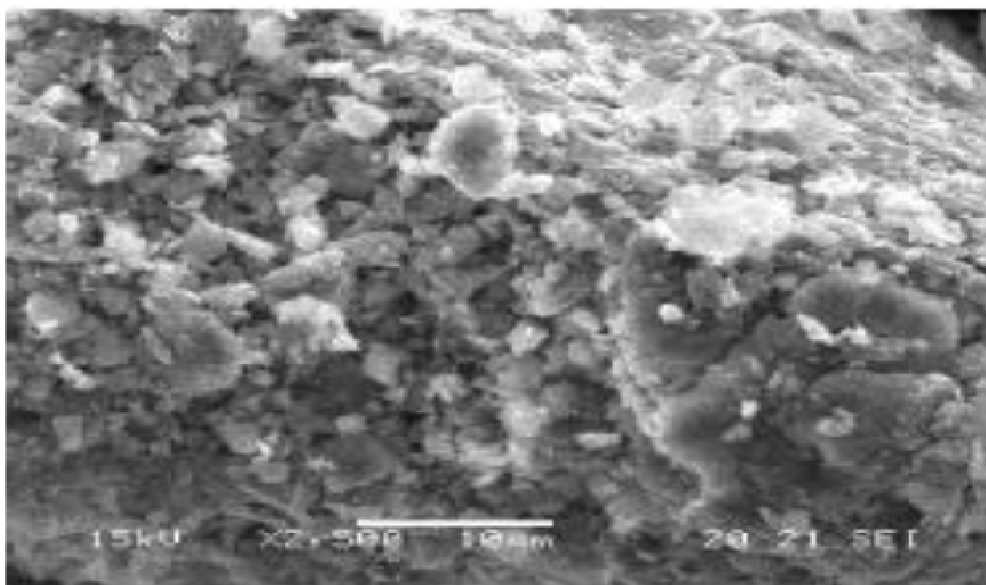


Figure 17 : Micrographie électronique de CPE modifiée par l'argile.

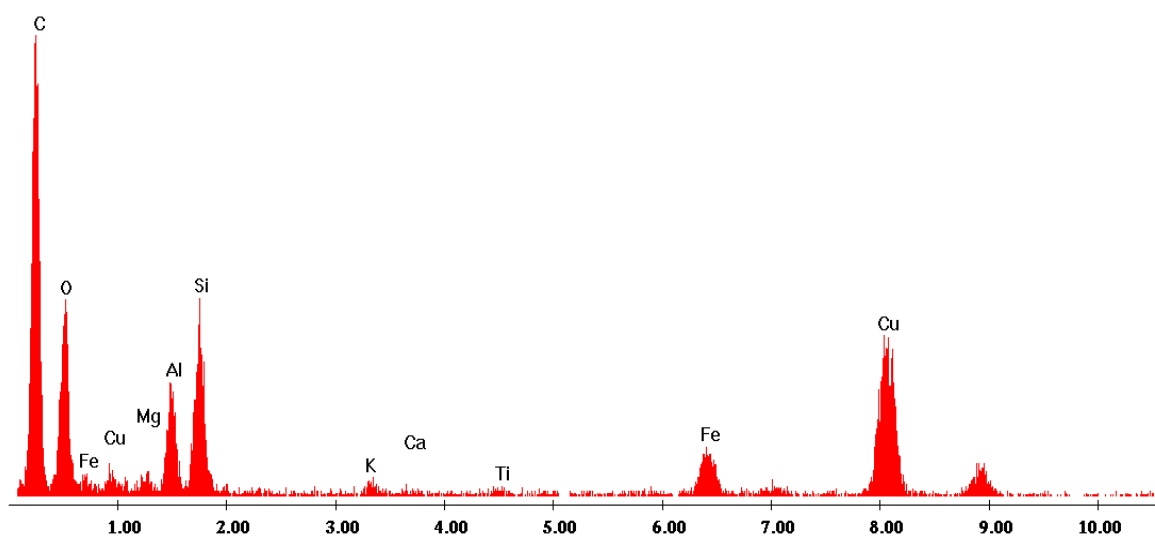


Figure 18 : Composition chimique de l'argile traitée.

II.2. Analyse électrochimique des produits estimés être toxiques

II.2.1. Détection du phénol

II.2.1.1. Pic d'oxydation du phénol

L'oxydation du phénol sur l'électrode CPE-Ar a été étudiée par la voltamétrie cyclique (Figure 19) et par la voltamétrie à onde carrée (Figure 20).

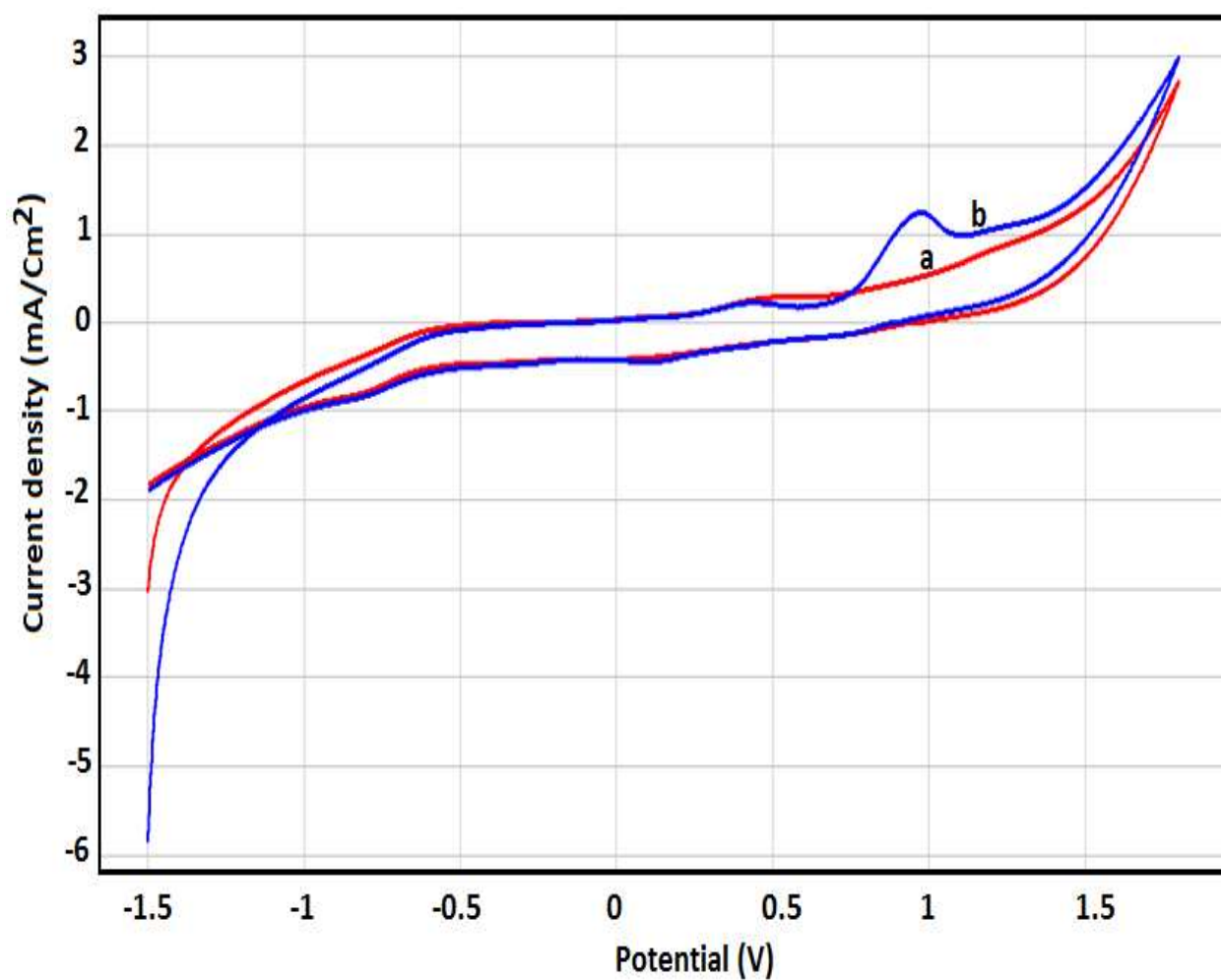


Figure 19 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-Ar en absence (a) et en présence (b) de 4 mM de phénol dans 0,05M de Na_2SO_4 (pH=5) avec une vitesse de balayage de 100 mV/S.

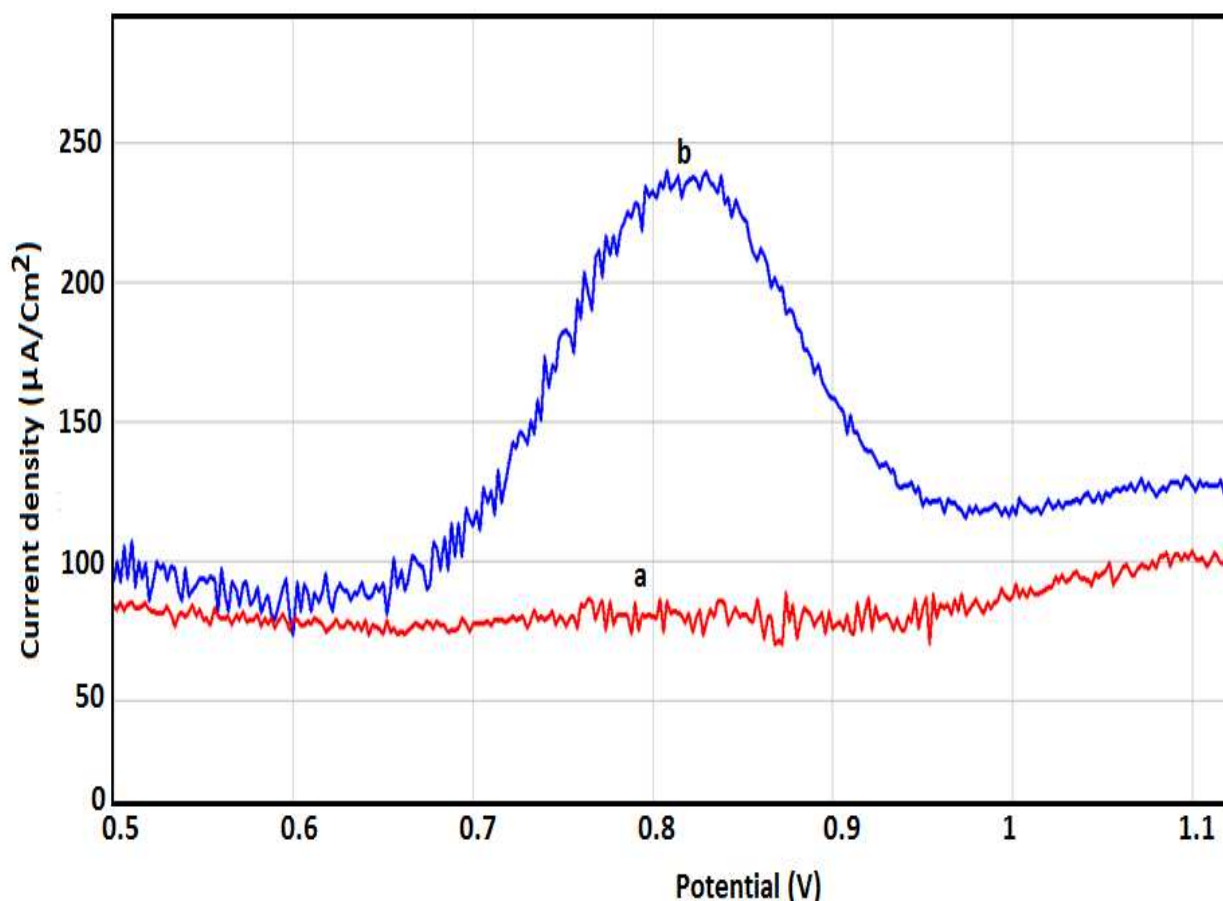
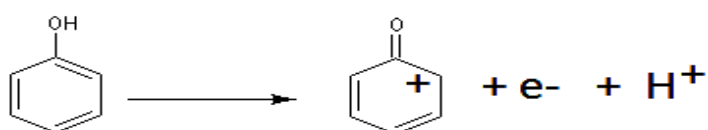


Figure 20 : Voltammogrammes à onde carrée obtenus par CPE-Ar en absence (a) et en présence (b) de 4 mM de phénol dans 0,05M de Na_2SO_4 (pH=5) avec une vitesse de balayage de 100 mV/S.

Comme nous pouvons le constater sur les figures (19,20), en milieu légèrement acide sans phénol, seule l'amorce du courant pour la réaction du dégagement d'oxygène est visible. Par contre, en présence de phénol, nous distinguons très nettement un pic dans le sens de balayage anodique vers environ 0.85 V. Ce pic est attribué à l'oxydation du phénol. Selon des travaux antérieurs, le phénol s'oxyde généralement, sur une électrode de platine, à un potentiel proche de 0.9 V [2].

La présence d'un seul pic d'oxydation anodique, suggère que le processus électrochimique du phénol est totalement irréversible, l'intégration de ce pic met en évidence l'engagement d'un seul électron, de ce fait nous envisageons le mécanisme suivant [2]:



II.2.1.2. Optimisation des conditions expérimentales

Les conditions optimales pour la réaction électrochimique ont été établies en mesurant le courant de crête en fonction de tous les paramètres, en l'occurrence le temps de pré concentration, le pH et le solvant.

II.2.1.2.1. Influence du temps d'accumulation

La figure 21, illustre l'effet du temps de pré concentration de la solution de phénol, sur la densité de courant de pic d'oxydation. Nous constatons que les densités de courant d'oxydation augmentent pendant les 3 premières minutes et deviennent stables, ce phénomène peut être expliqué par la saturation de la surface de l'électrode. Le temps de pré concentration qui sera retenu pour la suite de ces manipulations est donc égal à 3 min.

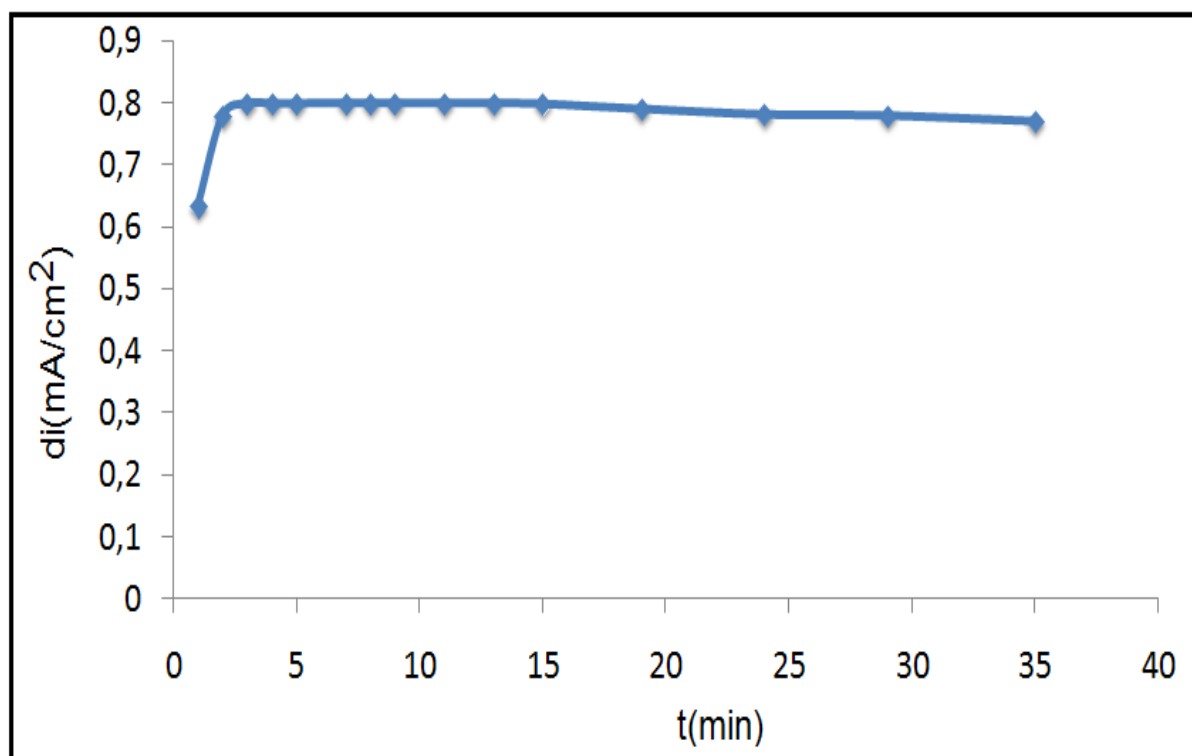


Figure 21 : Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol (3 mmol.l^{-1}) dans Na_2SO_4 ($0,05\text{M}$), $\text{pH}=5$ pour CPE-Ar.

II.2.1.2.2. Effet de la vitesse de balayage

La figure 22 illustre des voltammogrammes cycliques enregistrés par une électrode CPE-Ar, à différentes vitesses de balayages de potentiel. L'allure générale des voltammogrammes n'est pas atteinte. Par contre l'effet de la vitesse de balayage sur ces courbes est remarquable sur les densités des courants de pic et leurs potentiels correspondants.

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

| Vitesse de balayage (mV/s) | Ip _{pic} (mA/cm ²) | Epic (V) |
|----------------------------|---|----------|
| 40 | 0,4231 | 0,9733 |
| 60 | 0,6569 | 1,0348 |
| 80 | 0,7126 | 1,0541 |
| 100 | 0,912 | 1,0897 |
| 120 | 1,124 | 1,1 |
| 140 | 1,452 | 1,1348 |

Tableau 5: Effet de la vitesse de balayage sur le voltamogramme cyclique.

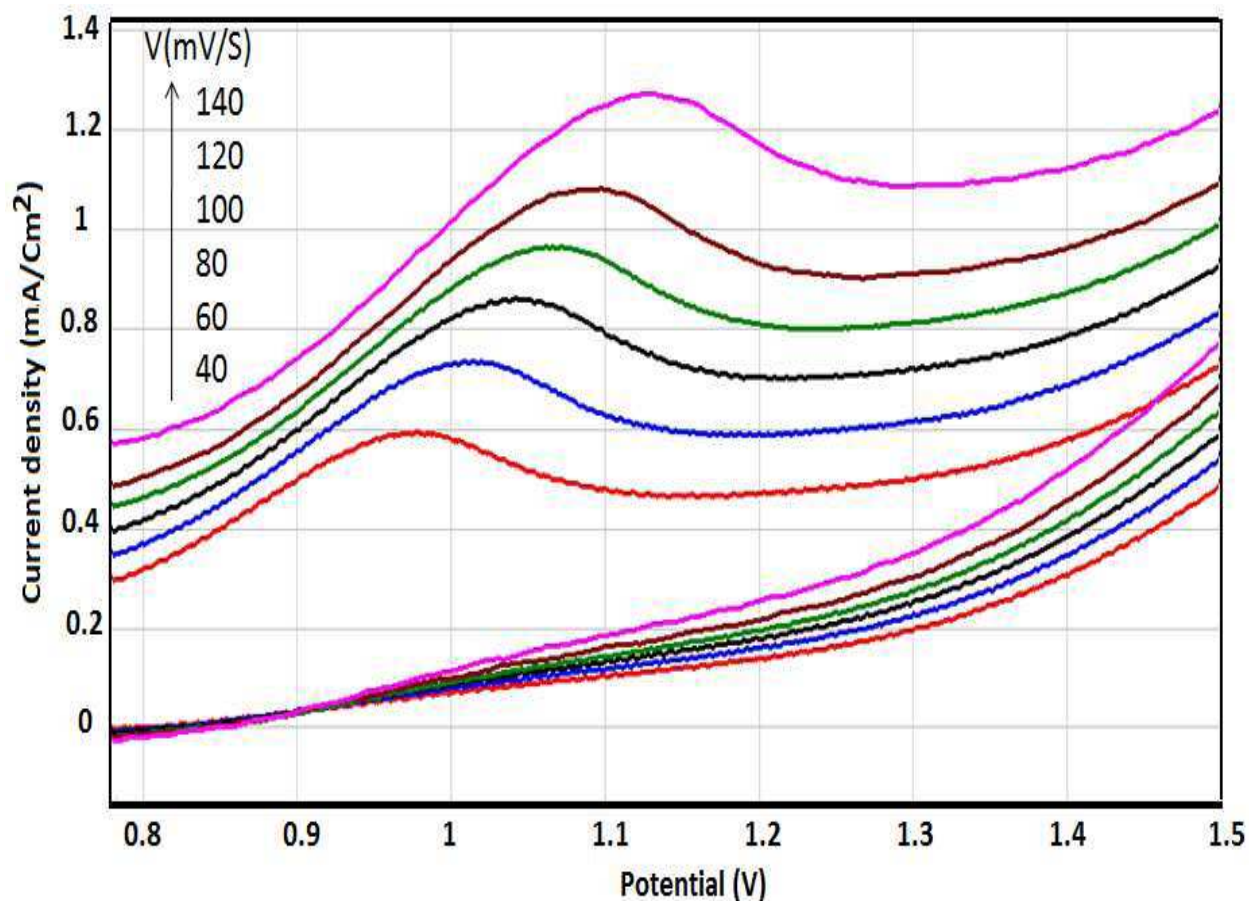


Figure 22 : Voltammogrammes enregistrés par CPE-Ar avec 8 mM de phénol dans 0,05M de Na₂SO₄ (pH=5) à différentes vitesses de balayage de 40 à 140 mV.s⁻¹.

La figure 23, représente l'évolution de la densité de courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel. En effet l'allure n'est pas linéaire ce qui suggère que le système est irréversible.

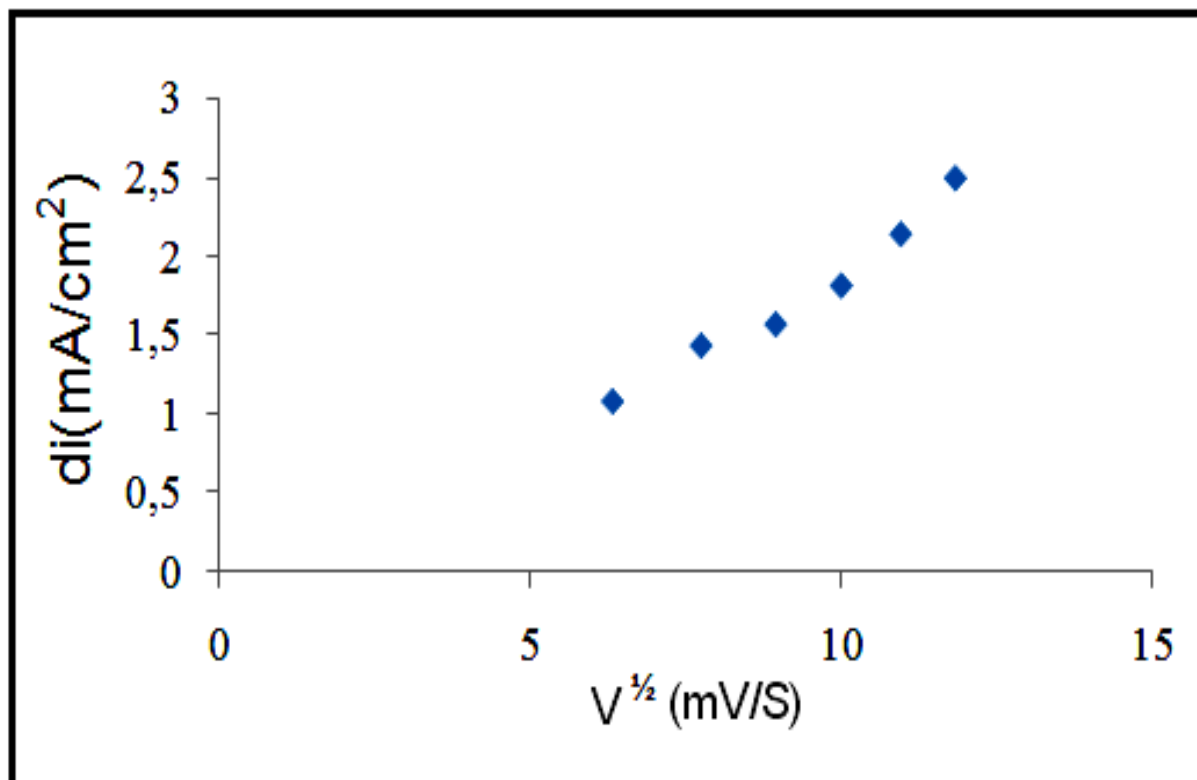


Figure 23 : Influence de la racine de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydation du phénol obtenus par VC à la surface de CPE-Ar.

II.2.1.2.3. Courbe d'étalonnage

La variation de l'intensité du pic anodique en fonction de la concentration du phénol a été suivie par voltamétrie cyclique (Fig. 24) et par voltamétrie à onde carrée (Fig. 25) dans les conditions optimales décrites ci-dessus. Nous avons établi la courbe de calibration par addition progressive du phénol dans la solution électrolytique. Cette courbe est présentée sur la figure 26. Les courants du pic d'oxydation augmentent linéairement avec la concentration du phénol. Cette linéarité est exprimée par la relation suivante:

$$d_i = 0,092 [\text{phénol}] + 0,635 \quad R^2 = 0,954$$

Calcul de la limite de détection (DL) et la quantification limite (QL) :

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

i_j : est la valeur expérimentale du courant calculé à la manipulation j .

I_j : est la valeur correspondante recalculée à la même concentration en utilisant l'équation de calibration.

$n = 7$: nombre d'expériences.

| C (mM) | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 16 |
|----------------------------------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|
| $i_j(\text{mA/cm}^2)$ | 0,7346 | 0,9481 | 1,23 | 1,435 | 1,674 | 1,819 | 1,965 |
| $I_j(\text{mA/cm}^2)$ | 0,819 | 1,003 | 1,187 | 1,371 | 1,555 | 1,739 | 2,107 |
| $(i_j - I_j)^2 (\times 10^{-3})$ | 7,1233 | 3,014 | 1,849 | 4,096 | 14,161 | 6,41 | 20,164 |

$$SD = (1/5) \times (56,8173 \cdot 10^{-3}) = 11,36346 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$$

$$\text{Pente} = (1,435 - 1,23) / (8 - 6) = 0,1025 \times 10^3 = 102,5 \text{ A/mol}$$

$$DL = (3 \times S.D) / \text{pente} = (3 \times 11,36346 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}) / 102,5 = 3,325 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$QL = (10 \times S.D) / \text{pente} = (10 \times 11,36346 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}) / 102,5 = 1,108 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

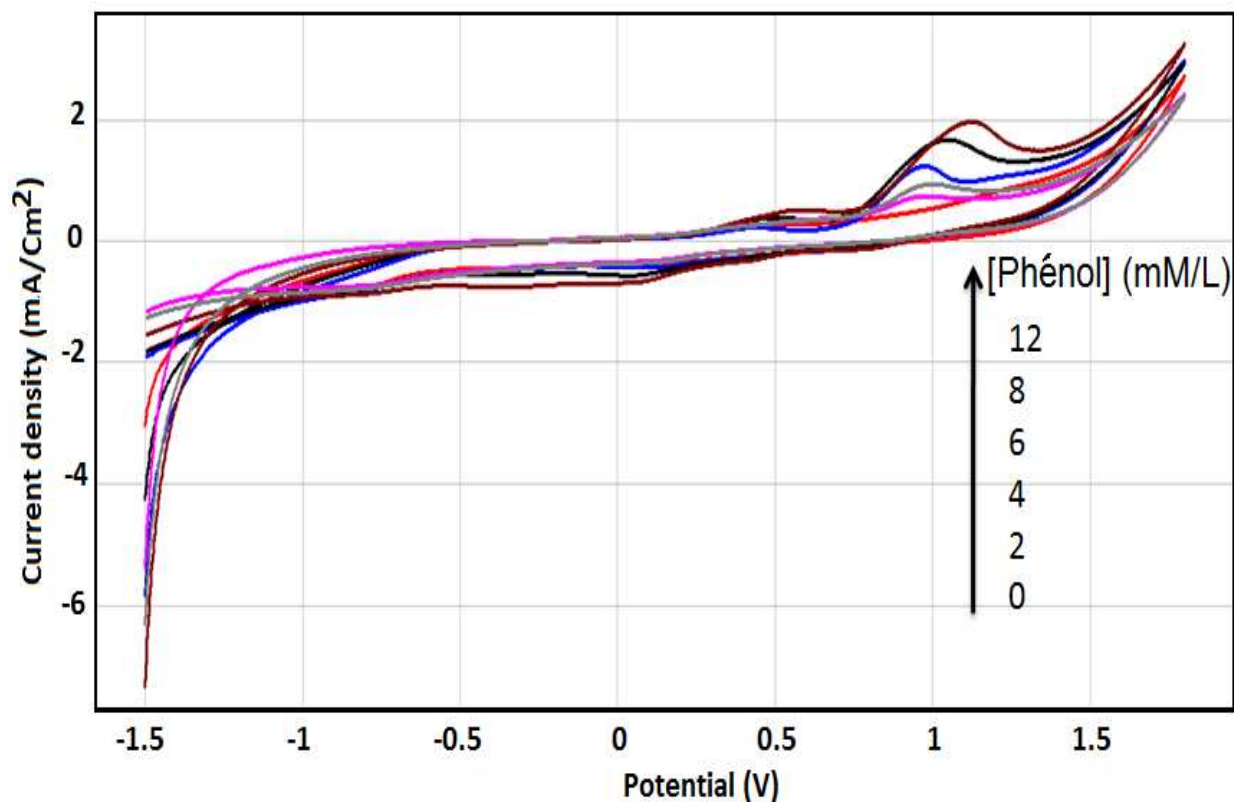


Figure 24 : Voltammogrammes cycliques de différentes concentrations de phénol (de 2 mM à 12 mM) dans 0,05 M de Na₂SO₄ (pH = 5) sur CPE-Ar, $V = 100 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$.

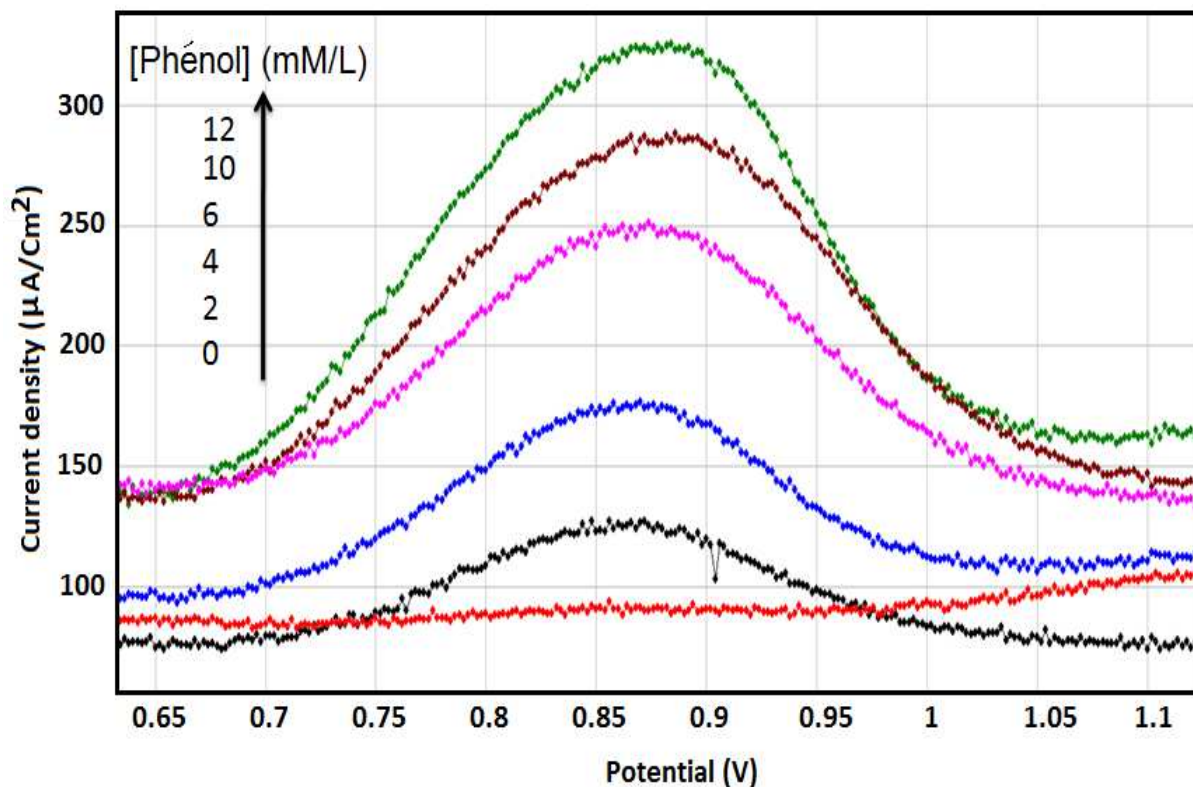


Figure 25 : Voltammogrammes à onde carrée de différentes concentrations de phénol (de 2 mM à 12 mM) dans 0,05 M de Na₂SO₄ pH = 5 sur CPE-Ar, $V = 100 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$.

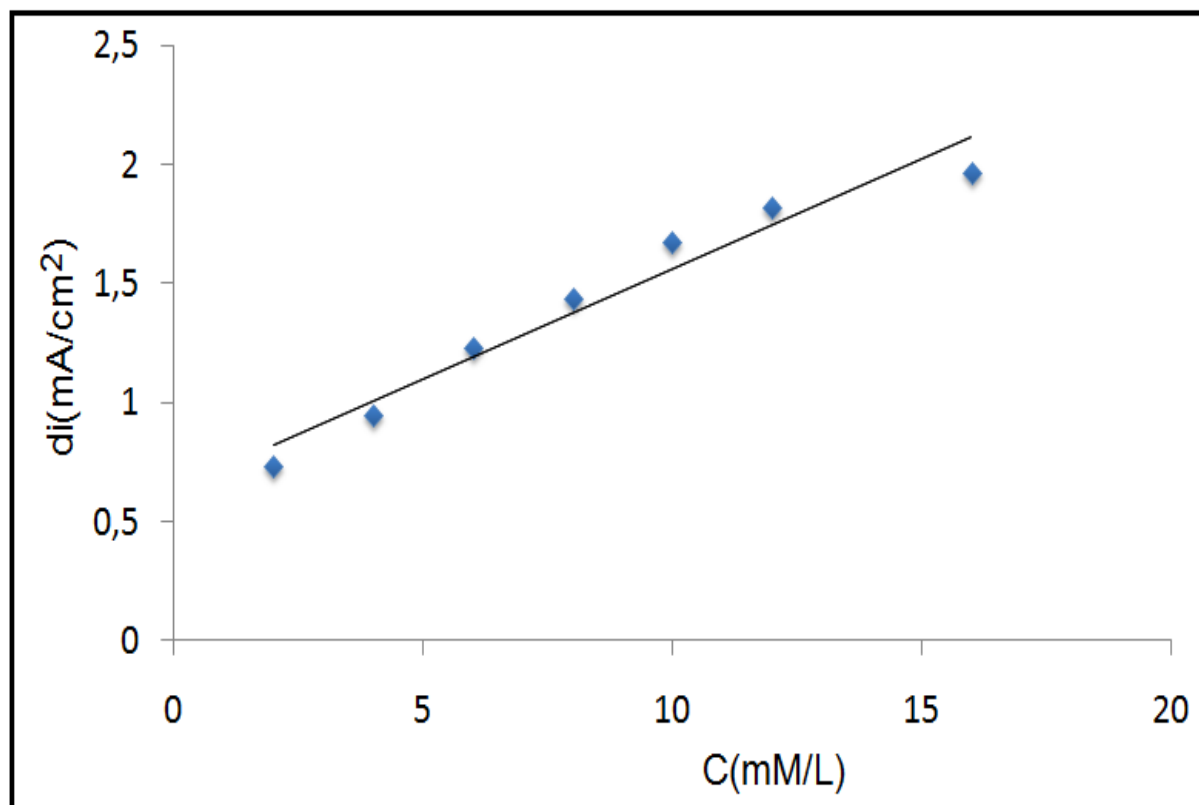


Figure 26 : Influence de la concentration du phénol sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par VC à la surface de CPE-Ar.

II.2.1.2.4. Influences de pH

La figure 27 illustre l'effet du pH de la solution électrolytique Na_2SO_4 ($0,05 \text{ mol l}^{-1}$) contenant phénol ($16 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) sur la hauteur du pic d'oxydation. Nous constatons que le pic atteint sa valeur maximale pour un pH acide, ce qui laisse suggérer que l'argile atteint son pouvoir maximum d'adsorption du phénol en présence des ions (H^+).

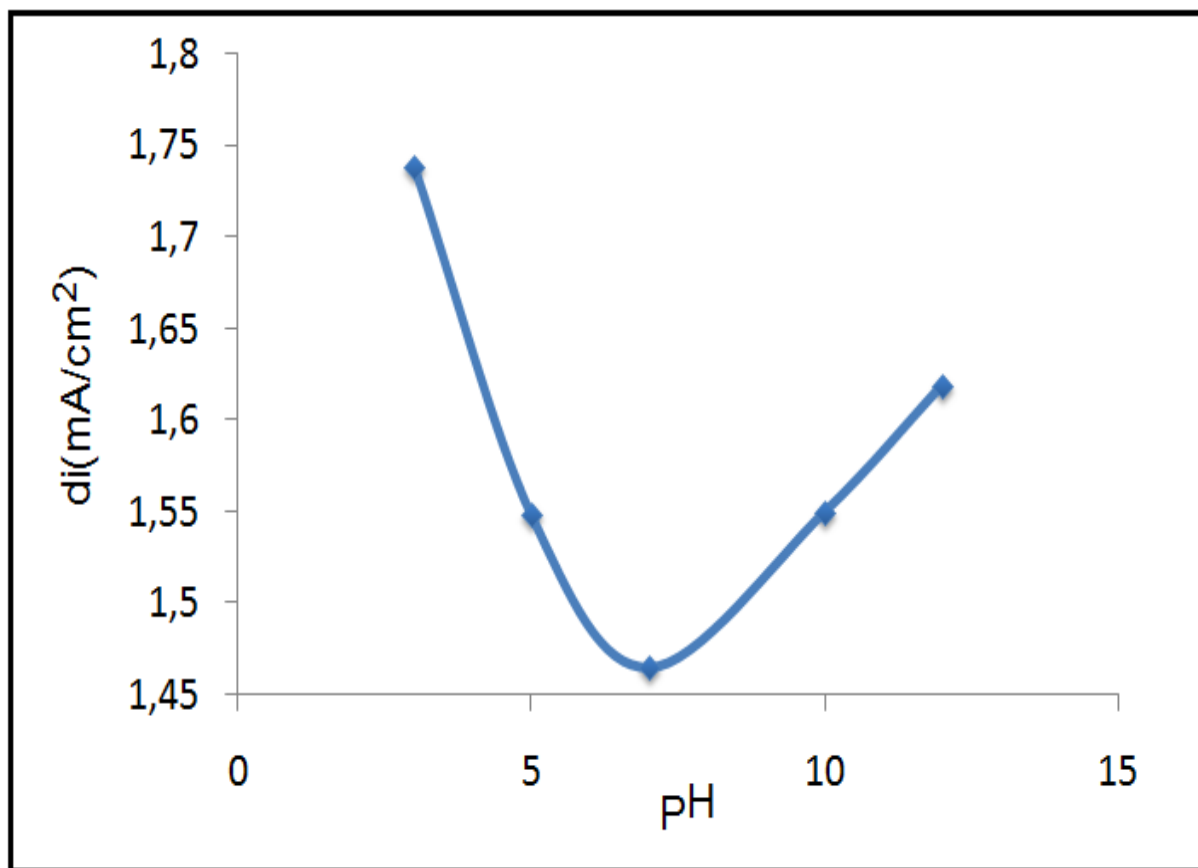


Figure 27 : Influence du pH sur l'intensité des pics d'oxydation du phénol obtenus par VC sur CPE-Ar.

II.2.2. Détection du p-aminophénol

II.2.2.1. Pic d'oxydoréduction du p-aminophénol

Le comportement électrochimique préliminaire, du p-aminophénol sur la CPE-Ar a été étudié par la voltamétrie cyclique dans une solution tampon à pH=7 et avec une vitesse de balayage égale à 100 mV.S⁻¹.

La figure 28 montre le voltamogramme cyclique en absence et en présence de 0,45 mmol/l du p-aminophénol, qui présentait deux pics redox, un pic anodique, dans le sens du balayage anodique, vers environ 19.80 mV et un pic cathodique aux environs de -283 mV. Nous constatons que la CPE-Ar présente un comportement réversible, vis-à-vis, du p-aminophénol.

En raison de l'interaction électrostatique entre la charge positive du p-aminophénol et la CPE -Ar, le courant de crête augmente ce qui se traduit par une bonne sensibilité de l'électrode.

Le schéma ci-dessous montre que le p-aminophénol subit l'oxydation avec la perte d'un électron et le transfert d'hydrogène et il subit également la réduction avec l'addition de d'un électron et d'un hydrogène au produit oxydé du p-aminophénol [3].

La sensibilité du courant peut être due à la répulsion électrostatique entre la fraction quinone du p-aminophénol et la charge positive de l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile.

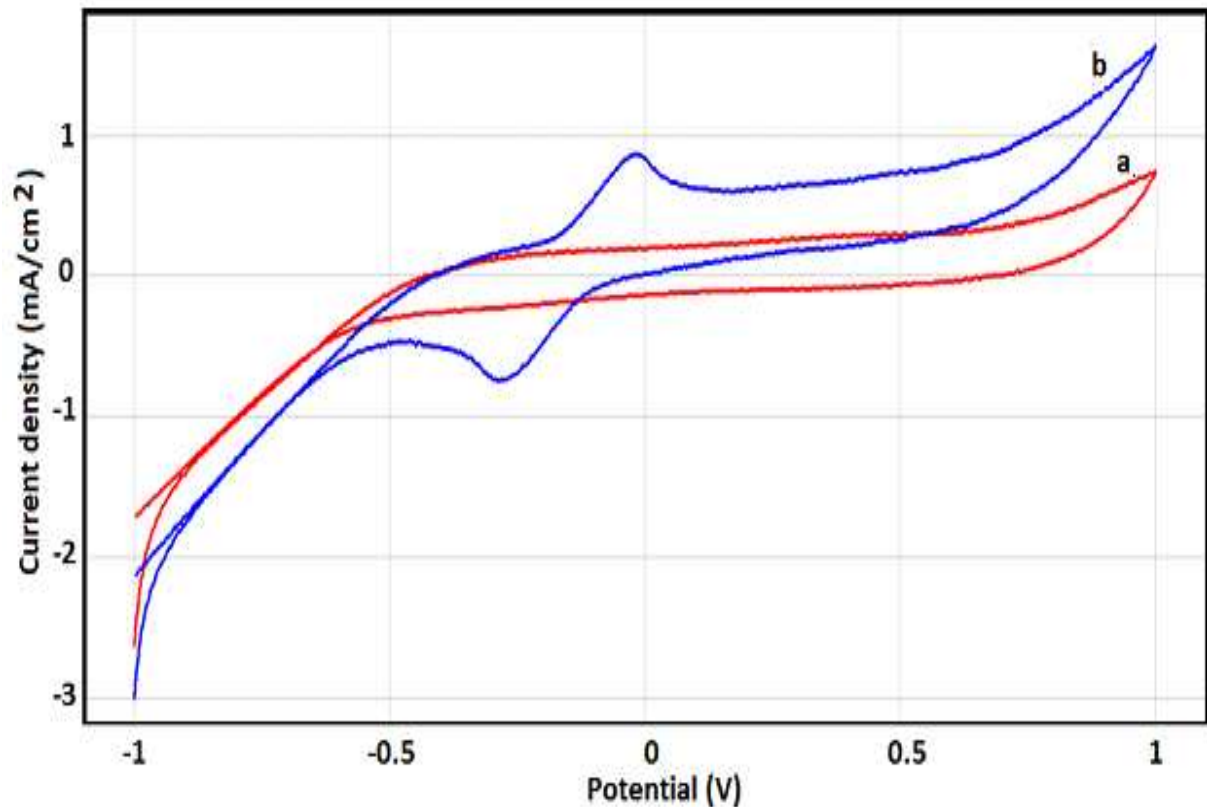


Figure 28 : Voltammogrammes cycliques obtenus par CPE-Ar en absence (a) et en présence (b) de 0,45 mM de p-AP dans 0,1M de Na_2SO_4 , $V = 100 \text{ mV/S}$.

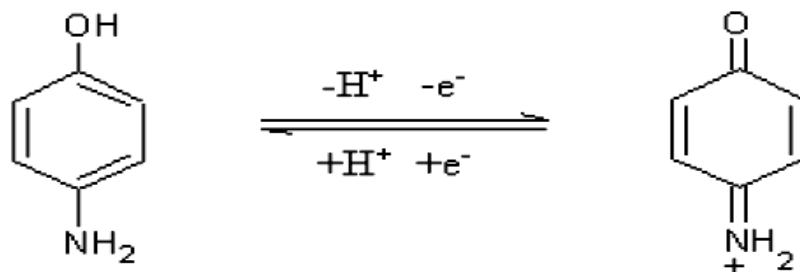


Figure 29: Mécanisme de la réaction d'oxydoréduction électrochimique de p-AP.

II.2.2.2. Optimisation des conditions expérimentales

II.2.2.2.1. Influence du temps d'accumulation

L'étape de l'accumulation du p-aminophénol est déterminante pour la cinétique d'oxydoréduction du p-aminophénol à la surface de CPE-Ar.

En effet, la variation du temps d'accumulation a été examinée pour la solution contenant 0,9 mmol/l dans l'intervalle du temps compris entre 0 et 45 min.

La figure 30 montre l'influence du temps d'accumulation sur la densité de courant du pic d'oxydation du p-aminophénol. Nous constatons que la sensibilité de l'électrode d'argile augmente avec le temps de contact, avec la solution contenant du p-aminophénol. Le temps adopté pour la suite des expériences sera donc 13 minutes.

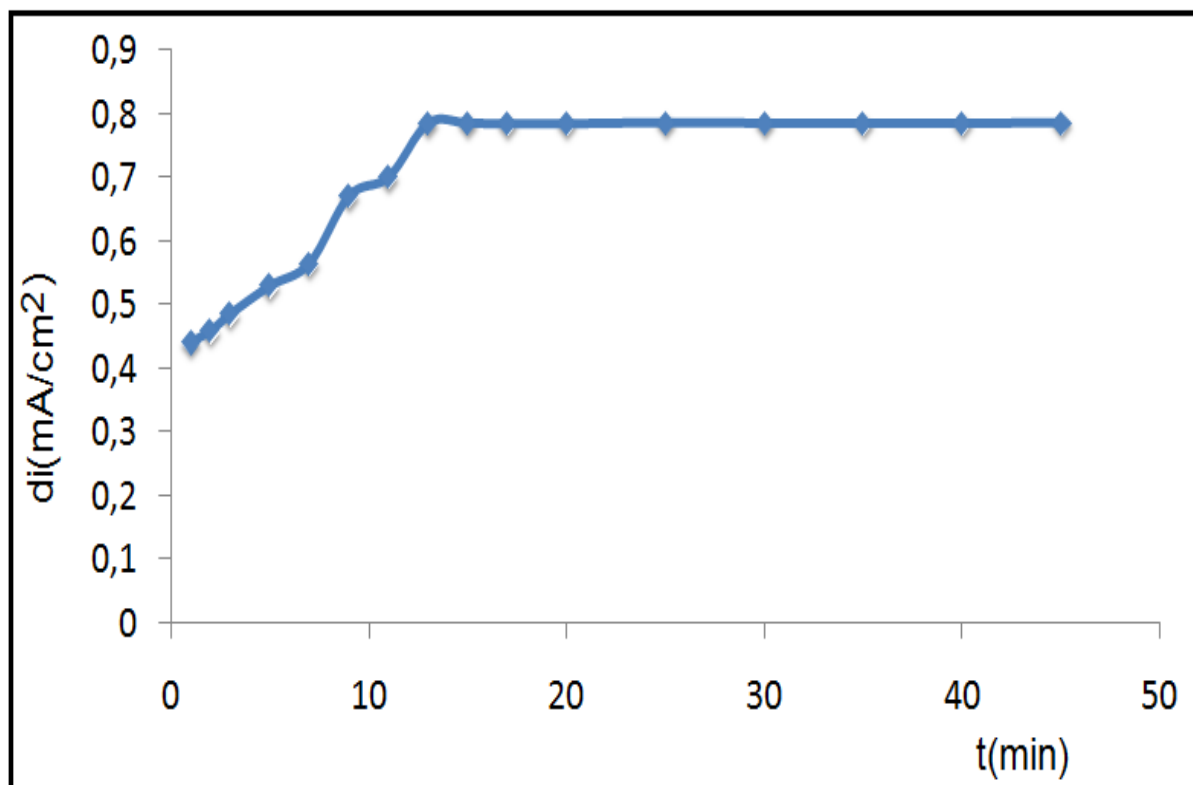


Figure 30 : Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du p-AP ($0,9 \text{ mmol.l}^{-1}$) dans $0,1\text{M}$ de Na_2SO_4 pour CPE-Ar.

II.2.2.2.2. Effet de la vitesse de balayage

Sur la figure 31, nous présentons les voltammogrammes cycliques, enregistrés pour l'électrode de carbone graphite modifiée par l'argile, à différentes vitesses de balayage, en milieu électrolytique contenant le p-aminophénol.

La figure 32 montre que les intensités des pics, anodiques et cathodiques, varient linéairement avec la vitesse de balayage, dans la gamme comprise entre 40 et 140 mV/S. Les pics anodiques se déplacent vers les potentiels positifs, au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente, alors que, les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels négatifs à hautes vitesses de balayage.

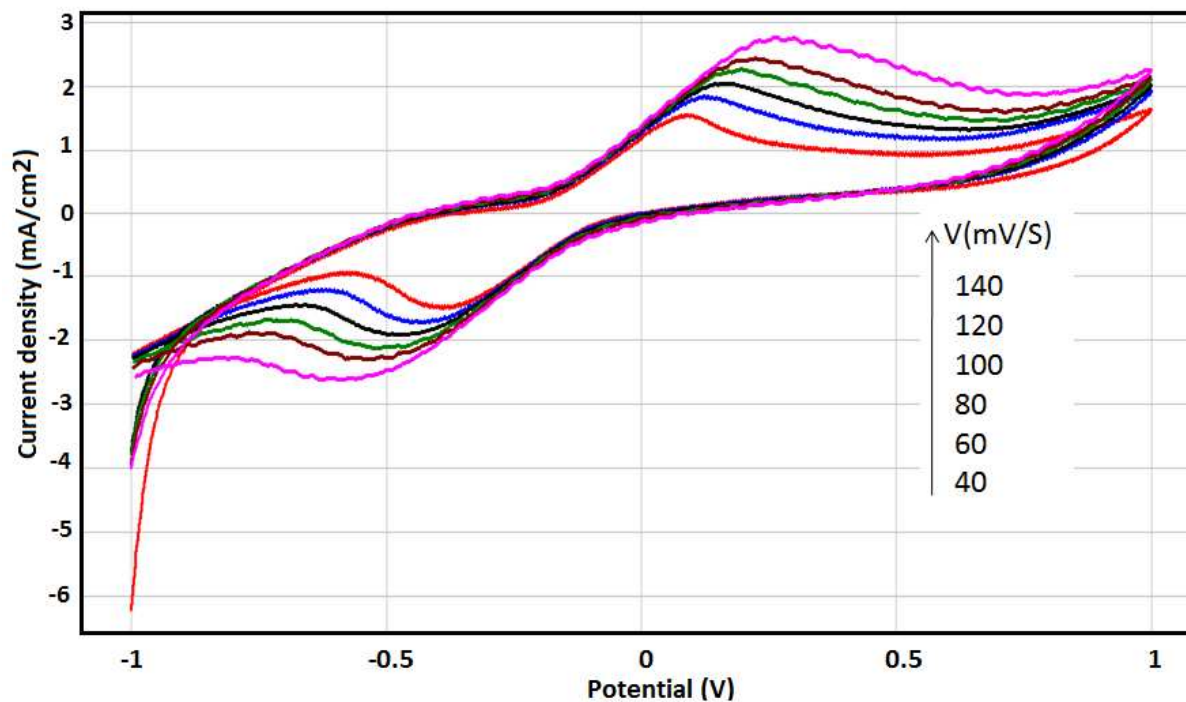


Figure 31 : Voltammogrammes enregistrés par CPE-Ar avec 1,83 mM de p-AP dans 0.1M de Na_2SO_4 à différentes vitesses de balayage de 40 à 140 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

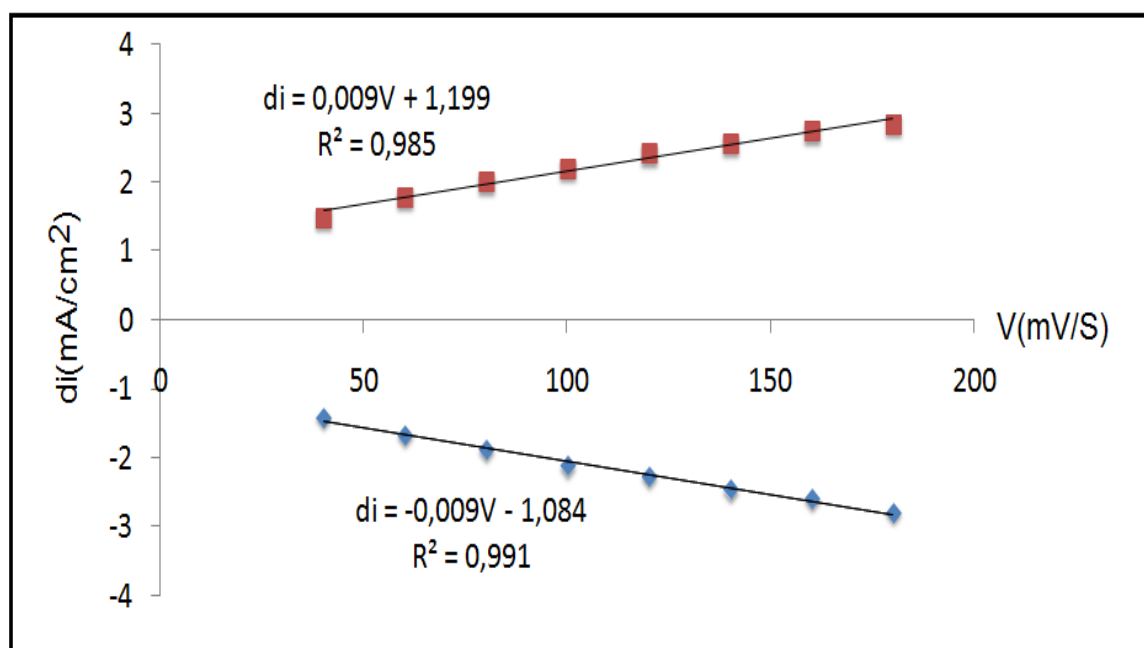


Figure 32 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du p-AP obtenus par VC à la surface de CPE-Ar.

II.2.2.2.3. Courbe d'étalonnage

La figure 33 montre l'effet de la variation de la quantité de p-aminophénol sur les voltamogrammes cycliques enregistrés, pour l'électrode de carbone modifiée par l'argile, en milieu électrolytique Na_2SO_4 (0.1M), la vitesse de balayage est fixée à 100 mV/s.

Nous constatons que la hauteur des pics augmente avec la concentration du p-aminophénol.

Les pics anodiques se déplacent vers les potentiels positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage et les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels négatifs, au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente.

La figure 34 représente l'évolution de la densité de courant d'oxydoréduction du p-aminophénol en fonction de la concentration.

La limite de détection est de $1,79 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ et $3,64 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ pour le pic d'oxydation et le pic de réduction respectivement. La quantification limite est de $5,98 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ et $1,21 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ respectivement pour le pic anodique et le pic cathodique.

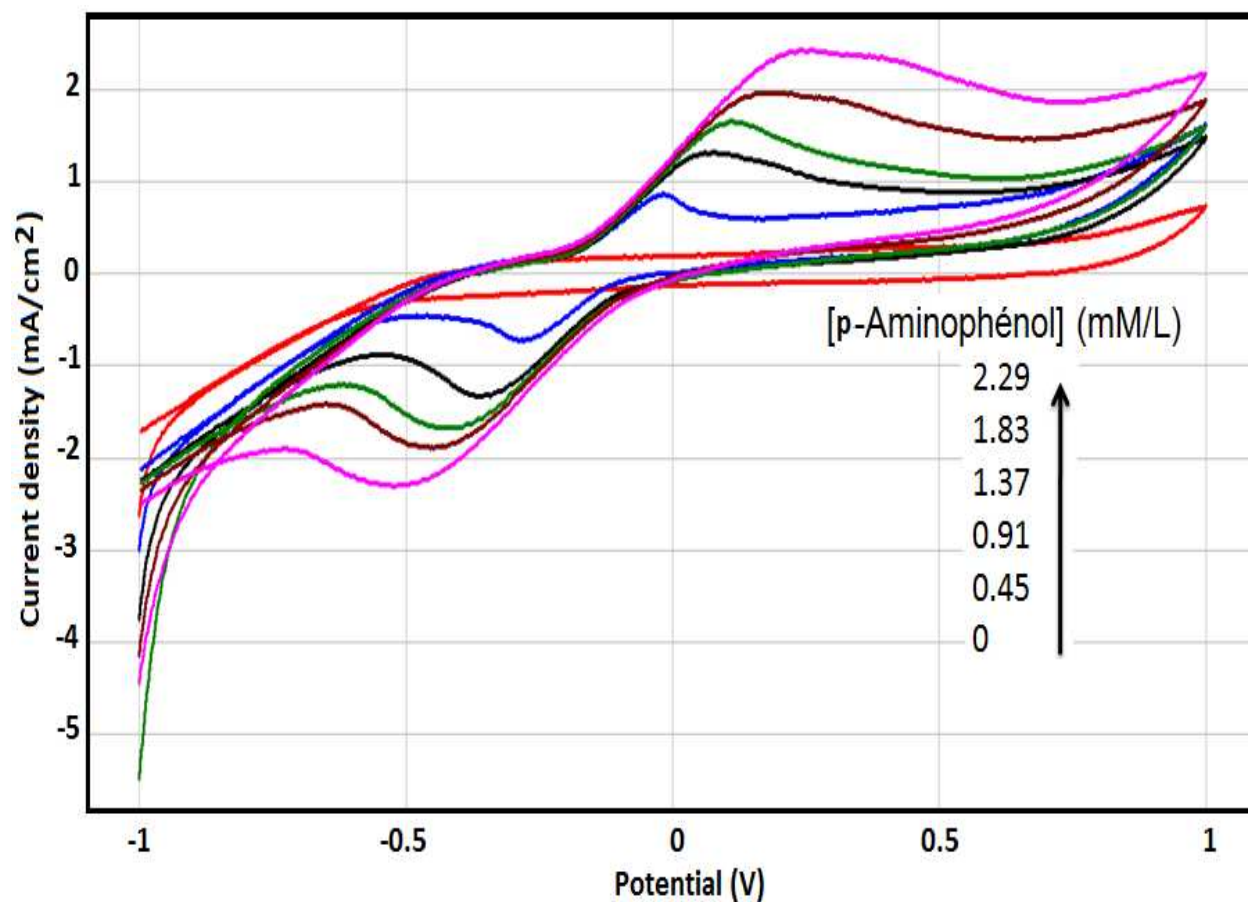


Figure 33 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de p-AP dans 0,1 M de Na_2SO_4 sur CPE-Ar, $V = 100 \text{ mV S}^{-1}$.

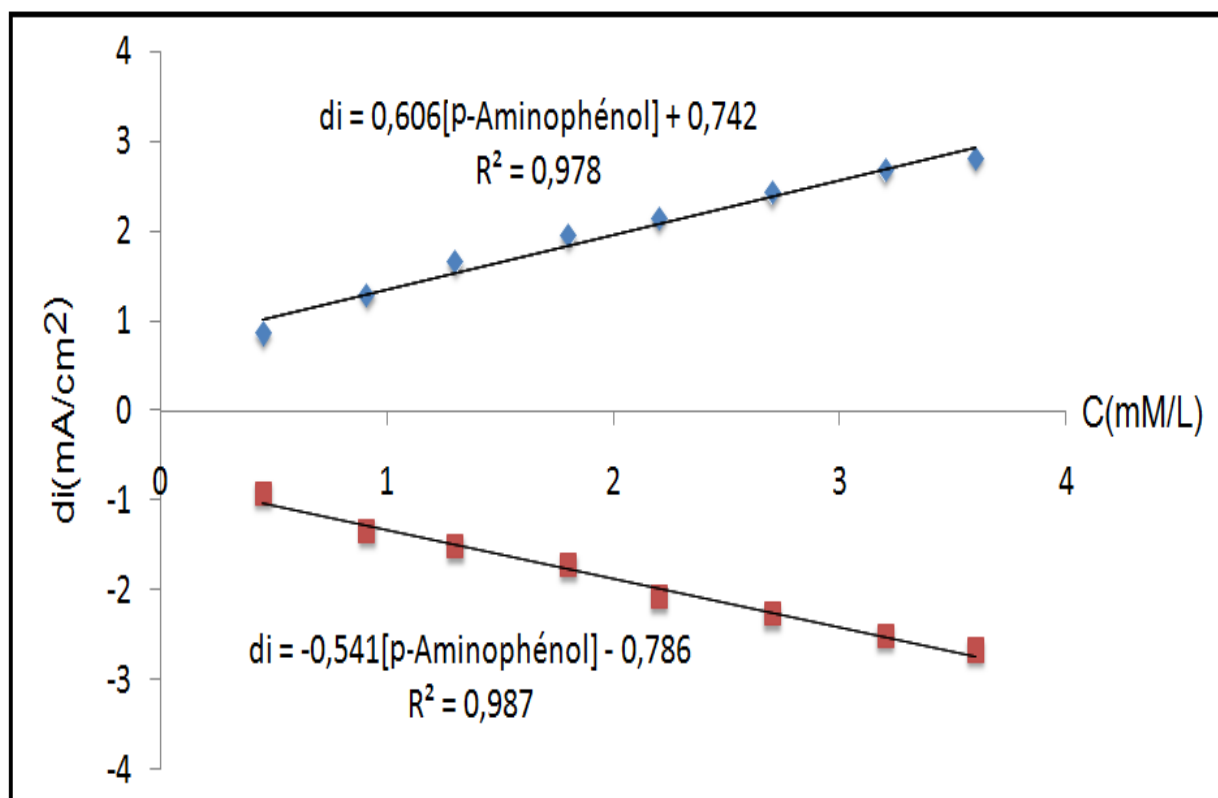


Figure 34 : Influence de la concentration du p-AP sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenu par VC sur CPE-Ar.

II.2.2.2.4. Influence de pH

La Figure 35 montre l'évolution de la densité du courant des pics anodiques et cathodiques, en fonction du pH de la solution, il a pu être confirmé que, à pH=12 l'électrode possède une bonne sensibilité.

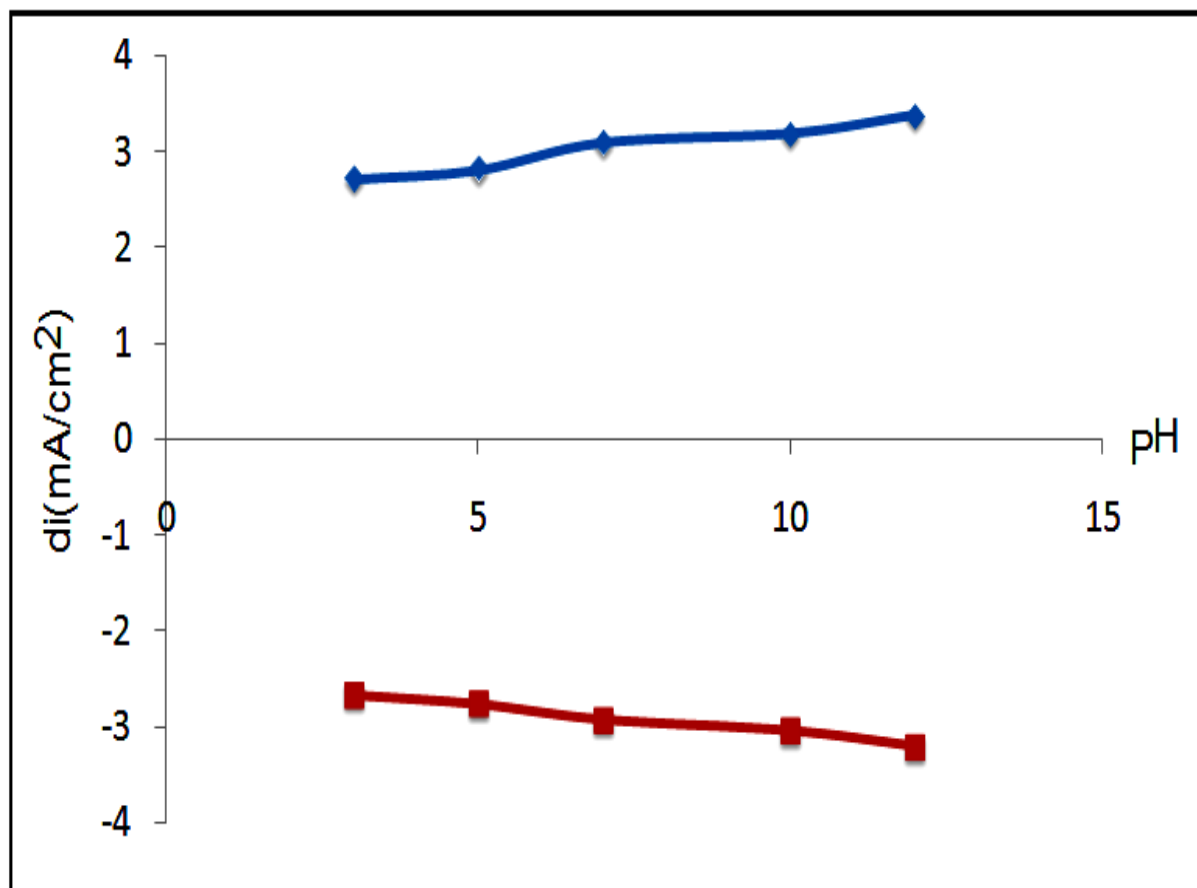


Figure 35 : Effet du PH sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du p-AP obtenus par VC sur CPE-Ar.

II.2.3. Détection du p-nitroaniline et d'acide 3-nitrophthalique

II.2.3.1. Voltamétrie cyclique du p-nitroaniline sur CPE-Ar

La figure 36 représente le voltamogramme cyclique obtenu en présence de 0,36mM de p-nitroaniline sur CPE-Ar, avec une vitesse de balayage égale 100mVs^{-1} dans la plage potentiel comprise entre -1V à 1V, dans la solution de 0,1M de Na_2SO_4 (pH=5). Le voltamogramme enregistré ne montre aucun pic bien défini, ce qui laisse suggérer que l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile, ne présente aucune activité envers le p-nitroaniline.

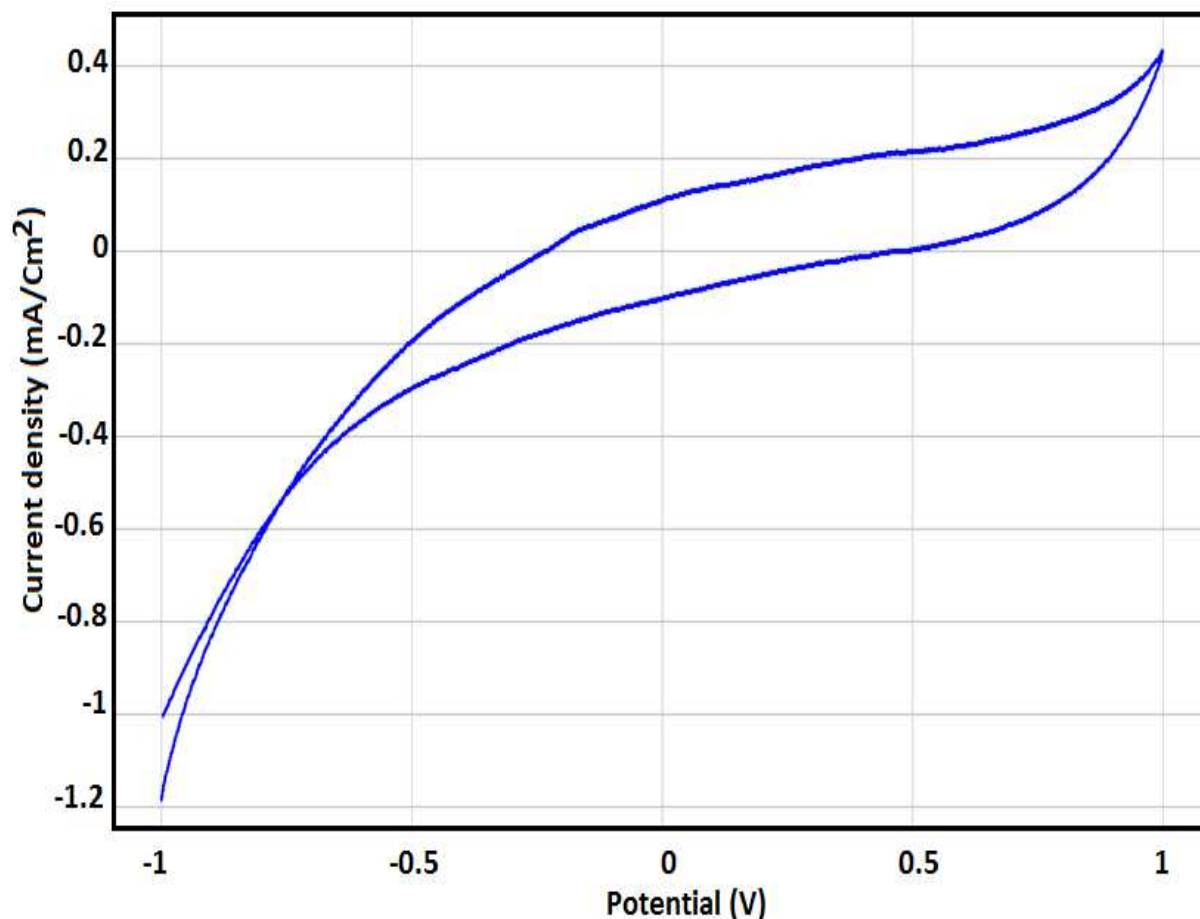


Figure 36 : Voltamogramme cyclique obtenu par CPE-Ar en présence de 0,36 mM de p-NA dans 0,1M de Na_2SO_4 (pH=5) avec une vitesse de balayage de 100 mV/S.

II.2.3.2. Comportement électrochimique de l'acide 3-nitroptalique

La figure 37 représente les voltamogrammes cycliques obtenus, respectivement sur l'électrode de carbone graphite modifiée par l'argile, en milieu électrolytique 0,1M de Na_2SO_4 (pH=5), contenant (a) ou pas (b) 0,71mM d'acide 3-nitroptalique. La vitesse de balayage est égale 100mVs^{-1} et la plage de potentiels est comprise entre -1,6V à 1V.

D'après la figure, il semble qu'aucun pic n'est pas apparu sur le voltamogramme (b), ce qui signifie que l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par l'argile n'est pas sensible à la détection d'acide 3-nitroptalique.

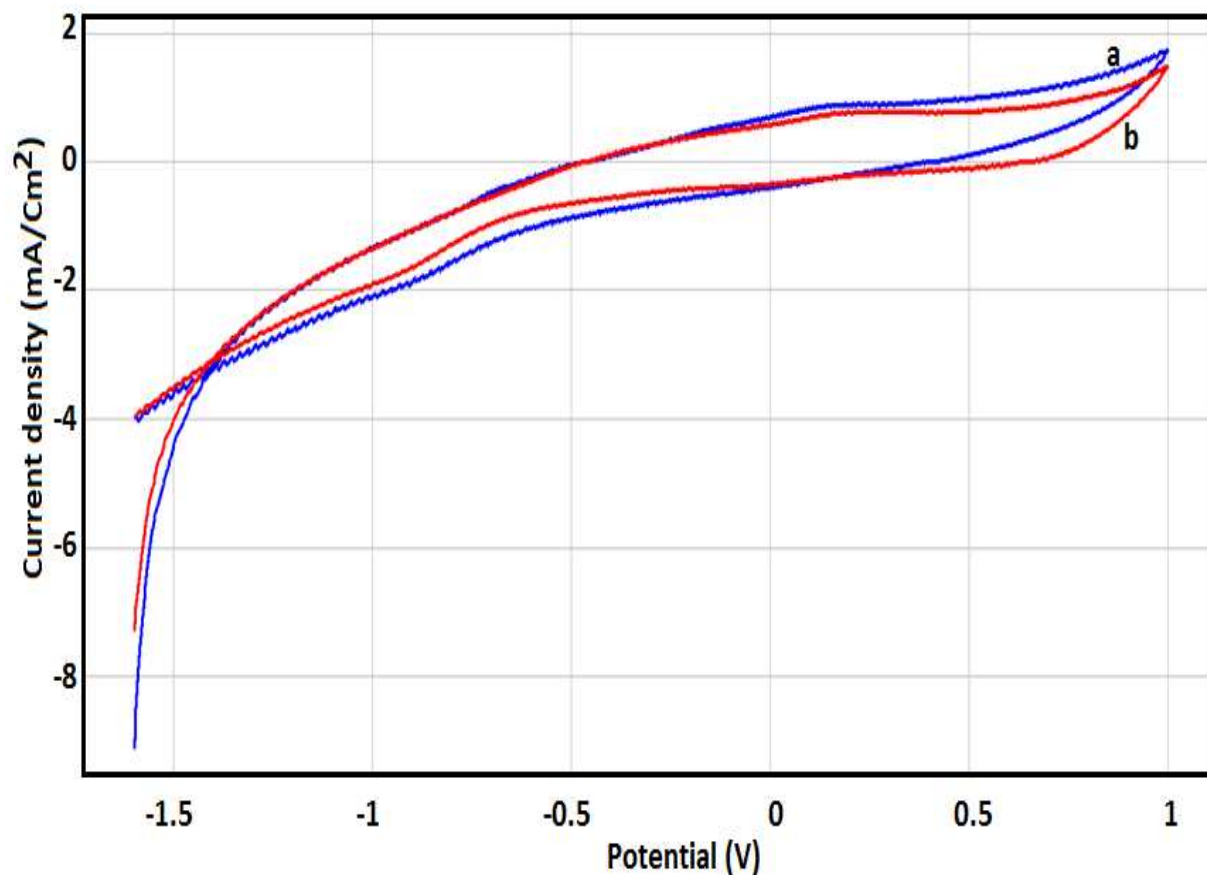


Figure 37 : Voltamogrammes cycliques obtenus pour CPE-Ar et CPE-Ar/0,71mM de A3N dans 0,1M de Na₂SO₄ (pH=5) avec une vitesse de balayage de 100 mV/S.

II.3. Analyse électrochimique de quelques médicaments

II.3.1. Détection du paracétamol

II.3.1.1. Caractérisation voltampérométrique préliminaire

La caractérisation du paracétamol à la surface de l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile, a été effectuée à l'aide de la voltamétrie cyclique.

La figure 38 montre les voltamogrammes enregistrés sur CPE-Ag, dans une solution électrolytique 0.1M Na₂SO₄, en présence et en absence de 2,64mM du paracétamol, dans un intervalle de potentiel compris entre -0.7 et 1 V. On constate la présence d'un pic anodique ($i_p=0,523 \text{ mA/cm}^2$) vers environ 0,5V, et un pic cathodique ($i_p=-0.235 \text{ mA/cm}^2$) à 0,15V. Les résultats obtenus ont été encourageants [4,5].

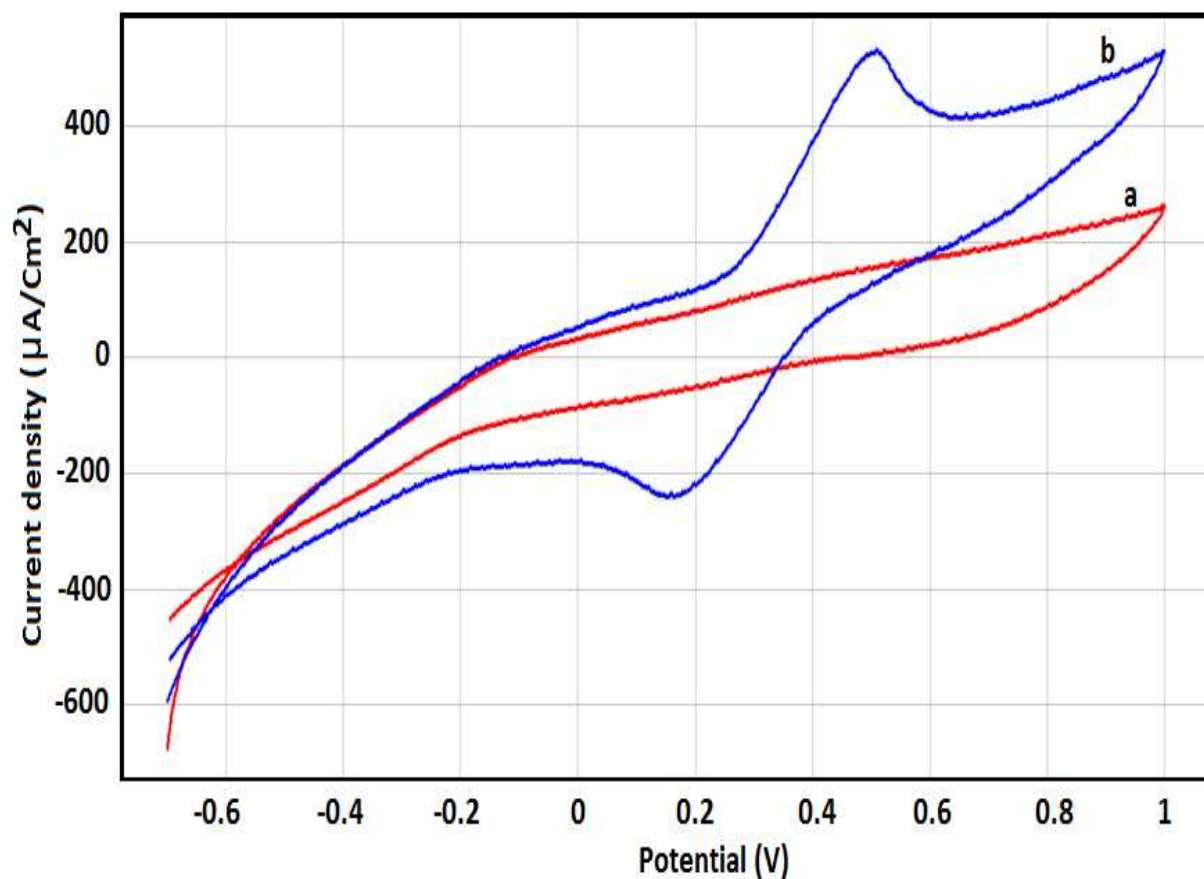


Figure 38 : Voltampérogrammes enregistrés dans une solution 0.1 mol l^{-1} de Na_2SO_4 pour CPE- Ar (a), et CPE-Ar/Paracétamol (b), $t_p=3 \text{ min}$, $V=100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Le mécanisme proposé pour l'oxydoréduction du paracétamol, est représenté dans la figure suivante :

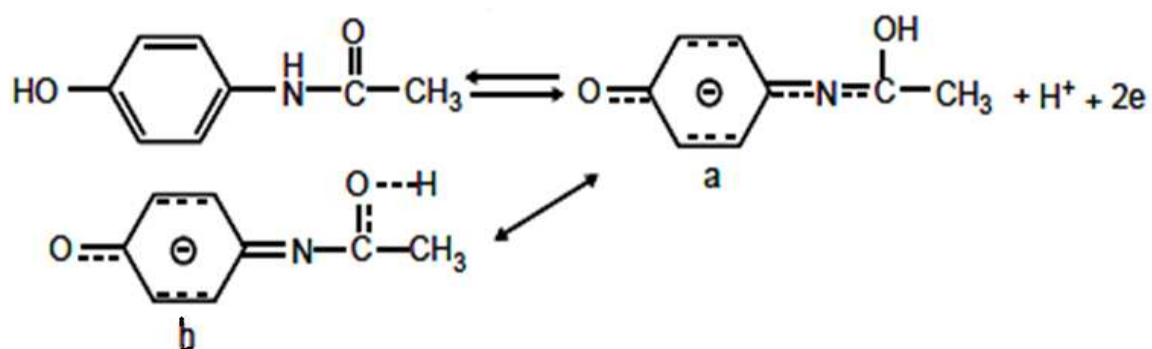


Figure 39 : Mécanisme d'oxydo-réduction du paracétamol.

II.3.1.2. Influence du temps d'accumulation

L'influence du temps de préconcentration a été examinée dans une solution de paracétamol ($3,96 \text{ mmol l}^{-1}$) par voltamétrie cyclique (Figure 40). Les densités de courant du pic d'oxydation du paracétamol, subissent une chute remarquable pendant les trois premières minutes, puis se stabilisent, probablement, en raison de la saturation de l'électrode.

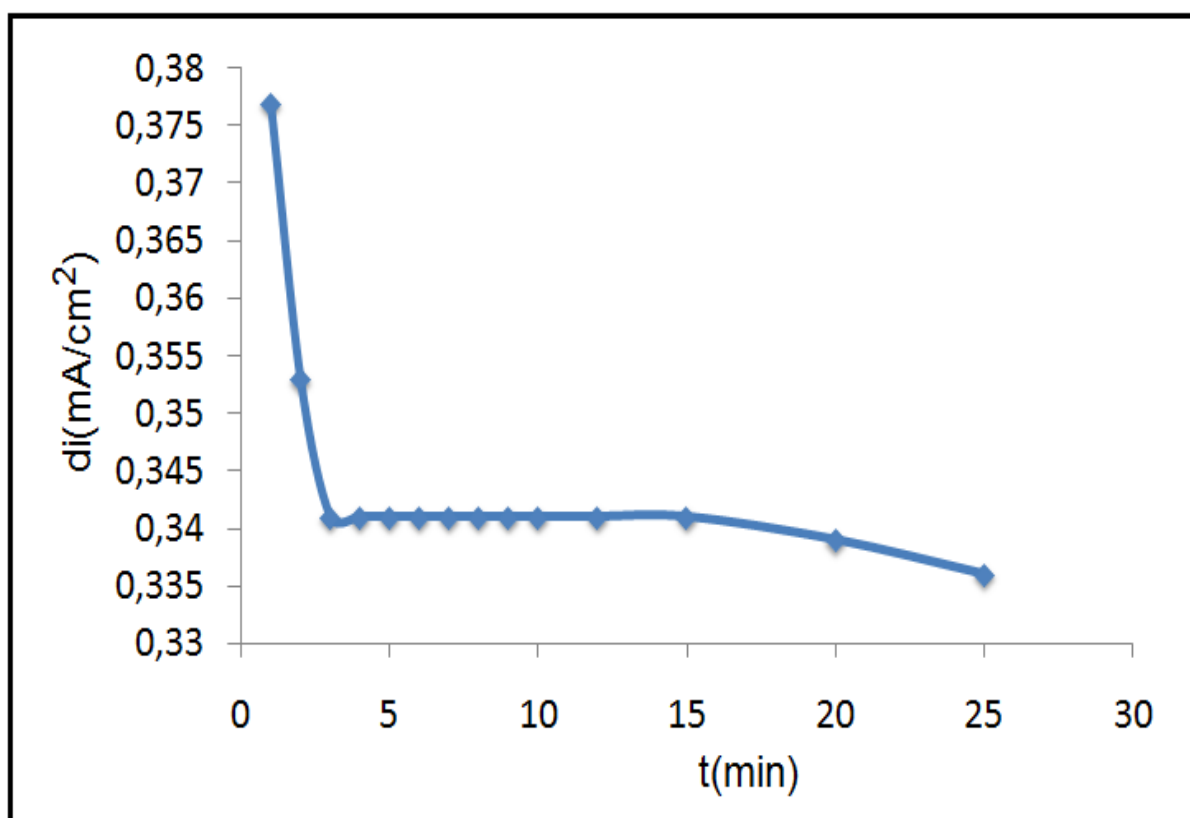


Figure 40 : Influence de temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du paracétamol ($3,39 \text{ mmol l}^{-1}$) dans Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$), pour CPE-Ar.

II.3.1.3. Effet de la vitesse de balayage

Pour étudier les dépendances du processus d'électro oxydation du paracétamol avec la vitesse de balayage, les voltamogrammes cycliques sont enregistrés pour une gamme de vitesses comprise entre 60 et 160 mV/s. Les cycles voltamétriques d'électro oxydation du paracétamol sont présentés à la figure 41. La figure 41 montre que le pic d'oxydation se déplace vers des valeurs plus anodiques et le pic de réduction prend des valeurs de plus en plus cathodiques. Les hautes valeurs de vitesse de balayage, entraînent la libération des sites actifs de l'électrode, ce qui facilite l'adsorption de la molécule de paracétamol et par la suite son oxydo-réduction.

La figure 42 montre la relation linéaire entre le courant de crête des pics oxydo-réduction du paracétamol et la vitesse de balayage.

Les équations de régression linéaire:

$$I_{pa} = 0.004V + 0,514 \quad R^2 = 0,989$$

$$I_{pc} = -0.002V - 0,217 \quad R^2 = 0,987$$

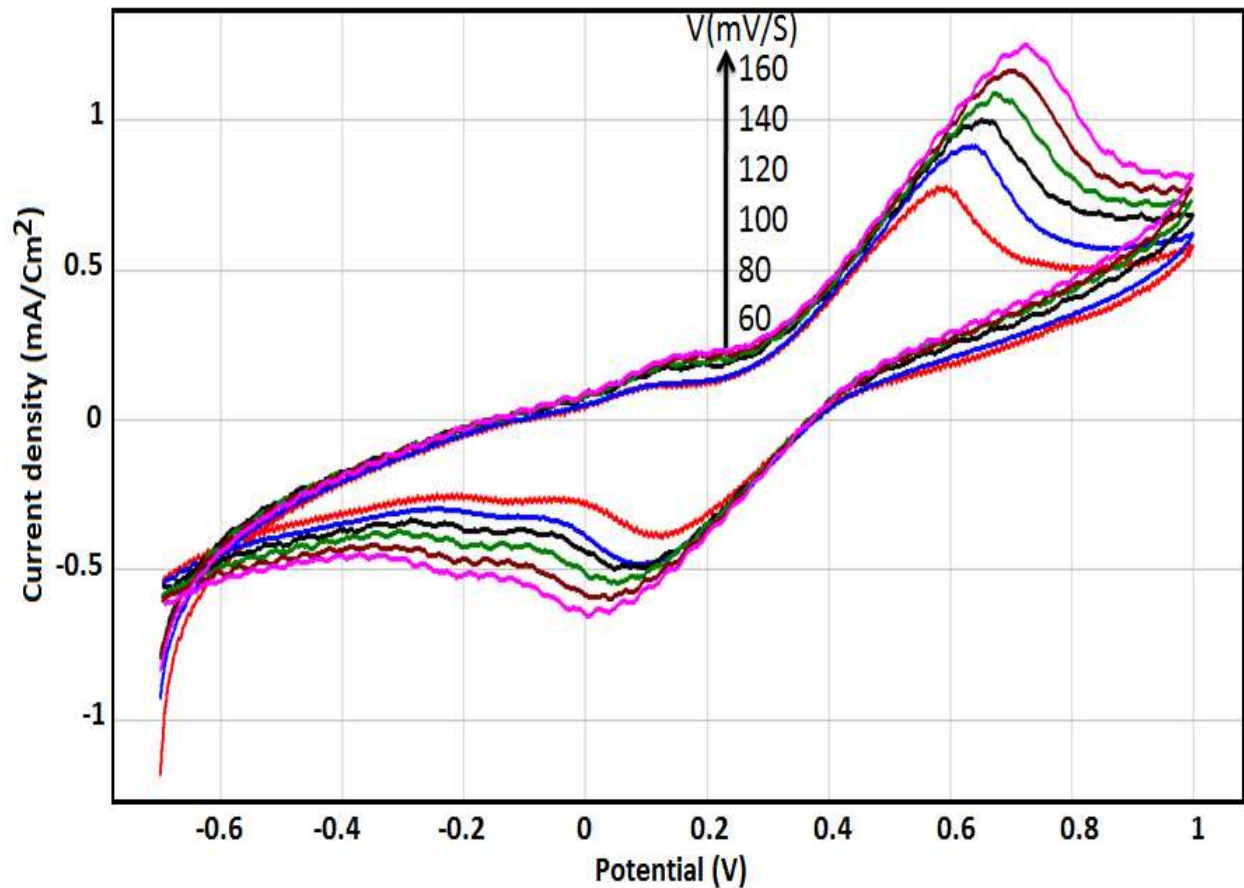


Figure 41 : Voltammogrammes enregistrés pour CPE-Ar en présence du paracétamol (5,28mM) à différentes vitesses de balayage.

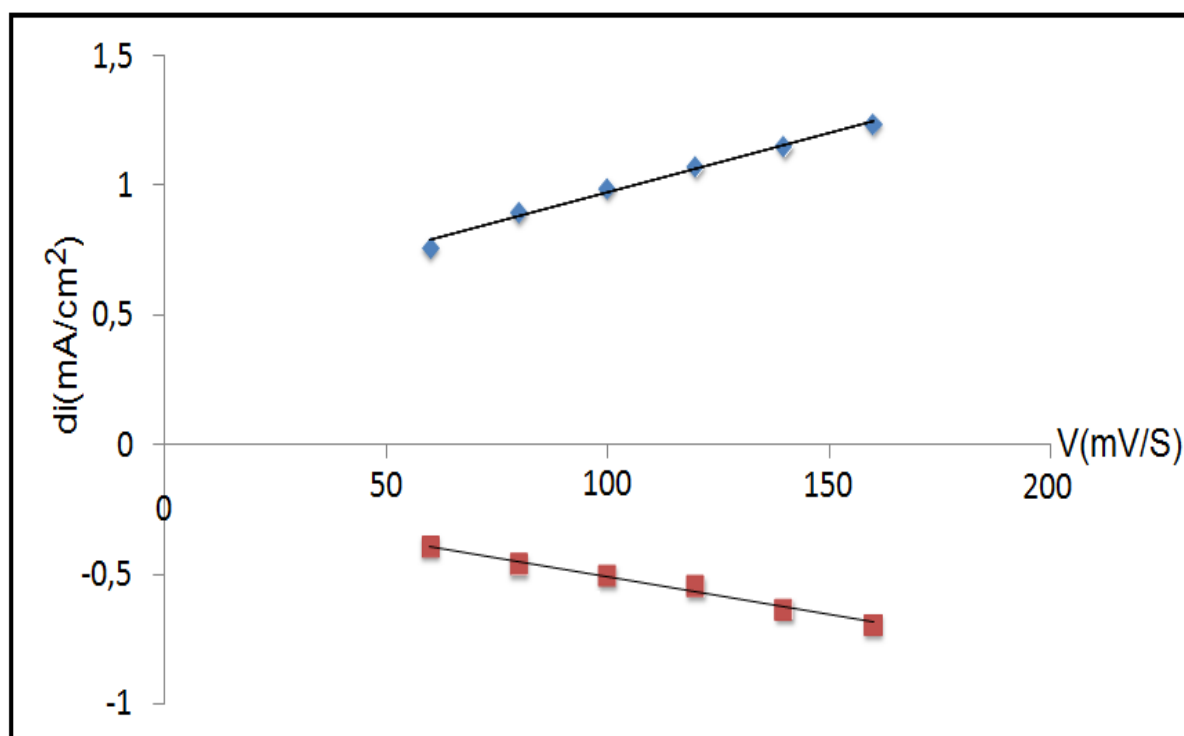


Figure 42 : Effet de la vitesse de balayage sur la densité du courant des pics redox obtenus par VC en présence de 5,28mM de paracétamol sur CPE-Ar.

II.3.1.4. Courbe d'étalonnage

Les figures 43,44 présentent des courbes typiques, respectivement de la voltamétrie cyclique et de la voltamétrie à onde carrée, enregistrés à la surface de l'électrode étudiée, après 3 min d'accumulation dans des solutions de paracétamol à différentes concentrations allant de 1.32 jusqu'au 6.6 mM. Les densités de courant des pics d'oxydation et de réduction augmentent avec la concentration du paracétamol, alors que l'écart entre les deux pics redox évolue. La courbe de calibration représentée par la figure 45, est déduite à partir des voltamogrammes cycliques (Fig. 43). Nous constatons que les densités de courant des pics d'oxydation et de réduction varient linéairement avec la concentration du paracétamol.

Les équations des régressions linéaires correspondant, respectivement au pic d'oxydation et de réduction sont comme suit :

$$I_{pa} = 0,144 [\text{paracétamol}] + 0,112 \quad R^2 = 0,981$$

$$I_{pc} = -0,078 [\text{paracétamol}] - 0,013 \quad R^2 = 0,989$$

La limite de détection est de $8,24 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ et $8,11 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ pour le pic d'oxydation et le pic de réduction respectivement. La quantification limite est de $2,74 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ et $2,70 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ respectivement pour le pic d'oxydation et le pic de réduction.

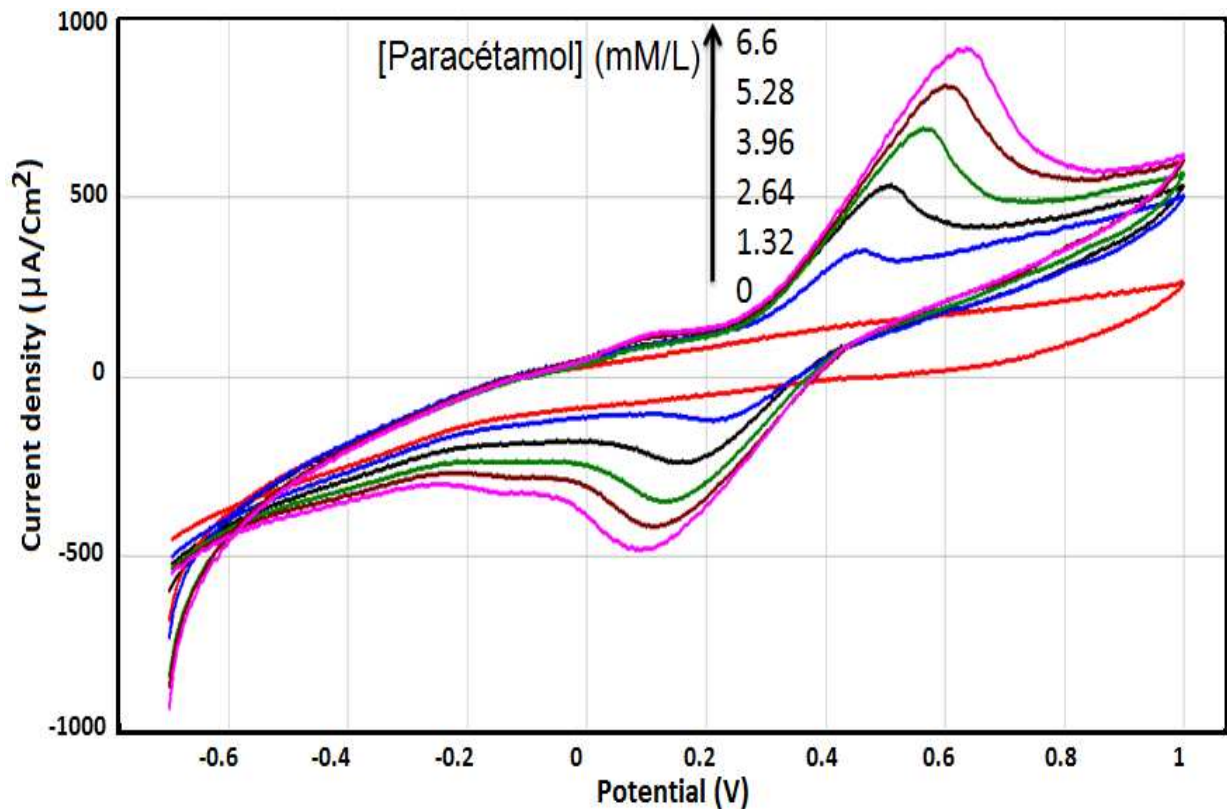


Figure 43 : Courbes voltampérométriques cycliques dans Na_2SO_4 (0.1M), du paracétamol (à différentes concentrations) adsorbé à la surface de CPE-Ar. $t_p=3$ min, $V=100\text{mV/s}$.

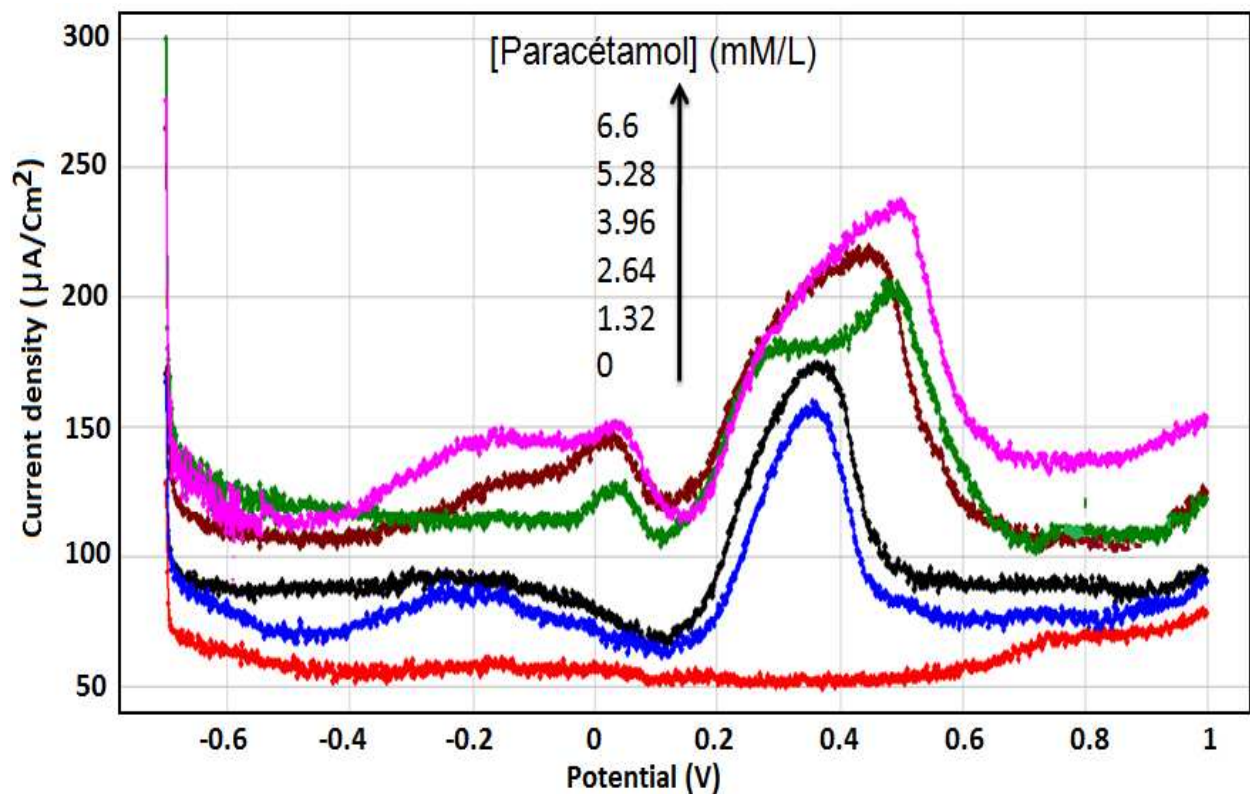


Figure 44 : Courbes voltampérométriques à onde carrée dans Na_2SO_4 (0.1M), du paracétamol (à différentes concentrations) adsorbé à la surface de CPE-Ar. $t_p=3\text{min}$.

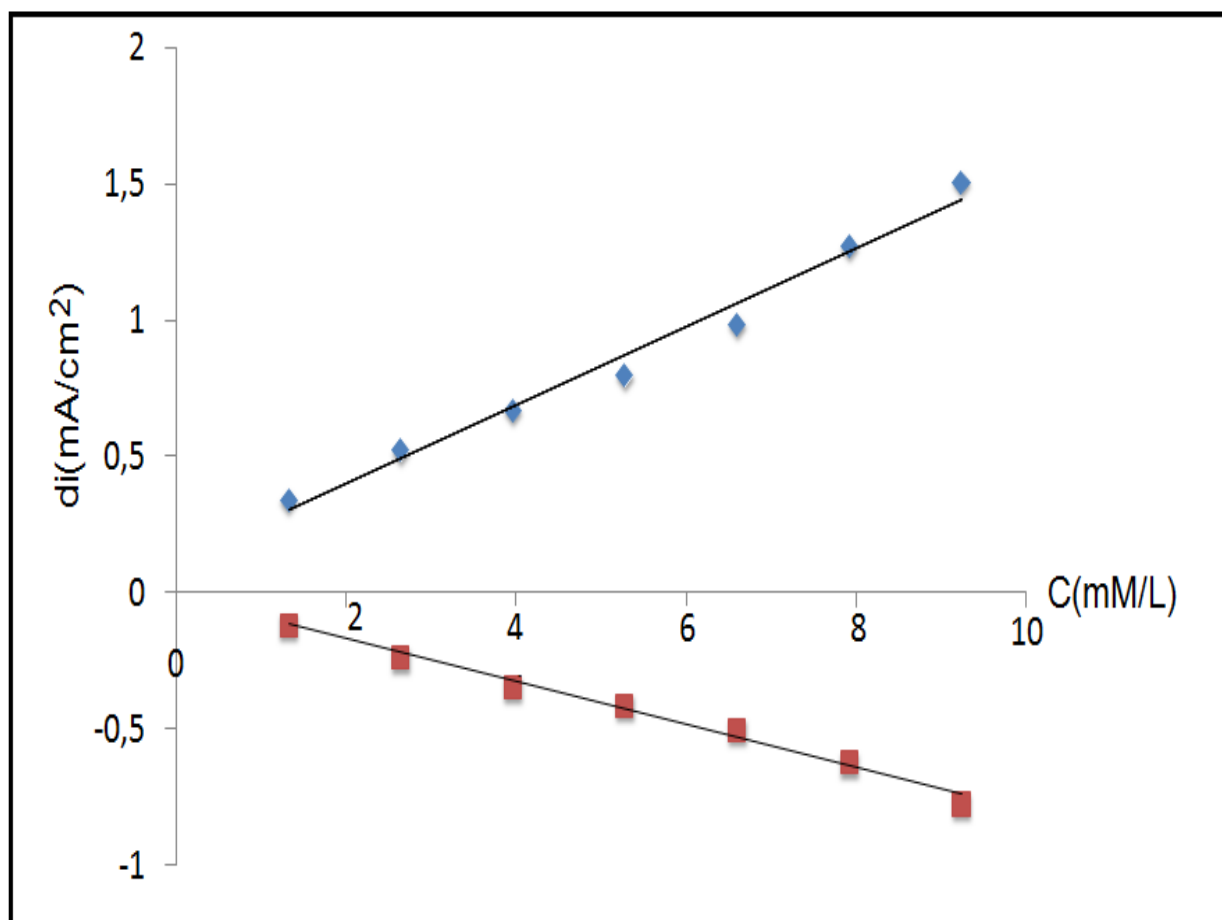


Figure 45 : Influence de la concentration du paracétamol sur l'intensité des pics redox du paracétamol obtenus par VC sur CPE-Ar.

II.3.1.5. Influence du pH du milieu

La figure 46 illustre l'effet du pH de la solution électrolytique Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$), contenant du paracétamol ($6,24 \text{ mmol l}^{-1}$), sur la hauteur des pics d'oxydoréduction du paracétamol. Les pics atteignent leurs maximums pour des valeurs de pH supérieur à 9. Probablement les protons H^+ s'adsorbent facilement à la surface de l'électrode et concurrencent la molécule active (le paracétamol) [6].

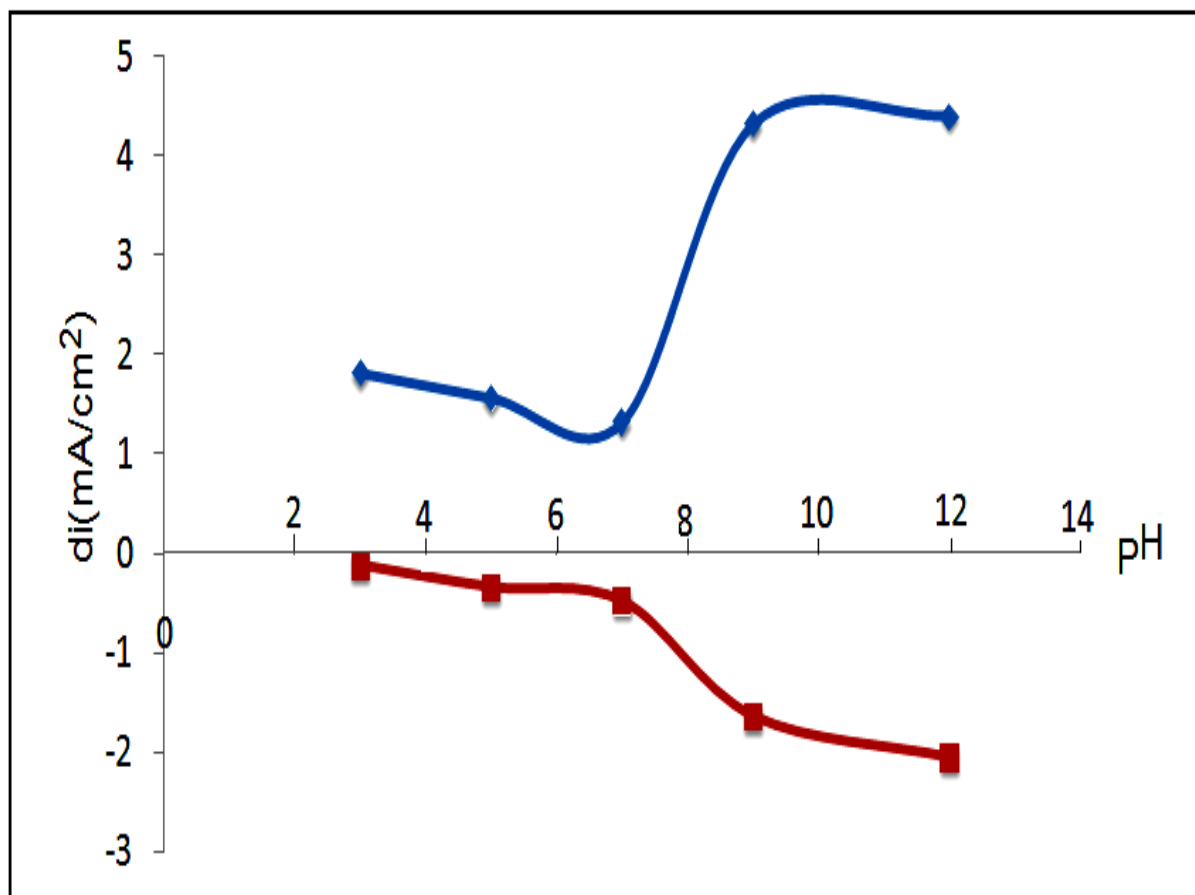


Figure 46 : Influence du pH du milieu sur l'intensité des pics redox du paracétamol obtenus par VC sur CPE-Ar.

II.3.2. Détection d'acide ascorbique

II.3.2.1. Détection électrochimique d'acide ascorbique sur CPE-Ar

La figure 47 montre les voltamogrammes cycliques enregistrés, en milieu électrolytique (0.1M de Na_2SO_4) dans la gamme de potentiel comprise entre -0,6 V et 1,5 V, en présence et en absence de 2,27mM d'acide ascorbique, sur l'électrode CPE-Ar à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La présence de l'acide ascorbique dans la solution, provoque l'apparition d'un pic d'oxydation dans le sens du balayage anodique, vers 0.42 V.

Ce résultat est en accord avec les travaux de W. Okiei et M. Ogunlesi [7] qui ont étudié l'oxydation d'acide ascorbique sur une électrode de carbone vitreux.

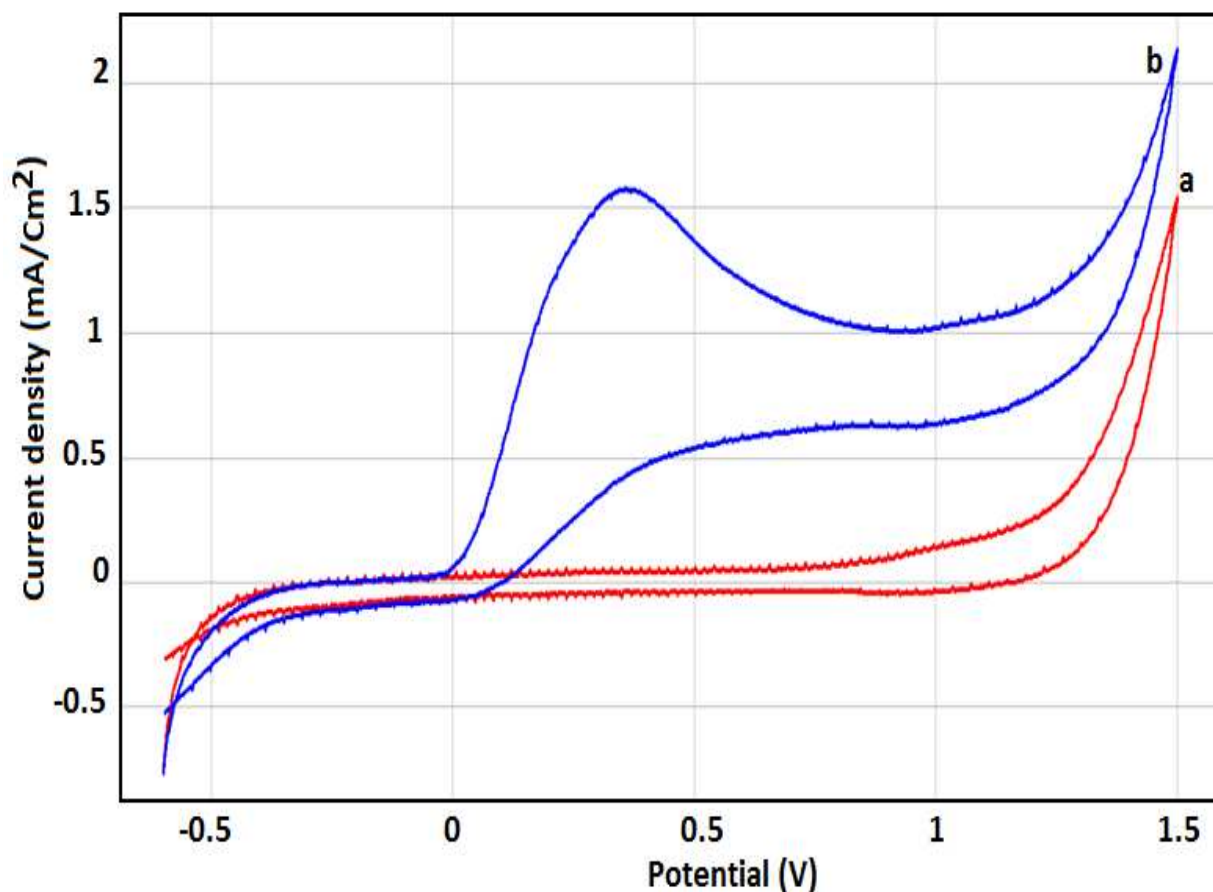
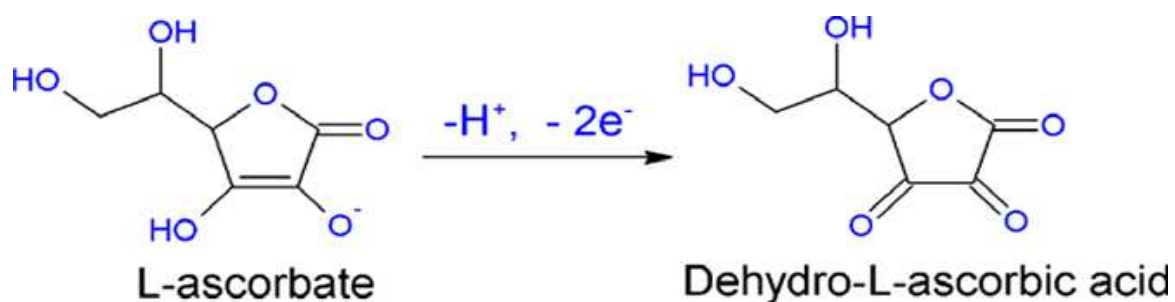


Figure 47 : Voltammogrammes cycliques obtenus par CPE-Ar en absence et en présence de 2,27 mM d'AA dans 0,1M de Na_2SO_4 avec une vitesse de balayage de 100 mV/S.

La présence d'un seul pic d'oxydation anodique, suggère que le processus électrochimique d'acide ascorbique est totalement irréversible et le mécanisme proposé est le suivant [8]:



II.3.2.2. Effet du temps de préconcentration

L'effet du temps d'accumulation est étudiée (Figure 48). Le courant du pic de la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique, augmente et se stabilise dès les premières 6min, le temps d'accumulation retenu est de 6 minutes.

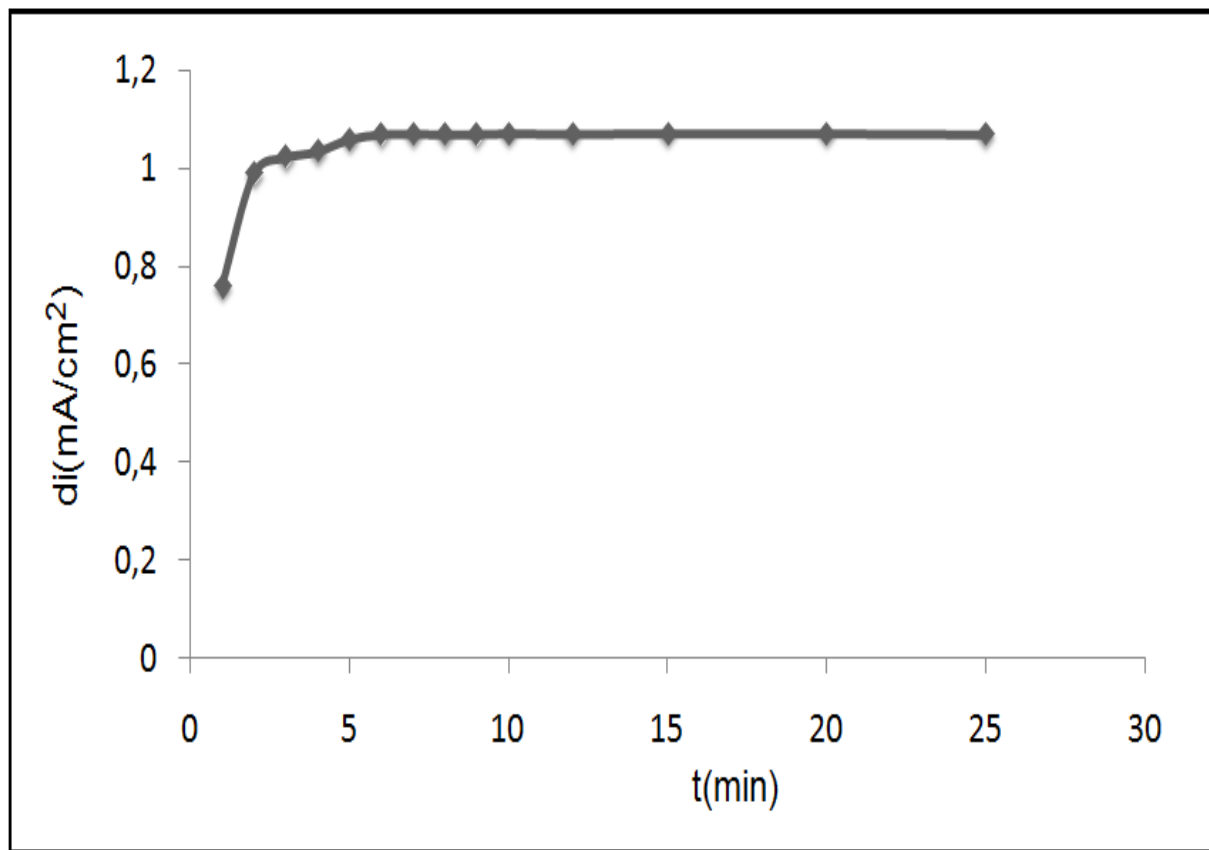


Figure 48 : Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation d'AA ($2,27 \text{ mmol l}^{-1}$) dans $0,1\text{M}$ de Na_2SO_4 pour CPE-Ar.

II.3.2.3. Effet de la vitesse de balayage

La figure 49 montre les voltamogrammes cycliques obtenus avec l'électrode étudiée dans une solution de $0,1\text{M}$ de Na_2SO_4 , à pH 7, en présence de $4,5\text{mM}$ d'acide ascorbique, et à différentes vitesses de balayage comprises entre 60 et $160 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. L'évolution de la densité de courant est représentée sur la figure 50.

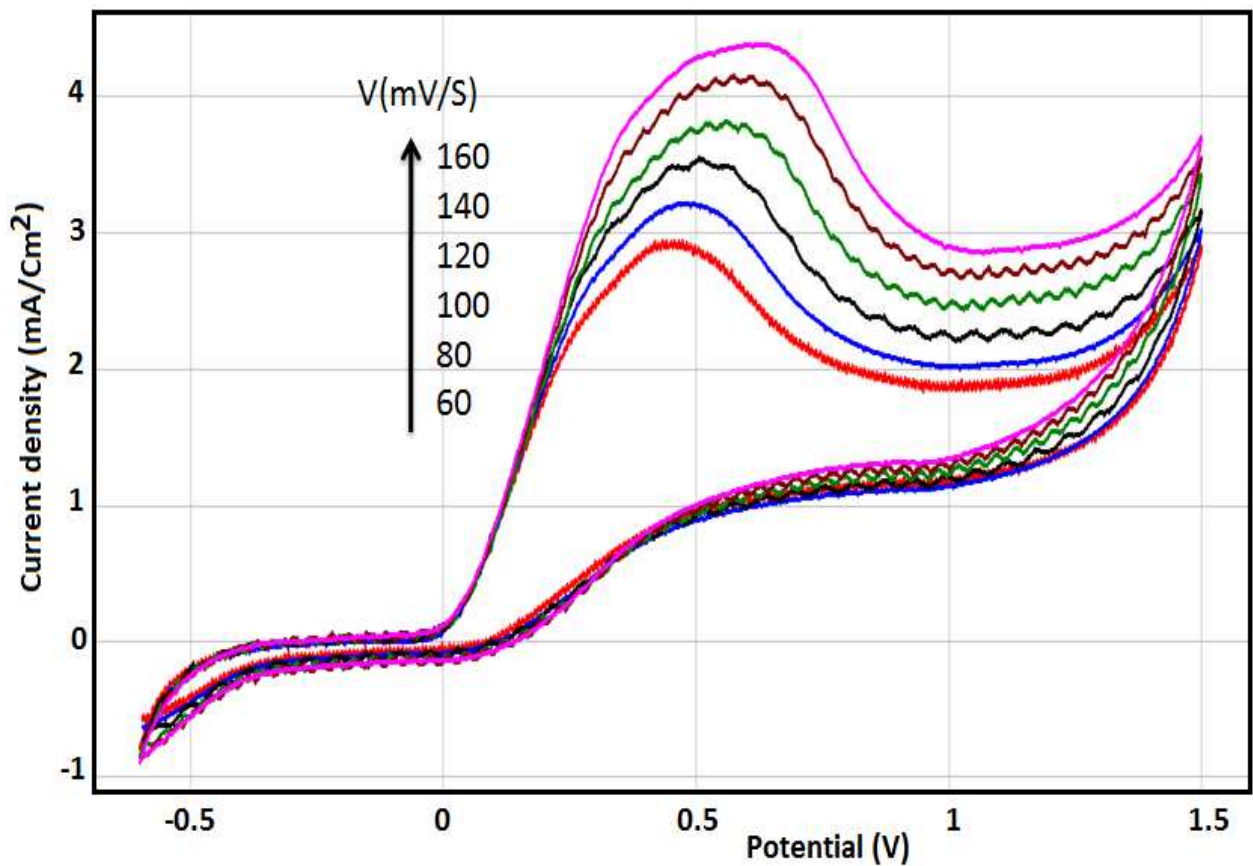


Figure 49 : Voltammogrammes enregistrés par CPE-Ar avec 4,5 mM d'AA dans 0.1M de Na₂SO₄ à différentes vitesses de balayage de 60 à 160 mV.s⁻¹.

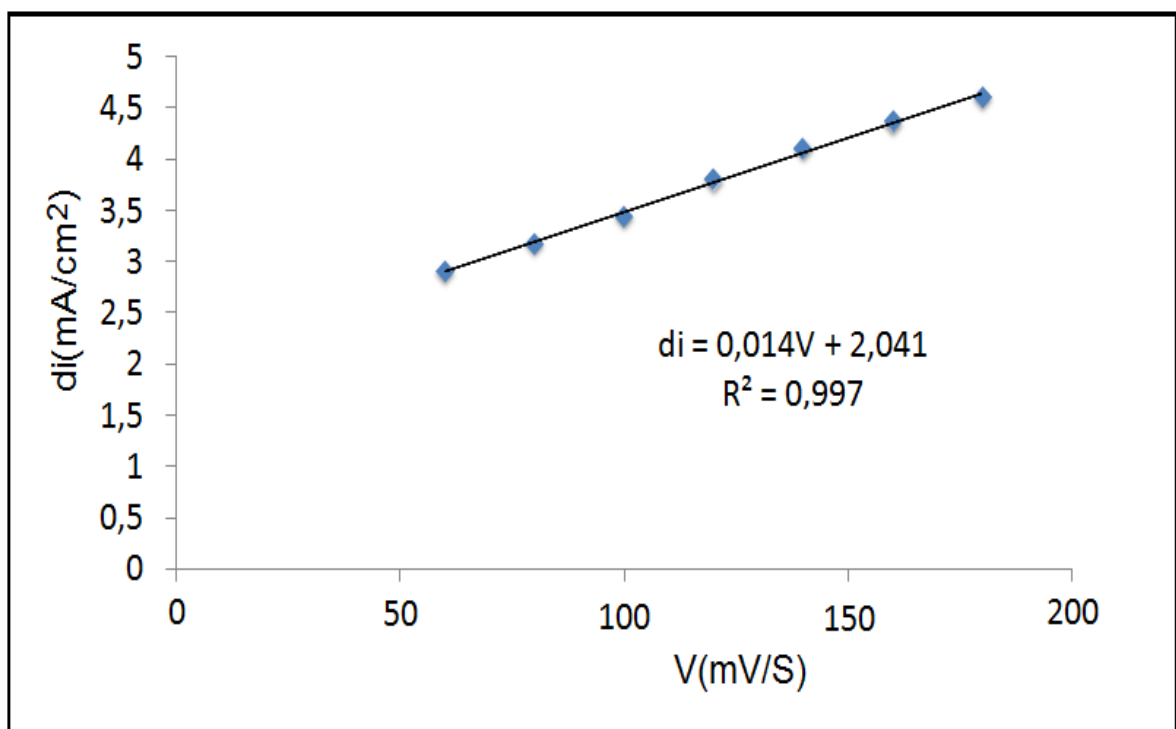


Figure 50 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydation d'AA sur CPE-Ar.

II.3.2.4. Influence de la concentration d'acide ascorbique (AA)

La variation de l'intensité des pics anodiques en fonction de la concentration d'acide ascorbique, a été suivie par voltamétrie cyclique (Figure 51). Nous avons établi la courbe de calibration par addition progressive d'AA dans la solution électrolytique, cette courbe est présentée sur la figure 52. Les courants de pics anodiques augmentent linéairement avec la concentration d'AA.

La limite de détection est égale $1,33 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, la limite de quantification est de $4,45 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

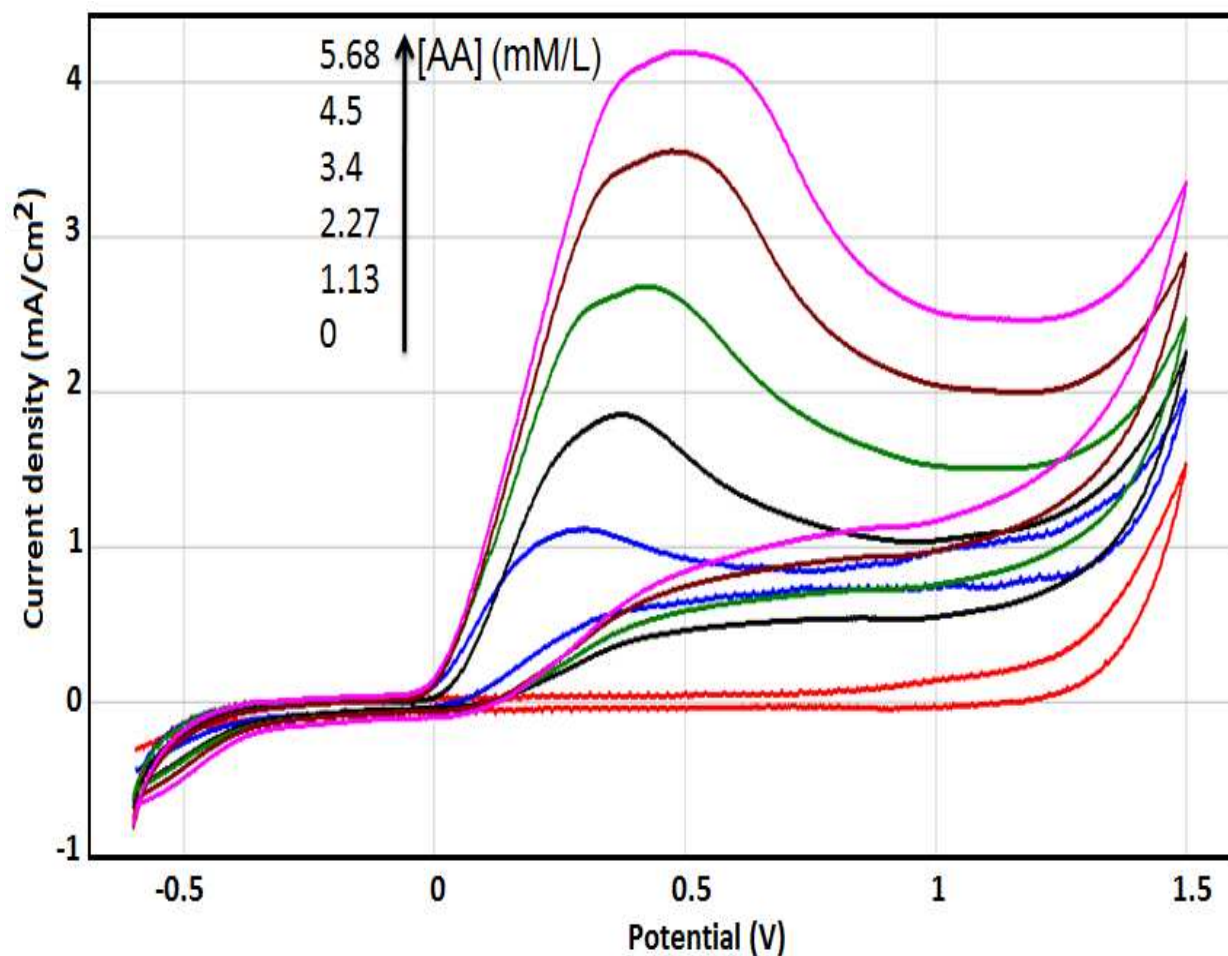


Figure 51 : voltammogrammes cycliques de différentes concentrations d'AA (de 1,13 mM à 5,68 mM) dans 0,1 M de Na₂SO₄ pH = 7 sur CPE-Ar, V = 100 mV S⁻¹.

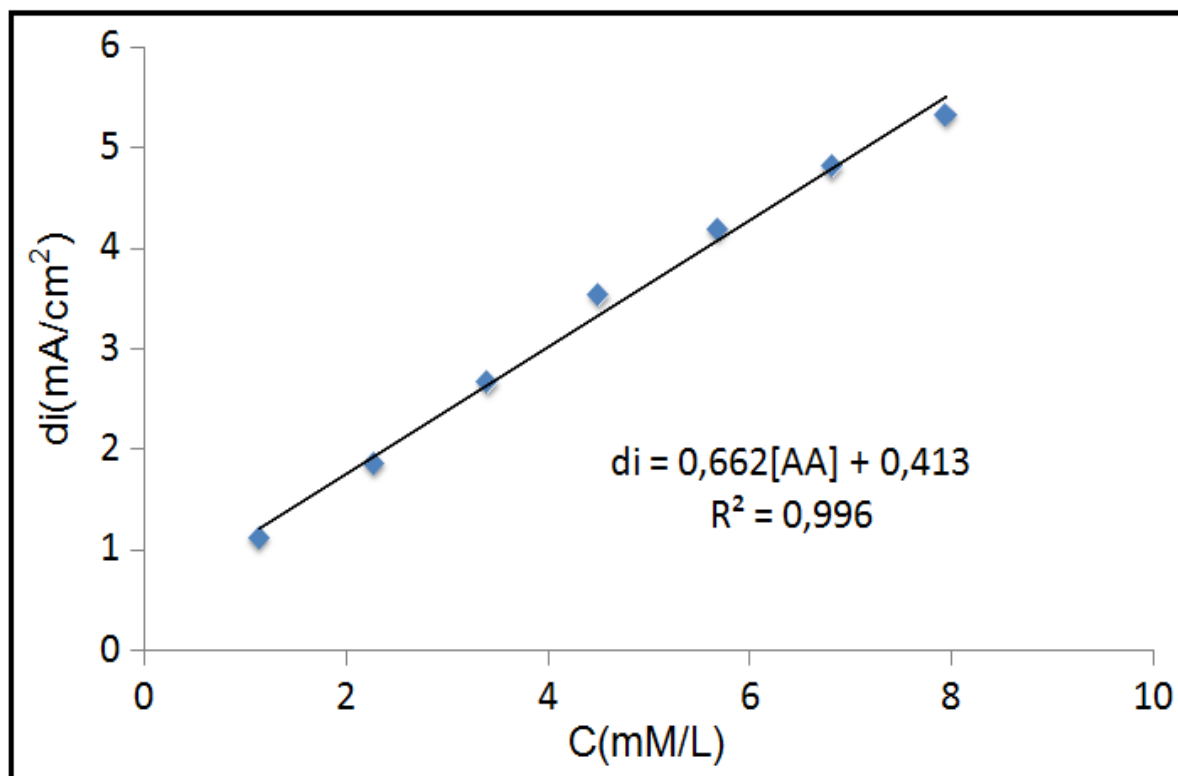


Figure 52 : Effet de la concentration d'AA sur l'intensité des pics d'oxydation sur CPE-Ar.

Les diagrammes d'impédance dans le plan Nyquist, sont représentés sur la figure 53. Nous remarquons qu'en présence de 1,13 mM d'acide ascorbique la réponse est constituée par un demi-cercle à haute fréquence, attribué au transfert d'électrons [9], le diamètre du cercle permet d'évaluer la résistance de transfert de CPE-Ar en milieu Na_2SO_4 (0.1M).

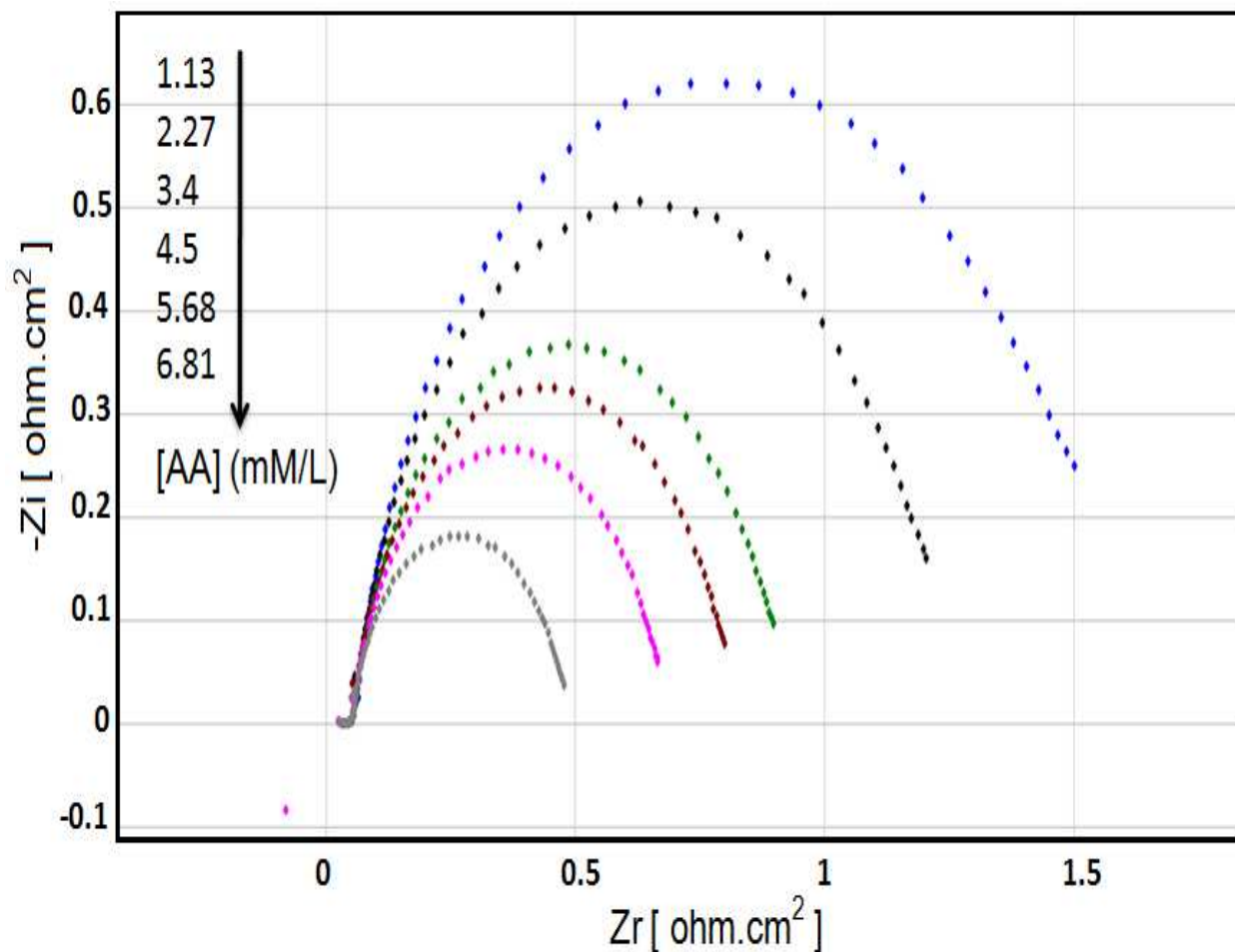


Figure 53 : Diagramme de Nyquist d'électrode CPE-Ar en présence de différentes concentrations d'AA.

II.3.2.5. Influence du pH

La figure 54 illustre l'influence du pH de la solution électrolytique Na_2SO_4 (0.1 mol l^{-1}), contenant $6,81 \text{ mmol l}^{-1}$ d'acide ascorbique, sur la densité du courant des pics d'oxydation de l'AA. Les courants anodiques diminuent légèrement jusqu'à une valeur de $\text{pH}=7$, puis chutent fortement à pH basique. L'oxydation de l'acide ascorbique est favorisée en milieu acide.

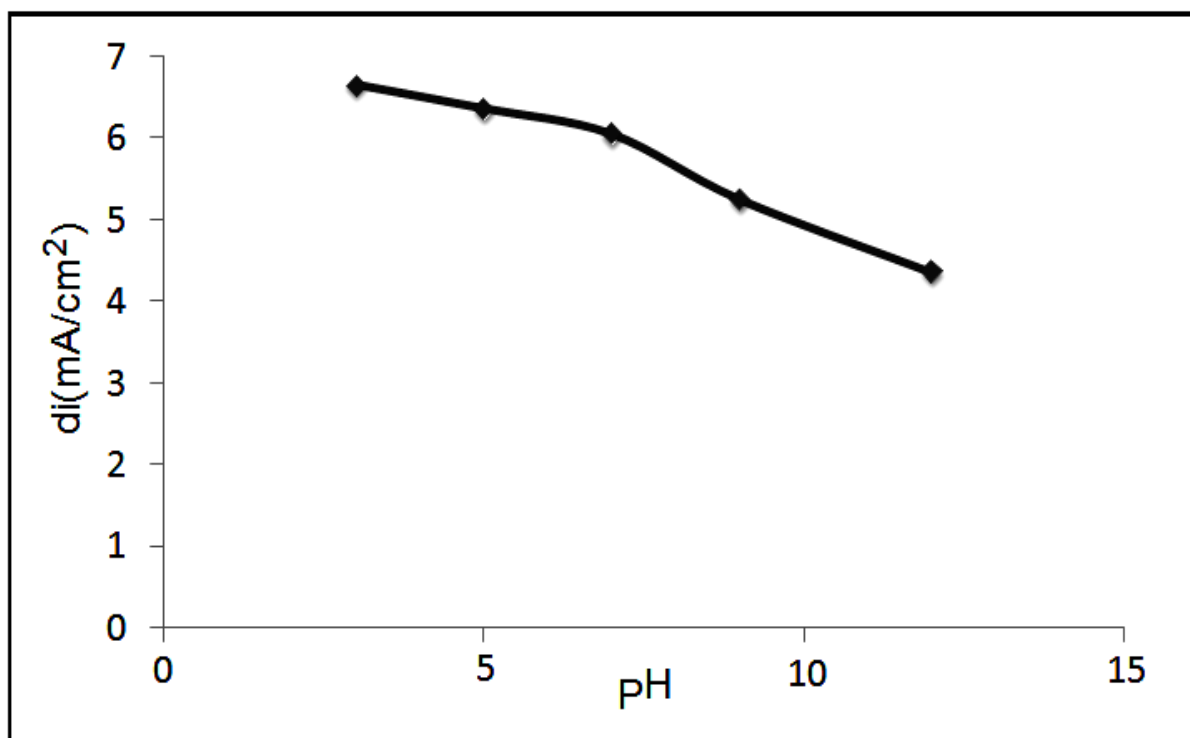


Figure 54: Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydation d'AA sur CPE-Ar.

II.4. Analyse électrochimique des métaux lourds

Le cuivre et le mercure présentent différents comportements électrochimiques dans différentes solutions. L'effet de plusieurs électrolytes, comme CH_3COOH tampon 1:1, NaNO_3 , Na_2SO_4 et HClO_4 ont été étudiés. Les résultats montrent une bonne réponse électrochimique de l'électrode étudiée pour la détermination, respective de Cu et de Hg dans une solution de $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Le sulfate de sodium ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$) est donc retenu comme électrolyte.

II.4.1. Détection du Cu(II)

II.4.1.1. Caractérisation voltampérométrique

Les performances analytiques de CPE-Ar pour la détection du cuivre dans un milieu de sulfate de sodium ont été évaluées. La figure 55 montre le voltamogramme obtenu en milieu électrolytique enrichi par le Cu ($0,31 \text{ mmol l}^{-1}$). Le voltamogramme présente un pic de réduction ($d_i = -1,07 \text{ mA/cm}^2$) à $-0,3 \text{ V}$, caractéristique de la réduction des ions Cu^{2+} . Le balayage anodique suivant révèle un pic correspondant à l'oxydation du cuivre ($d_i = 1,13 \text{ mA/cm}^2$) métallique à $-0,05 \text{ V}$. Les deux pics, d'oxydation et de réduction, sont suffisamment éloignés pour écarter l'hypothèse de la réversibilité.

Ces résultats sont en accord avec ceux décrits dans la littérature [10,11,12].

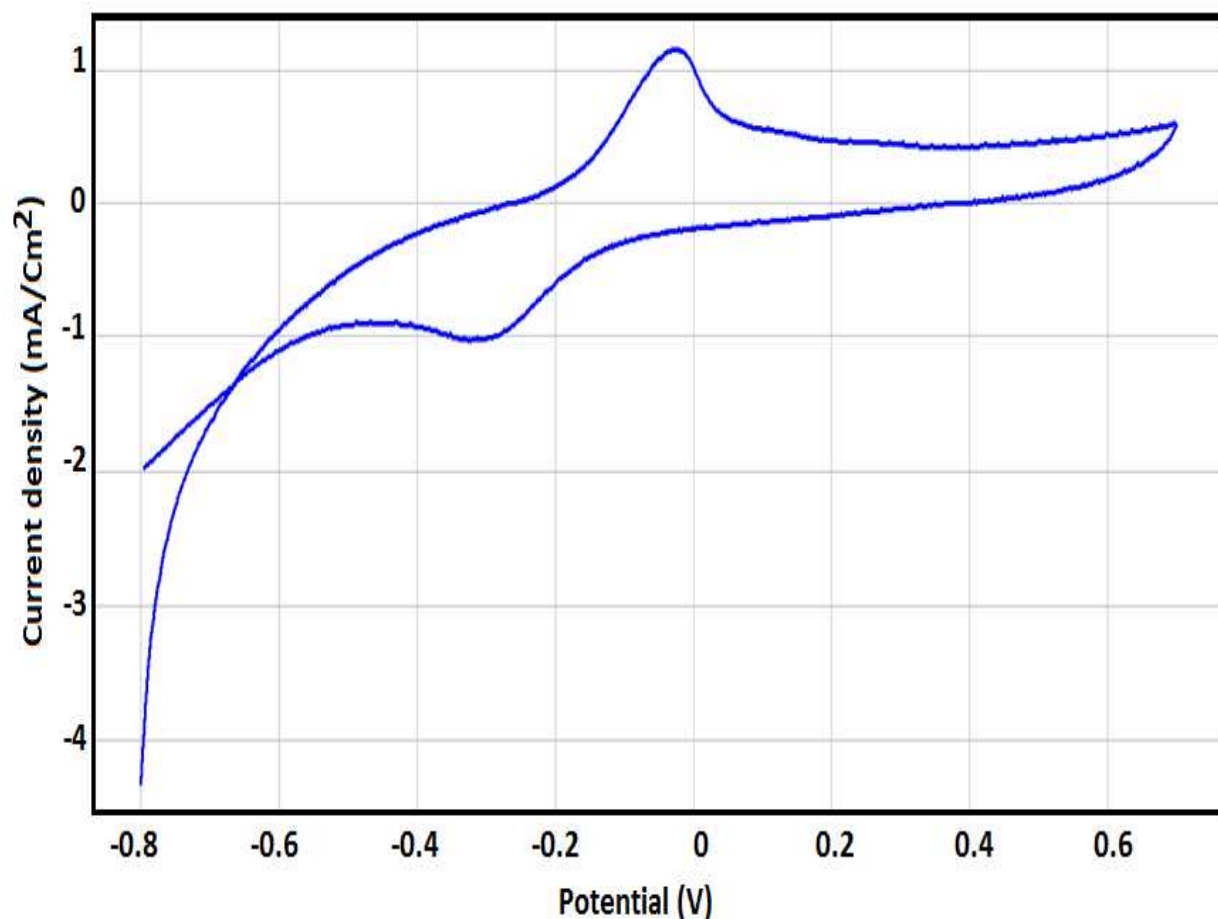


Figure 55 : Voltammogramme réalisé dans 0.1M de Na_2SO_4 à la surface de CPE-Ar, en présence de $0,31 \text{ mmol l}^{-1}$ de Cu^{2+} (pH=7), $t_p=5\text{min}$, $V=100 \text{ mV s}^{-1}$.

La présence d'argile dans l'électrode offre une amélioration considérable au niveau de la sensibilité lorsqu'on le compare à l'électrode à pâte de carbone nue (figure 56).

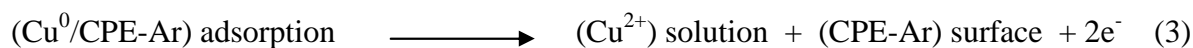
Le mécanisme proposé est le suivant :



(Etape d'accumulation)



(Etape de réduction)



(Redissolution anodique)

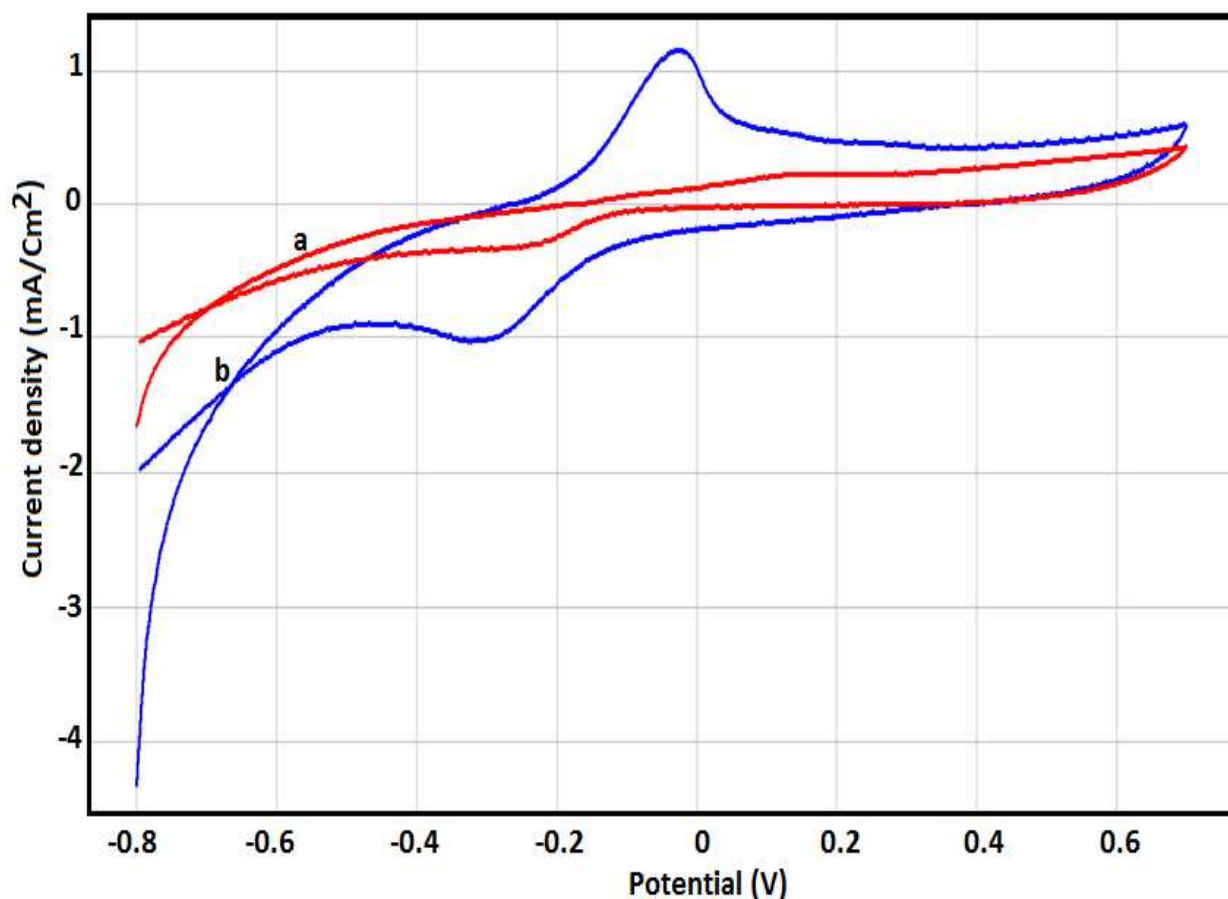
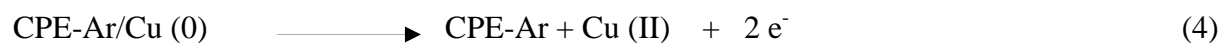


Figure 56 : Voltammogrammes correspondant à la détection des ions Cu^{2+} ($0,31 \text{ mmol l}^{-1}$), $\text{pH} = 7,0$, par les électrodes (a) CPE et (b) CPE-Ar, temps d'accumulation est de 5 min, électrolyte support: Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$).

II.4.1.2. Optimisation des paramètres

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



Sachant que la détection des ions Cu^{2+} est caractérisée, par le pic de réduction en milieu Na_2SO_4 , qui correspond à la réduction :



II.4.1.2.1. Influence du temps d'accumulation

Pour étudier l'influence du temps d'accumulation nous avons procédé comme suit :

- tout d'abord l'électrode préparée est plongée, pendant des intervalles de temps variables,
- après chaque pré concentration, l'électrode est transférée dans la cellule électrochimique, pour enregistrer le voltamogramme cyclique et le voltamogramme à onde carrée.

La figure 57 montre l'influence du temps d'accumulation sur l'intensité du pic anodique.

La sensibilité de CPE-Ar augmente avec le temps de pré concentration jusqu'à 5 min, pour se stabiliser, ensuite, ce qui laisse penser que l'électrode est probablement saturée.

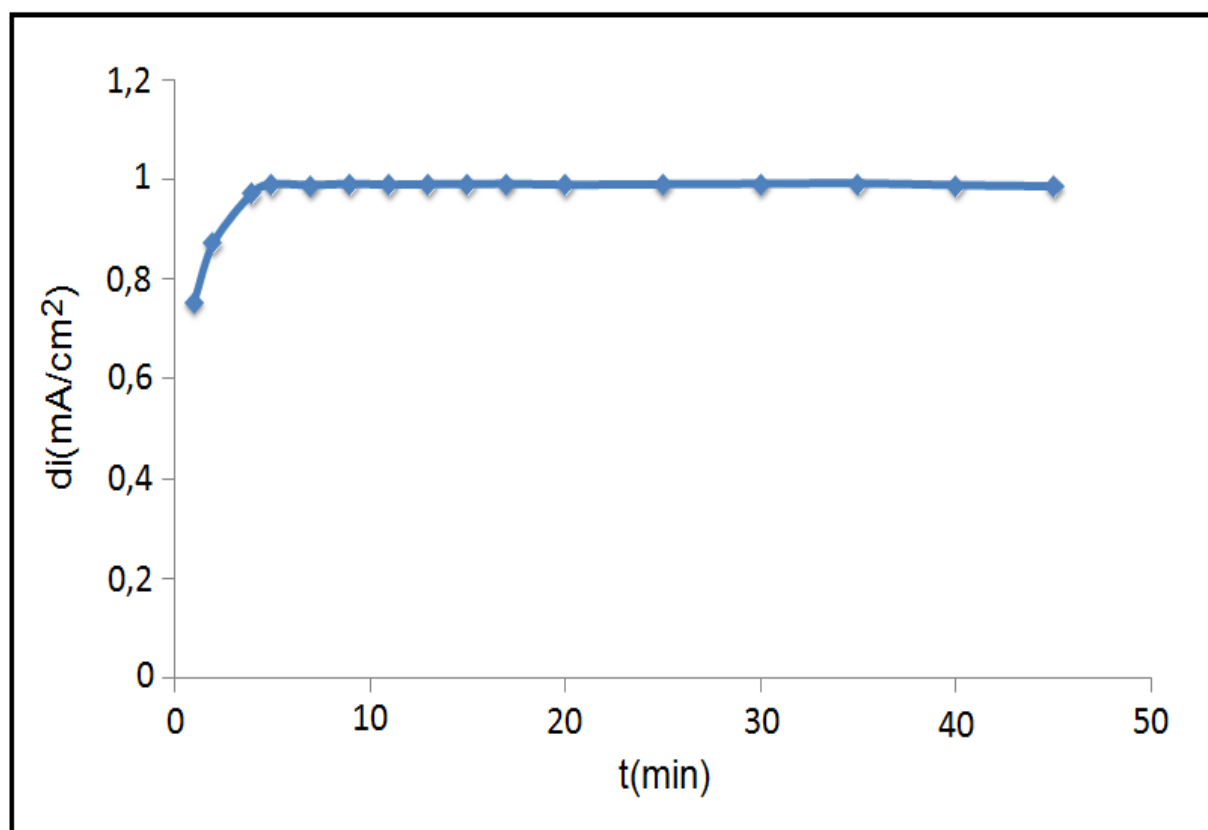


Figure 57 : Effet du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation de cuivre ($0,31\text{mmol.l}^{-1}$), électrolyte support: $0,1\text{ mol l}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$, sur l'électrode CPE-Ar.

II.4.1.2.2. Effet de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage a été étudiée, après 5 min de contact de l'électrode avec une solution à $1,86 \text{ mmol l}^{-1}$ de Cu^{2+} (figure 58). Les intensités des pics d'oxydation et de réduction varient linéairement avec la vitesse de balayage dans la gamme située entre 40 et 120 mV s^{-1} (figure 59).

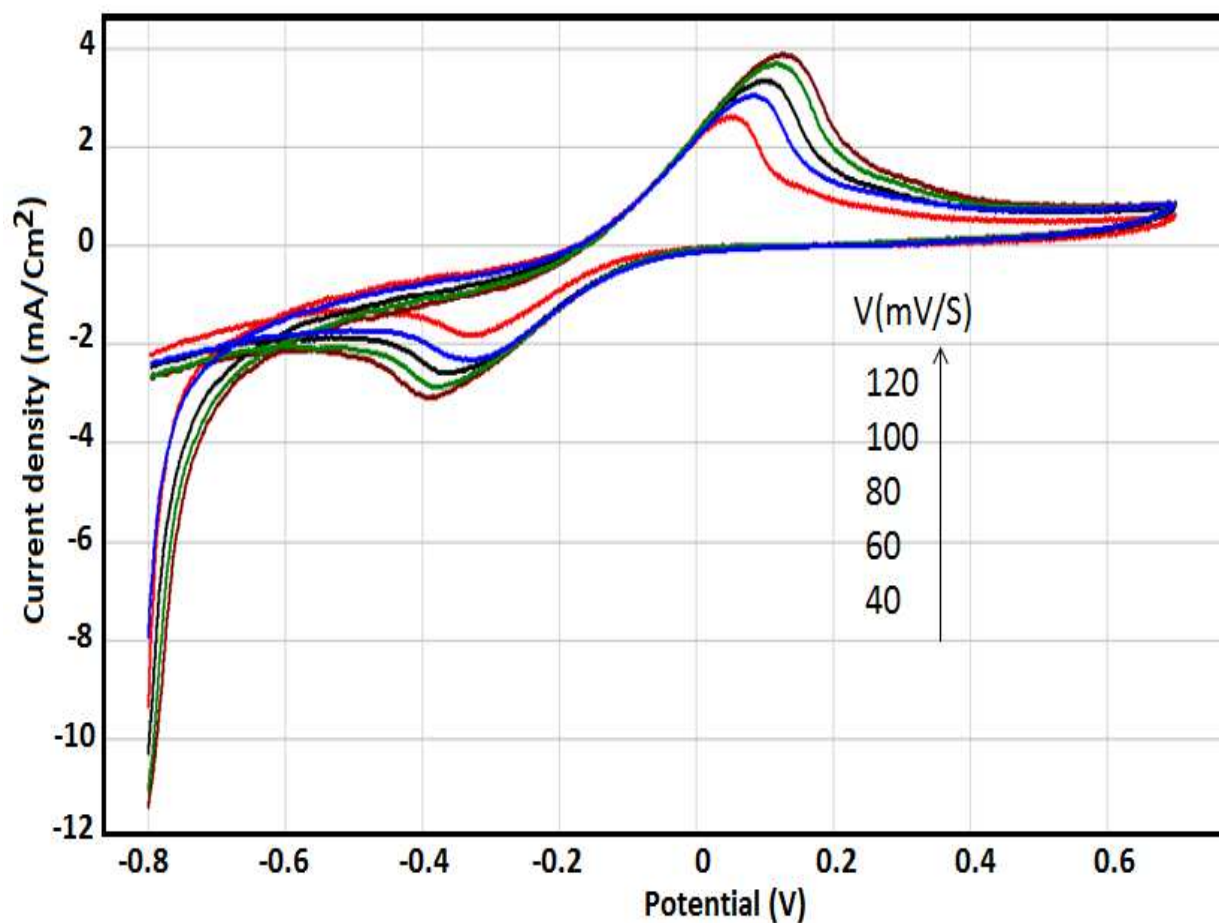


Figure 58 : Voltammogrammes enregistrés par CPE-Ar avec $1,86 \text{ mM}$ de Cu^{2+} dans 0.1M de Na_2SO_4 à différentes vitesses de balayage de 40 à $120 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

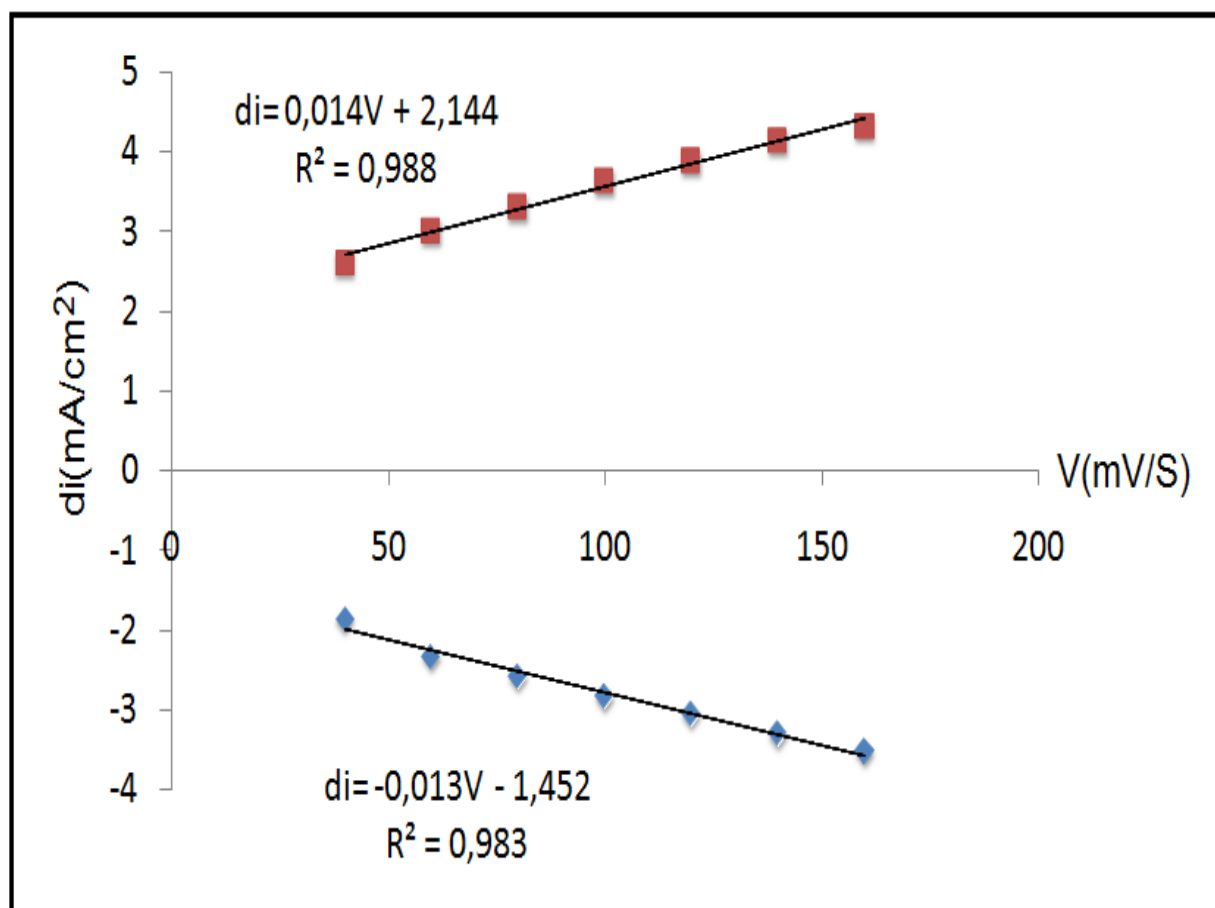


Figure 59 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du Cu (1,86 mmol l⁻¹) pour CPE-Ar.

II.4.1.2.3. Courbe de calibration

La variation des densités de courant, des pics anodique et cathodique, en fonction de la concentration de cuivre est représentée sur la figure 60. Une droite d'étalonnage a été tracée pour des concentrations comprises entre 0,31 et 1,55 mmol l⁻¹ (figure 61).

La limite de détection est de $1,71 \times 10^{-8}$ mol l⁻¹ et $9,77 \times 10^{-9}$ mol l⁻¹ pour le pic d'oxydation et le pic de réduction respectivement.

La quantification limite est de $5,71 \times 10^{-8}$ mol l⁻¹ et $3,26 \times 10^{-8}$ mol l⁻¹ respectivement pour l'oxydation et la réduction.

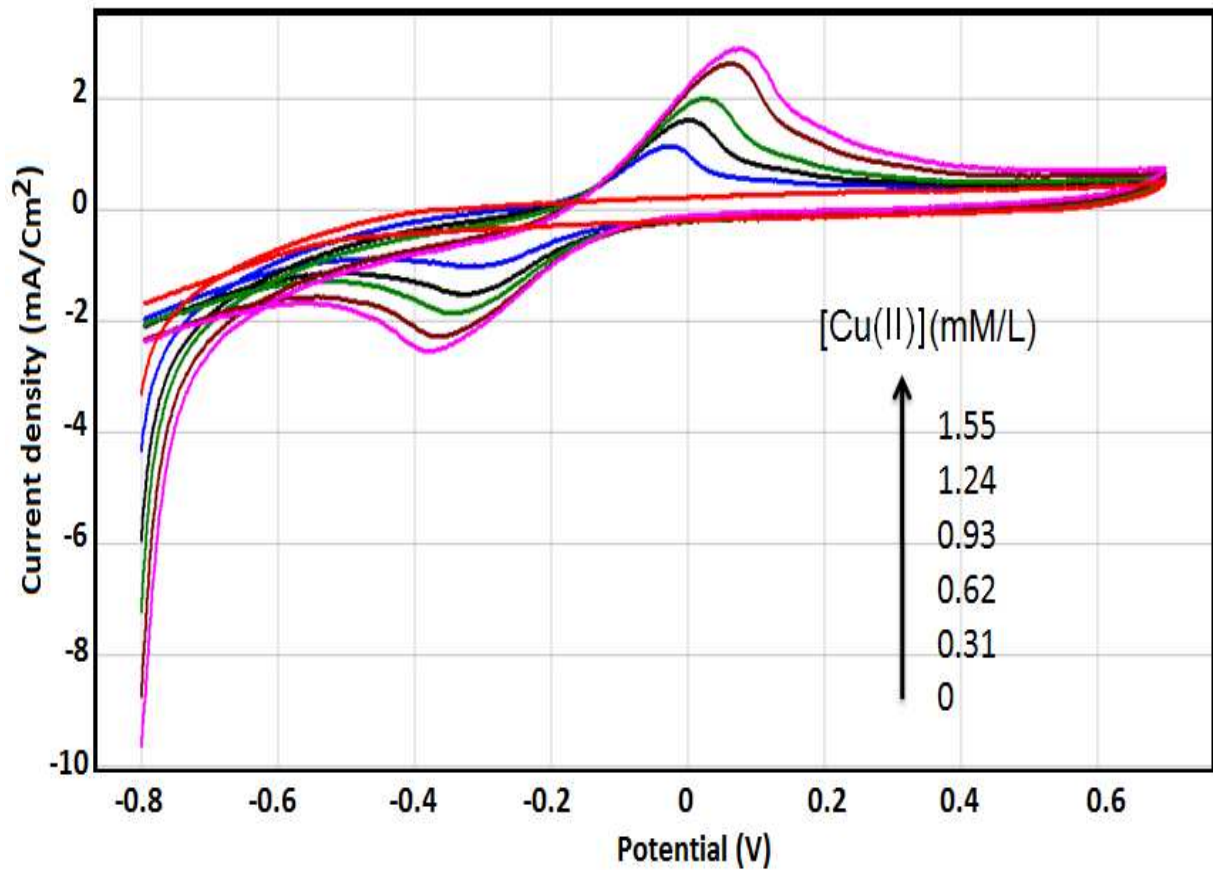


Figure 60 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de Na₂SO₄ sur CPE-Ar, V= 100 mV S⁻¹.

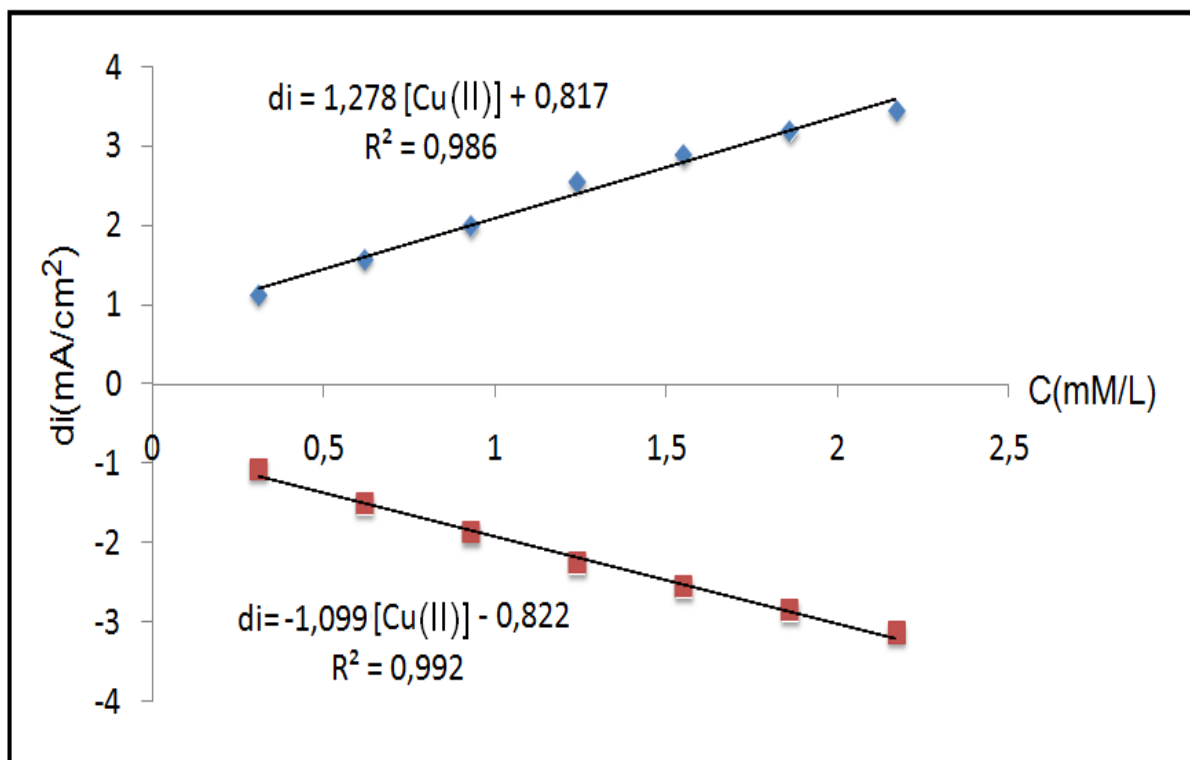


Figure 61 : Courbe de calibration du cuivre à la surface de CPE-Ar.

II.4.1.2.4. Effet du pH

Le pH de la solution de pré concentration 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 $3,12 \text{ mmol l}^{-1}$ de cuivre. Les différents pH de cette solution ont été ajustés avec une solution concentrée d' H_2SO_4 et de KOH . Les expériences sont effectuées dans l'intervalle de pH variant de 3 à 12.

La figure 62 montre le diagramme de la densité du courant en fonction du pH de la solution, il a pu être confirmé qu'à pH très acide, l'électrode possède une bonne sensibilité pour la détection du cuivre.

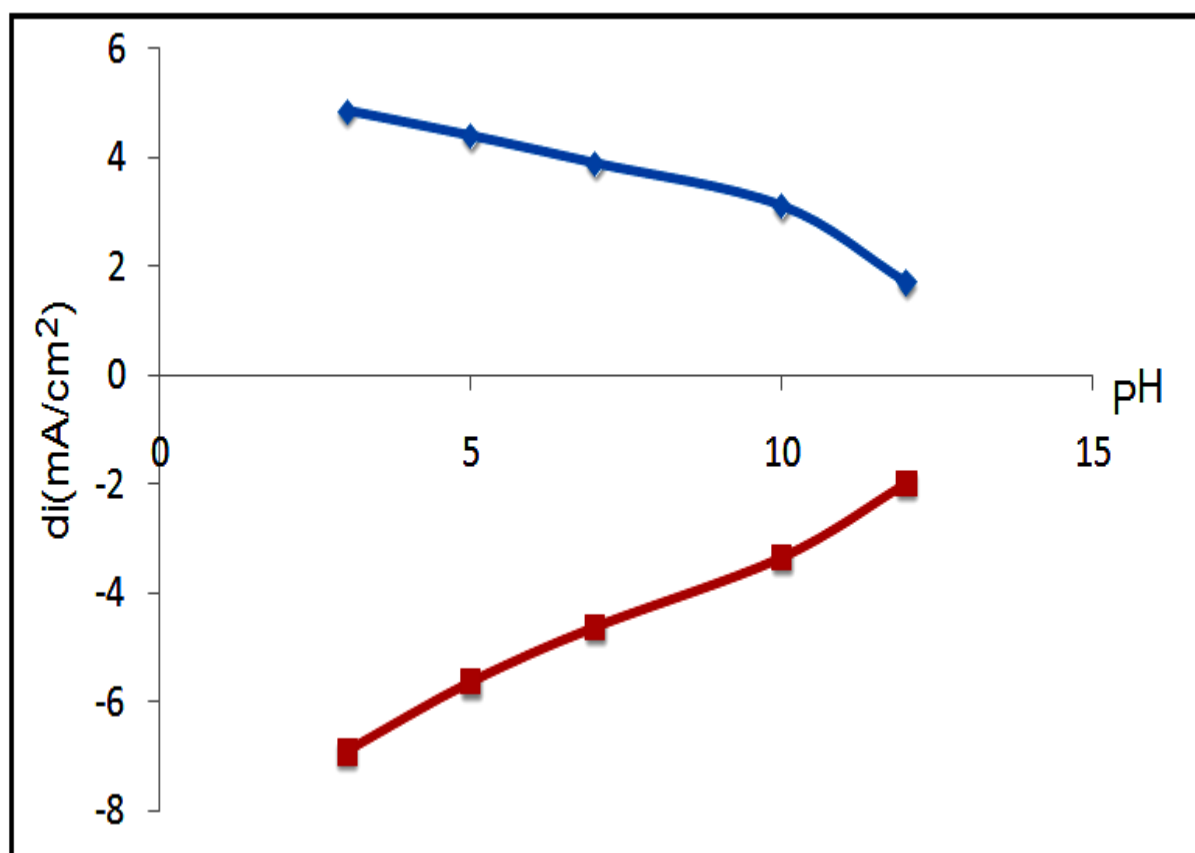


Figure 62 : Influence du pH sur la réponse électrochimique du cuivre sur CPE-Ar en présence de $3,12 \text{ mmol l}^{-1}$ de Cu.

II.4.2. Détection des ions Hg^{2+}

II.4.2.1. Comportement électrochimique du Hg(II) à la surface de CPE-Ar

La caractérisation du mercure à la surface de l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile, a été effectuée à l'aide de la voltamétrie cyclique. La figure 63 montre les voltamogrammes obtenus, en présence et en absence de 0,18mM du mercure, dans un intervalle de potentiel compris entre -1 et 1 V. On constate la présence de deux pics, le premier dans le sens de balayage anodique ($d_i=0,89\text{mA/cm}^2$) à 0,25V, et le second dans le sens cathodique ($d_i=-1,53\text{mA/cm}^2$) à -0,25V.

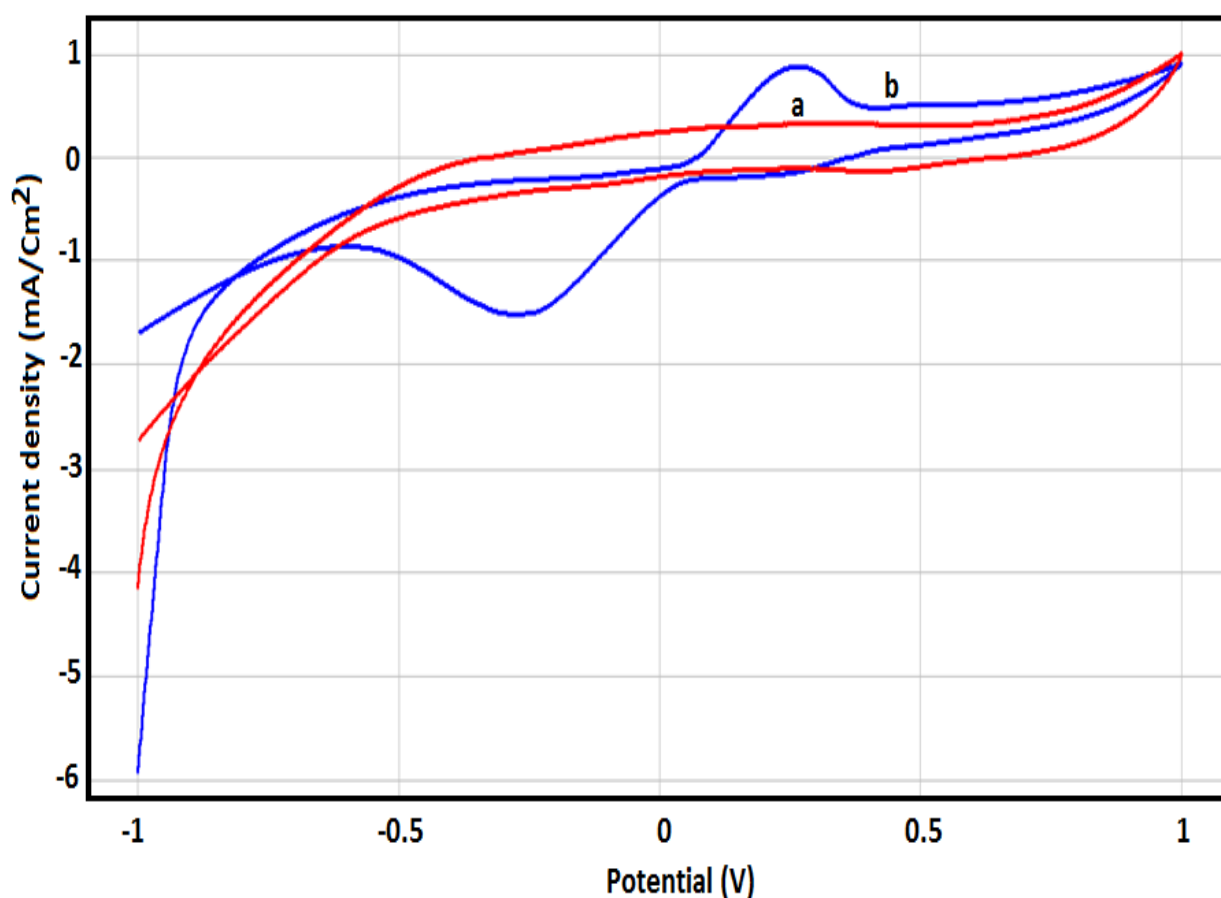


Figure 63 : Voltamogrammes cycliques dans 0,1M de Na_2SO_4 à la surface de CPE-Ar en absence (a) et en présence (b) de 0,18 mmol l^{-1} de Hg^{2+} , $V=100 \text{ mV s}^{-1}$, $t_p=6\text{min}$.

II.4.2.2. Influence du temps de préconcentration

L'influence du temps de préconcentration sur l'intensité de courant, de pic anodique du mercure a été étudiée (figure 64). Cette intensité augmente avec le temps de préconcentration en particulier, entre 0 et 45 min. Au-delà de 6 min, elle devient presque constante en raison de la saturation probable de la surface de l'électrode. Donc 6 min a été employé dans ce travail comme durée de préconcentration.

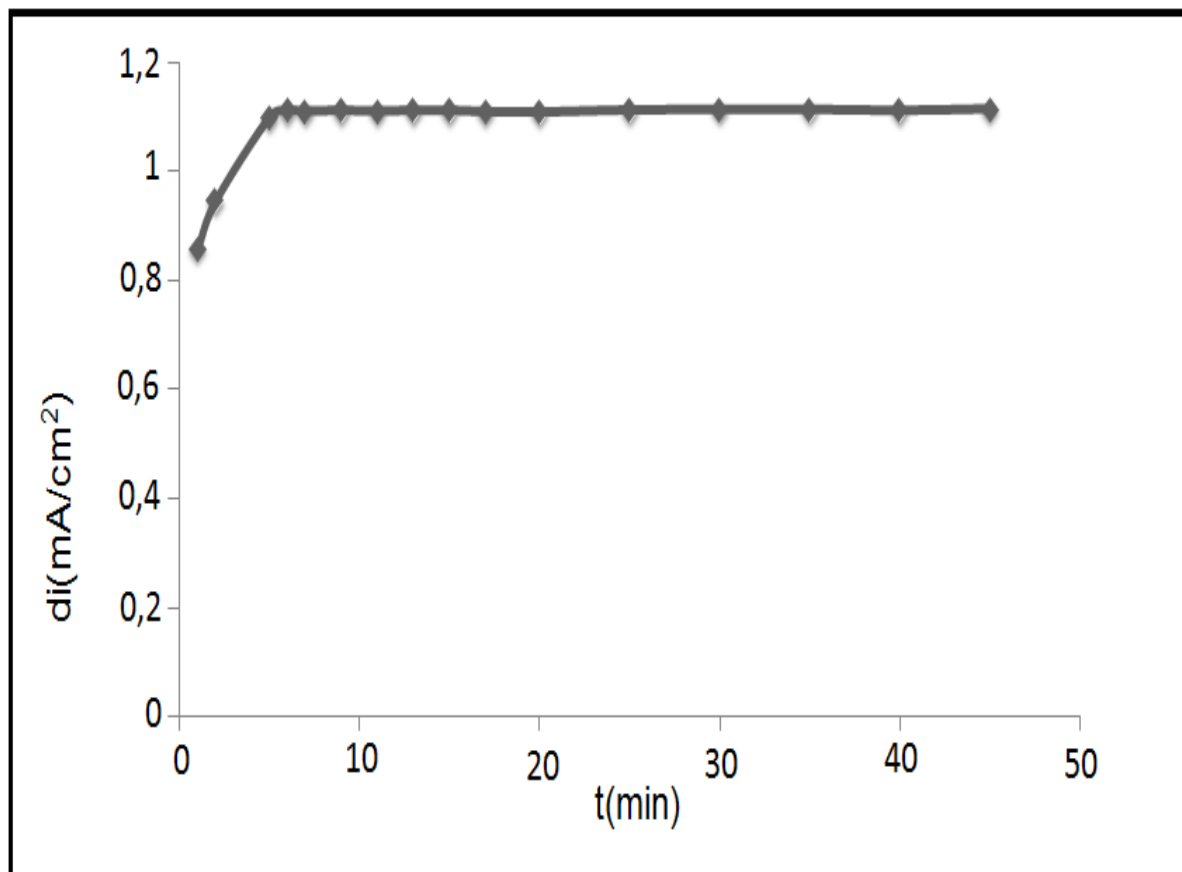


Figure 64 : Effet du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation de $0,18\text{mmol.l}^{-1}$ du mercure sur CPE-Ar, électrolyte support: $0,1\text{ mol l}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$.

II.4.2.3. Influence de la vitesse de balayage

La figure 65 montre la relation linéaire entre la densité du courant des pics d'oxydoréduction du mercure et la vitesse de balayage dans la plage de 40 à 120 mV.

Les équations de régression linéaire:

$$I_{pa} = 0.018V + 3.962 \quad R^2 = 0,992$$

$$I_{pc} = -0.023V - 4.908 \quad R^2 = 0,996$$

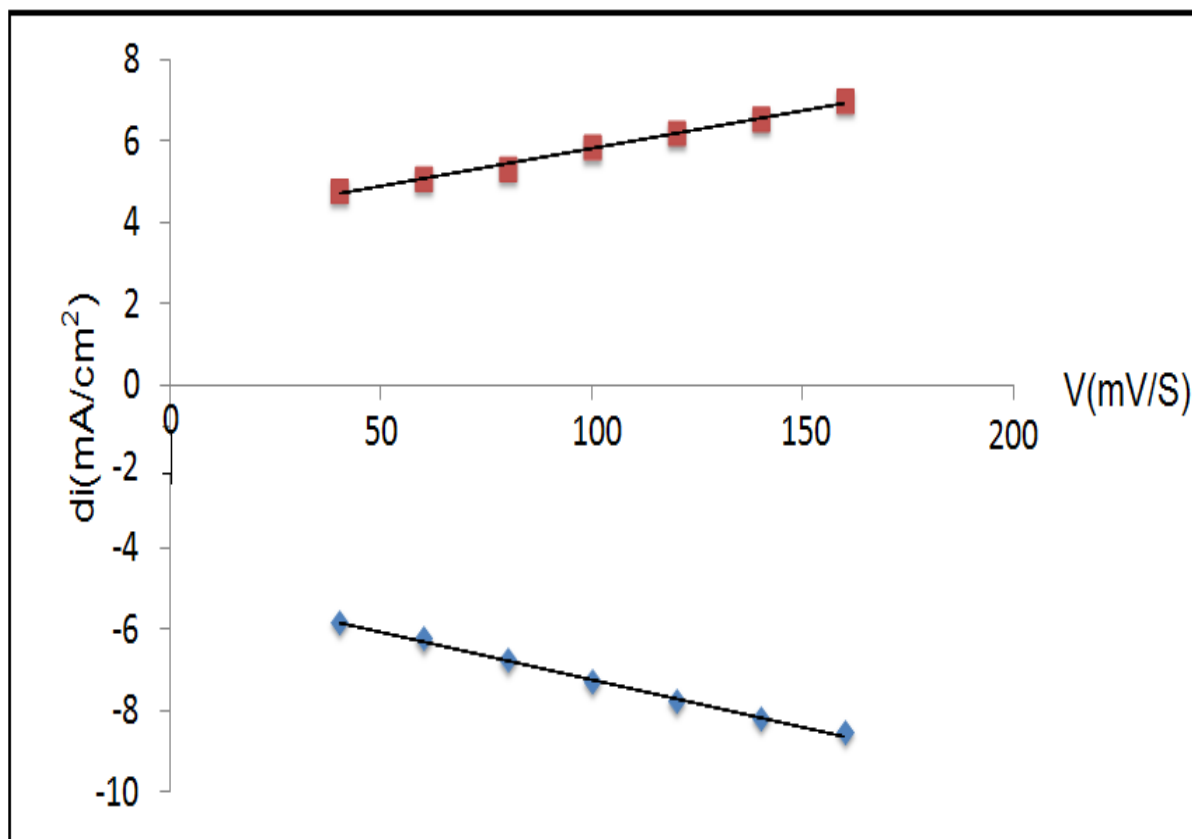


Figure 65 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité du pic d'oxydation de mercure ($3,81 \text{ mmol l}^{-1}$) dans une solution à $\text{pH}=7$, $t_p=6 \text{ min}$.

II.4.2.4. Courbe de calibration

La courbe de calibration a été tracée à partir des voltammogrammes cycliques obtenus (figure 66). L'intensité de courant des pics anodiques et cathodiques sur CPE-Ar est proportionnelle à la concentration de Hg^{2+} dans la gamme de $0,18 \text{ mmol l}^{-1}$ à $0,91 \text{ mmol l}^{-1}$ (figure 67). Les équations linéaires de calibration sont comme suit:

$$I_{pa} = 0.830 [\text{Hg(II)}] + 0.739 \quad R^2 = 0.997$$

$$I_{pc} = -2.413 [\text{Hg(II)}] - 1.232 \quad R^2 = 0.986$$

La limite de détection est de $1,11 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ et $1,05 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ pour le pic d'oxydation et le pic de réduction respectivement. La quantification limite est de $3,70 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ et $3,51 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ respectivement pour l'oxydation et la réduction.

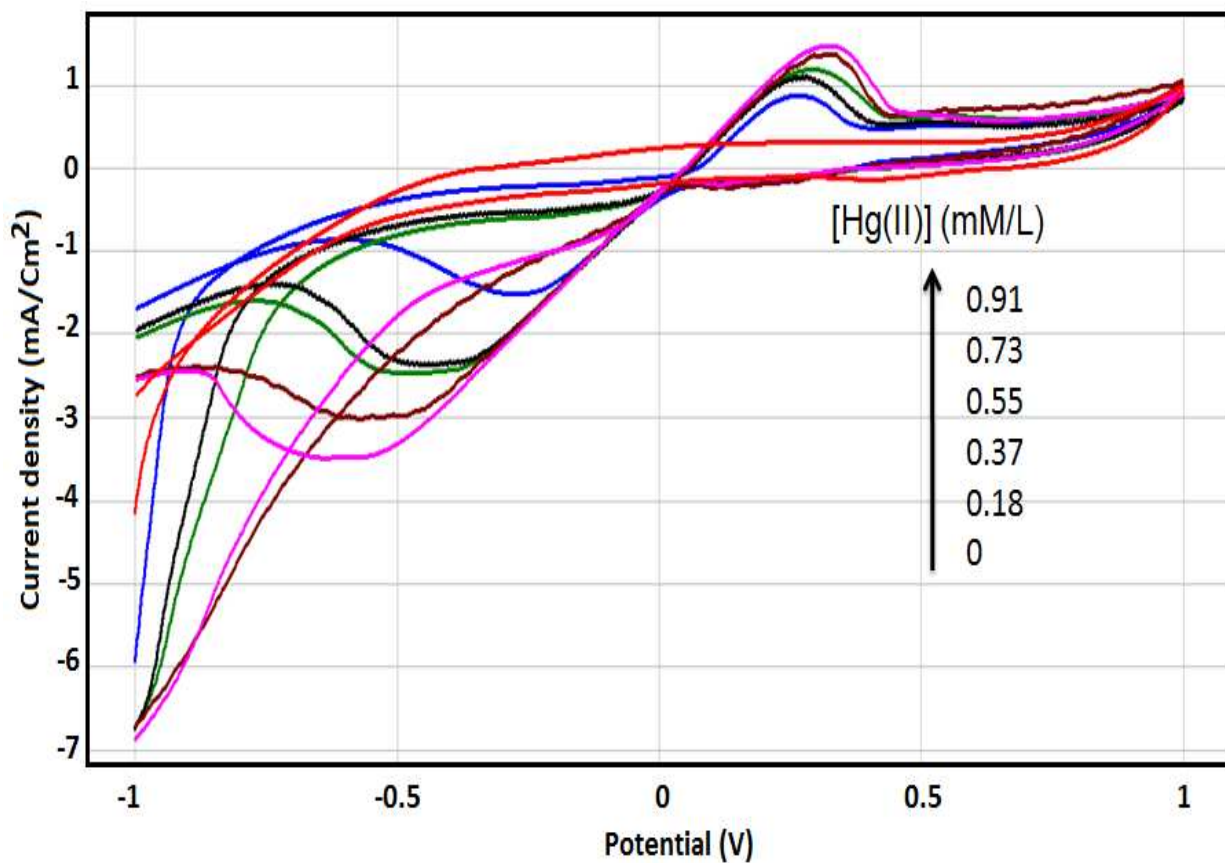


Figure 66 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de mercure dans 0,1 M de Na₂SO₄ sur CPE-Ar, V= 100 mV S⁻¹.

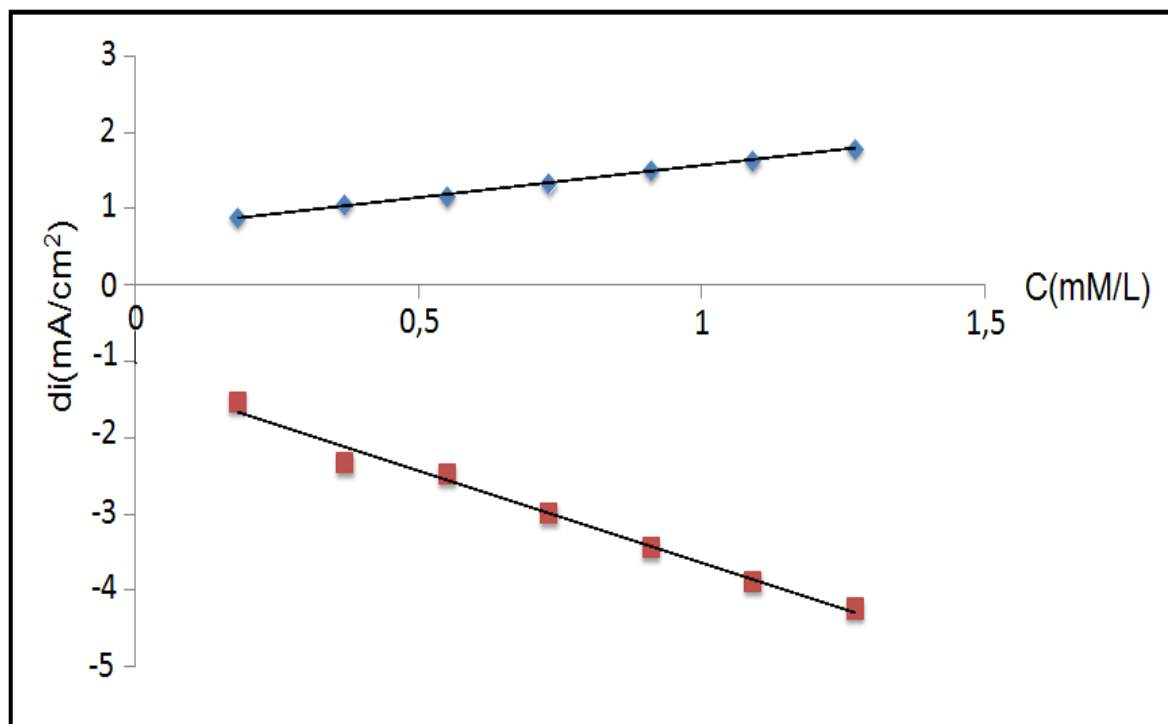


Figure 67 : Courbe de calibration du mercure à la surface de CPE-Ar.

II.4.2.5. Influence du pH du milieu

L'effet du pH sur la réponse voltamétrique d'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile a été étudié dans l'intervalle situé entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 12$, dans une solution contenant $3,81 \text{ mmol l}^{-1}$ de mercure. Le maximum d'intensité de courant anodique et cathodique a été observé à $\text{pH}=3$ (figures 68). On note aussi la diminution de la sensibilité de CPE-Ar avec l'augmentation du pH.

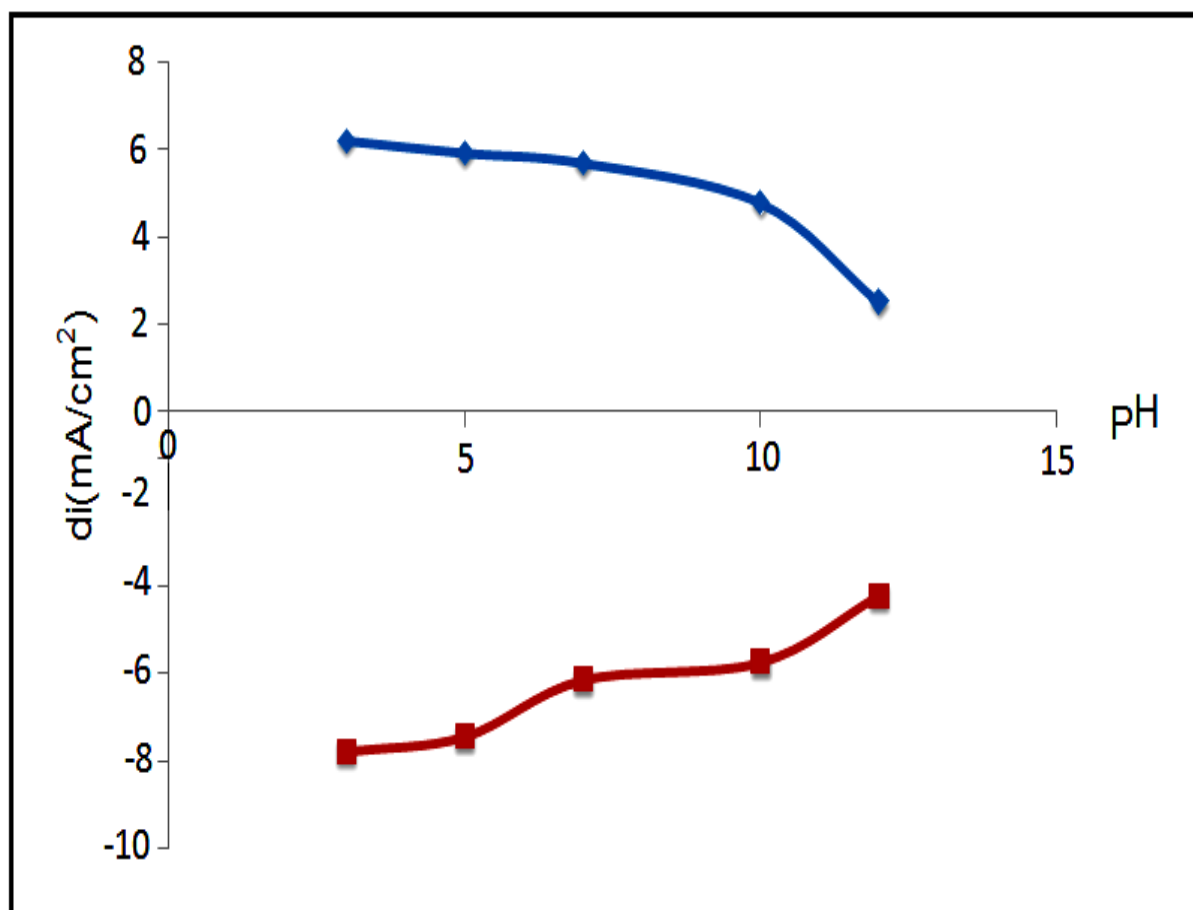


Figure 68 : Influence du pH sur la réponse électrochimique du mercure sur CPE-Ar, dans $3,81 \text{ mmol l}^{-1}$ de Hg^{2+} pendant 6 min de temps de préconcentration.

III. Conclusion

Dans ce travail, le comportement électrochimique de quelques produits polluants a été évalué, à l'interface de l'électrode préparée.

La majorité des produits toxiques étudiés, a été reconnue par l'électrode préparée, avec des sensibilités relativement importantes. Les méthodes voltamétriques utilisées dans ce travail ont montré une grande efficacité, pour les études cinétiques et analytique.

Les conditions expérimentales optimisées ont été déterminées par la variation de temps de préconcentration, la constitution de la pâte de carbone, 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, dans la plus part des cas, 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.

Les modificateurs ne sont pas solubles dans l'eau, non toxiques et non polluants. Aucune relargage de l'électrode, à cause de la faible solubilité des modificateurs en solution aqueuse n'a été observé.

Références

- [1] A. Stoch, A. Brozek, G. Kmita, J. Stoch, W. Jastrzebski and A. Rakowska, *Molecular Structure*, 596 (2001) 191-200.
- [2] V. Schaller, *Oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes du types méta support/dépôt conducteur*, Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [3] B. N. Chandrashekar¹, B. E. Kumara Swamy¹, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 3 (2011) 227-232.
- [4] X. Kanga, J. Wang, H. Wua, J. Liua, Ilhan A. Aksay, *Talanta* 81 (2010) 754–759.
- [5] S. El Qouatli, R. Najih, V. Hambate and A. Chtaini, *Pharmaceut. Anal. Acta*, 4 (2013) 1-5.
- [6] X.H. Kang, J. Wang, H. Wu, I.A. Aksay, J. Liu, Y.H. Lin, *Biosens. Bioelectron.* 25 (2009) 901.
- [7] W. Okiei, M. Ogunlesi, L. Azeez, V. Obakachi, M. Osunsanmi, G. Nkenchor, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4 (2009) 276 – 287.
- [8] A. S. Lamari, A. El fattouh, S. E. El quouatli, R. Najih, A. Chtaini, *Acta Technica Corviniensis*, 2 (2013) 39-42.
- [9] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, *J. Jap. Soc. Corros. Engng.*, 27 (1978) 573.
- [10] A. NASEER, A. Y. KHAN, *Turk J Chem* 33 (2009) , 739 – 750.
- [11] H. G. Valery, T. Rosie Ngono , H. Saâdane , M. Ennachte, M. Khouili, A. Hafid, L. Benoît and A. Chtaini, *Pharmaceut . Anal . Acta*, 4 (2013) 1-4.
- [12] N. Belkhamza , M. Ksibi and A. Chtaini, *American Journal of Advanced Drug Delivery*, 2 (2014) 1-11.

Chapitre IV

**Préparation et caractérisation des électrodes
à pâte de carbone graphite modifiées par Le
phosphate naturel (PN)**

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

I. Partie expérimentale

I.1. Appareillages

Les expériences électrochimiques ont été menées par un potentiostat voltalab (PGSTAT 100 modèle, Eco Chemie B.V., Utrecht, The Netherlands) contrôlé par le logiciel voltalab master 4. L'électrode à pâte du carbone modifiée par le phosphate naturel a été utilisée 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. Préparation de CPE-PN

L'électrode à pâte du carbone modifiée a été préparée en mélangeant entièrement le phosphate naturel avec 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 0.1256 cm²). Le contact électrique est établi avec une barre de carbone.

Le phosphate naturel utilisé dans ce travail provient de la région de Khouribga (Maroc) [1].

I.3. Procédure

La surface d'électrode obtenue a été lissée par un papier propre et lisse, lavée avec l'eau bidistillée, et séchée à la température du laboratoire. En fin l'électrode est transférée dans une cellule électrochimique, de 20 ml de capacité, contenant 0.1 mol l⁻¹ de Na₂SO₄ et la substance à analyser. L'ensemble est barboté avec l'azote pur pendant 10 min. L'électrode de travail a été préconcentrée dans la solution contenant l'analyte à un circuit ouvert.

Dans un premier temps, la procédure consiste à mesurer la réponse électrochimique de modificateur de la pâte du carbone dans l'électrolyte Na₂SO₄ (0.1 mol l⁻¹) contenant une concentration fixe de la substance analysée.

Le comportement électrochimique de la substance adsorbée a été étudié par voltamétrie cyclique et voltamétrie à onde carrée à la surface d'électrode à pâte de carbone modifiée.

II. Résultats et discussion

II.1. Caractérisation de phosphate naturel

La morphologie de la surface de phosphate naturel a été observée par microscopie électronique à balayage (figure 69). Le traitement décrit auparavant donne des particules compactes de fractions comprises entre 100 et 400 μm riches en phosphate, ce qui constitue un facteur important pour le contrôle de la corrosion [2]. Le phosphate naturel traité a la composition chimique suivante: CaO (54.12%), P₂O₅ (34.24%), F⁻ (3.37%), SiO₂ (2.42%), SO₃ (2.21%), CO₂ (1.13%), Na₂O (0.92%), MgO (0.68%), Al₂O₃ (0.46%), Fe₂O₃ (0.36%), K₂O (0.04%) et plusieurs métaux d'ordre de ppm.

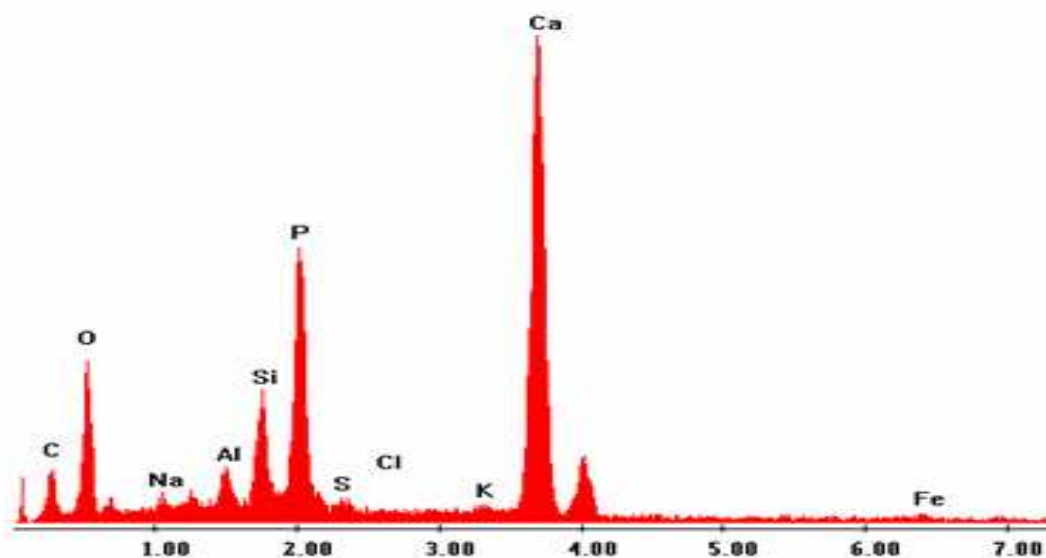
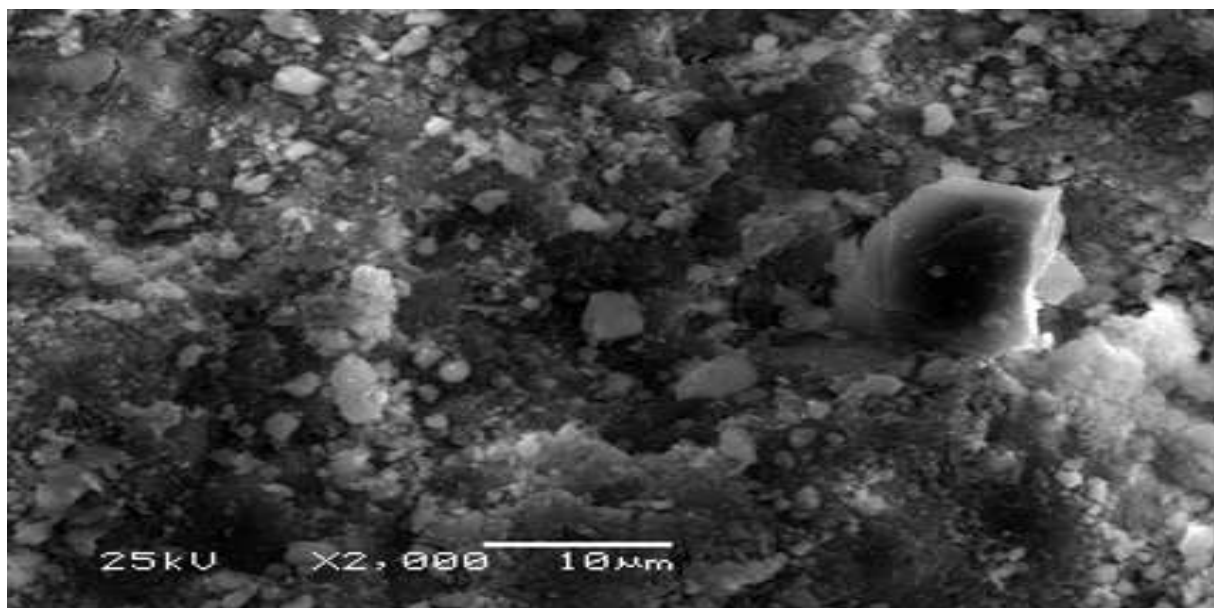


Figure 69 : Micrographie électronique et composition chimique de phosphate naturel.

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 70) et la spectroscopie d'émission infrarouge (figure 71).

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

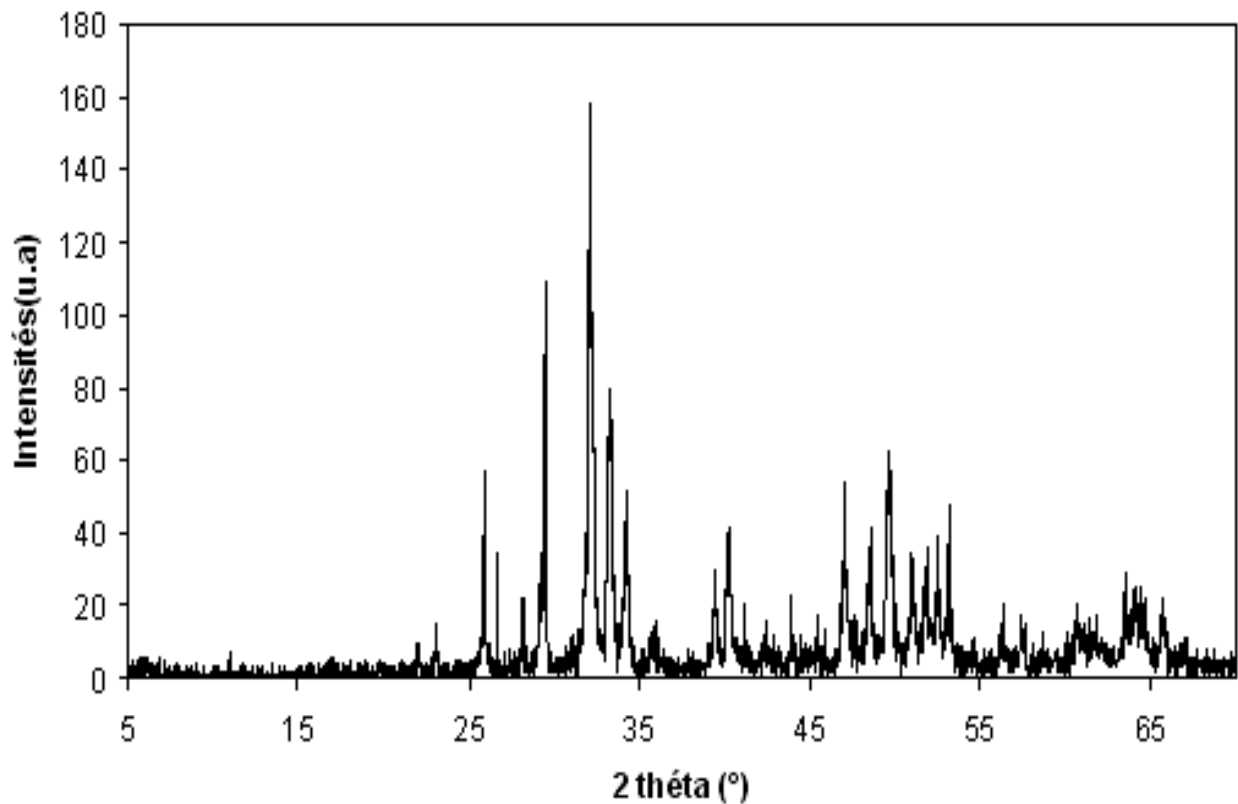


Figure 70 : Spectre de diffraction X de phosphate naturel après traitement.

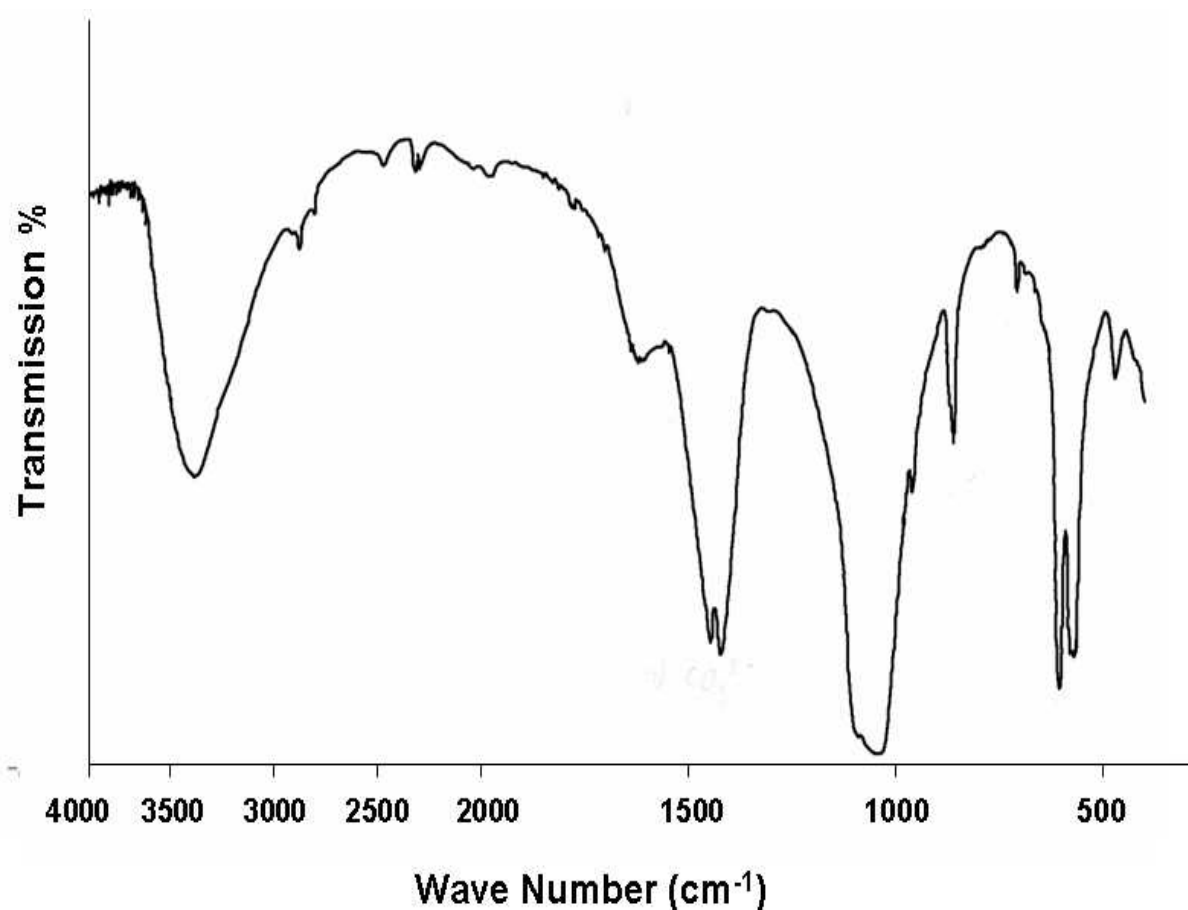


Figure 71 : Spectre d'adsorption infrarouge de phosphate naturel traité à 900°C.

II.2. Analyse électrochimique des produits toxiques

II.2.1. Détection du phénol

II.2.1.1 Comportement électrochimique de CPE-PN

La figure 72 représente les voltamogrammes cycliques enregistrés, en milieu électrolytique (Na_2SO_4 ; 0,05 M ; pH=5) dans la gamme de potentiel comprise entre -1,5 V et 1,8 V, respectivement, a) par la pâte de carbone, et b) l'électrode CPE-NP à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

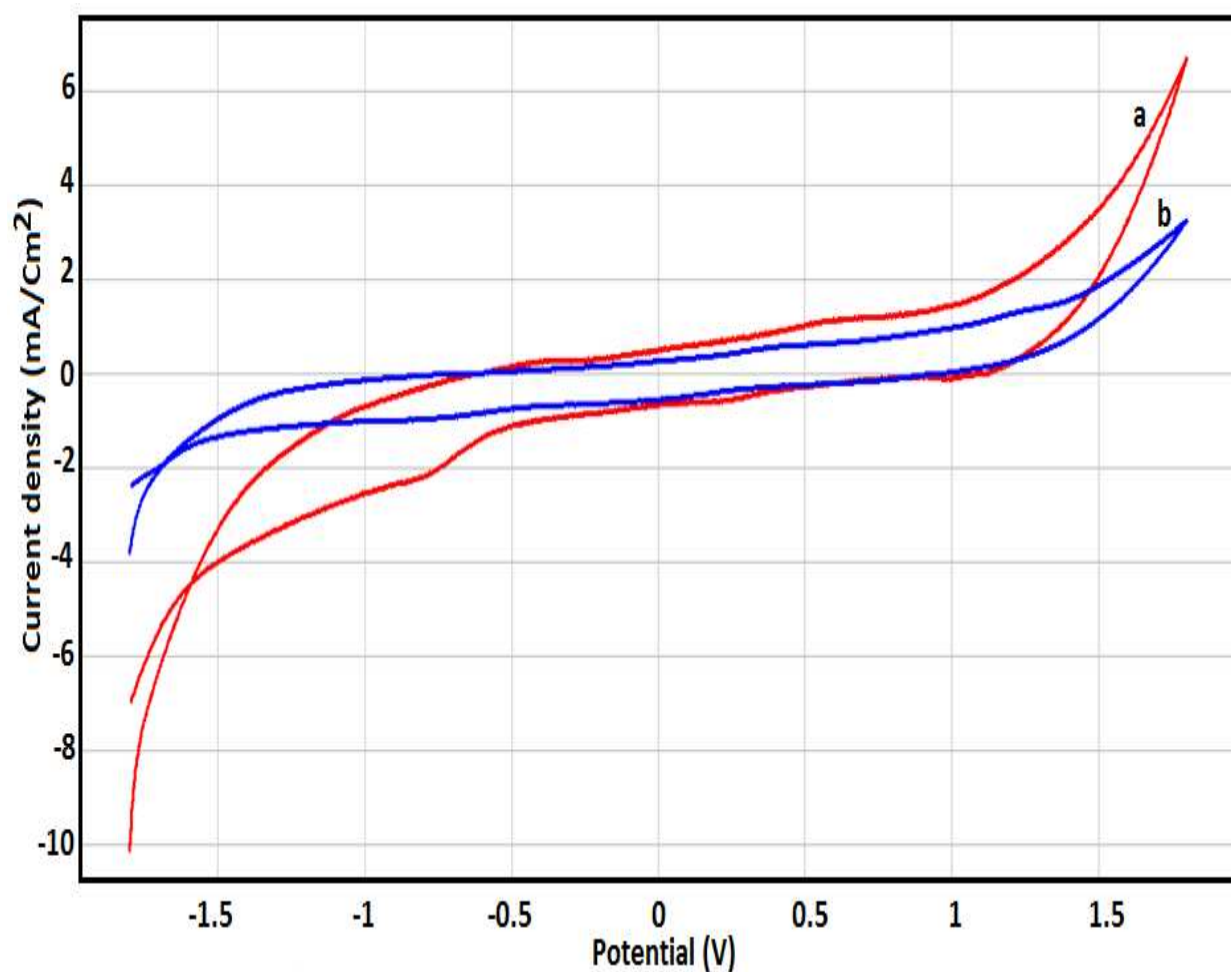


Figure 72 : Voltamogrammes cycliques enregistrés par: (a) CPE et (b) CPE-PN dans 0,05 M de Na_2SO_4 (pH=5) à 100 mV /s.

Les voltamogrammes enregistrés pour les deux électrodes, en milieu électrolytique, présentent des allures différentes, ce qui suggère que la pâte de carbone est bien modifiée par le phosphate naturel.

II.2.1.2. Détermination du phénol

L'oxydation du phénol sur CPE-PN a été étudiée par la voltamétrie cyclique (Figure 73).

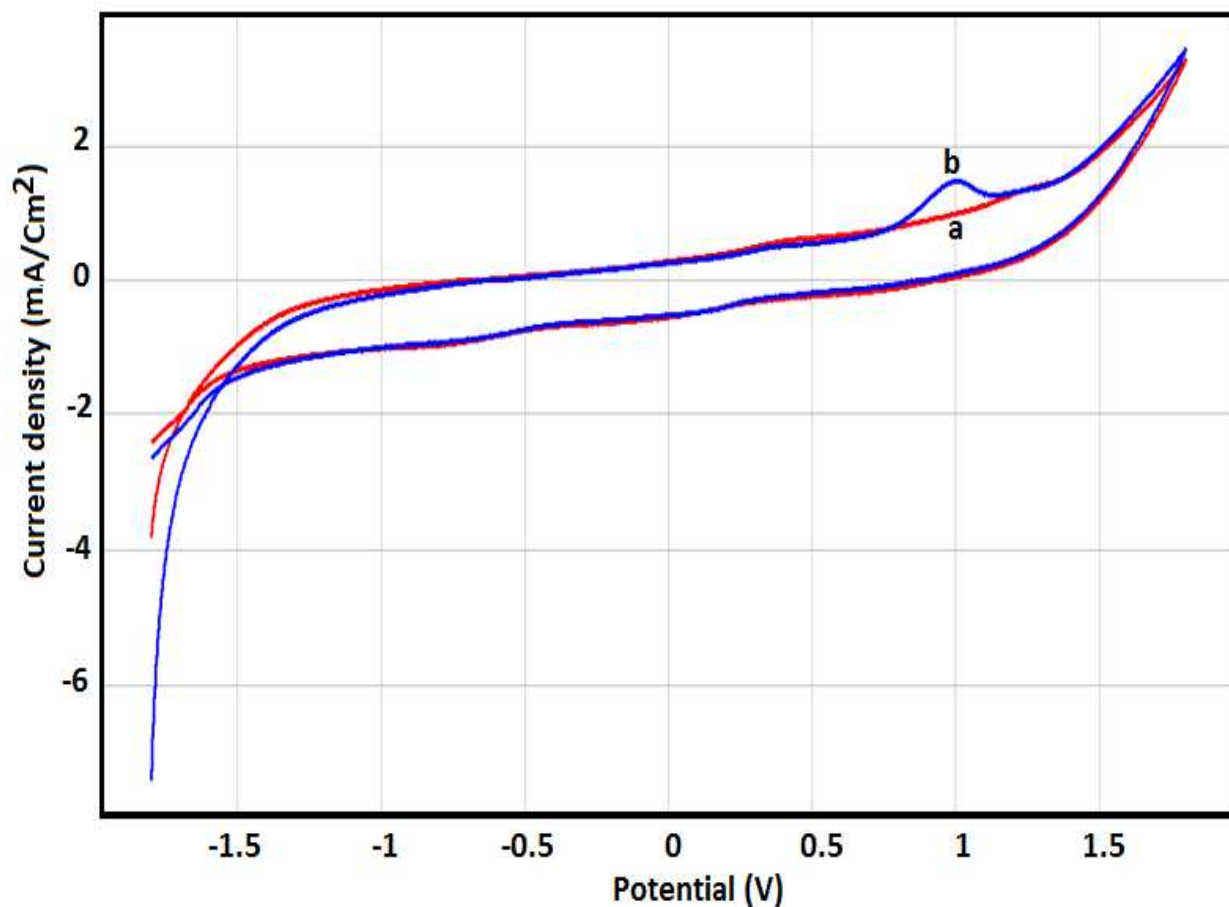


Figure 73 : Voltammogrammes cycliques obtenus par CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 4 mM de phénol dans 0,05M de Na_2SO_4 (pH=5), $V=100$ mV/S.

Comme nous pouvons le constater sur la figure (73), en milieu acide sans phénol, aucun pic n'est observé sur le voltammogramme (a). Par contre, en présence de phénol, le pic correspondant à l'oxydation du phénol est bien défini ($i_p=1,467\text{mA/cm}^2$) à 1V.

La présence d'un seul pic d'oxydation anodique, suggère que le processus électrochimique du phénol est totalement irréversible, ce qui confirme les résultats antérieurs (chap. III).

II.2.1.3. Optimisation des conditions expérimentales

Les conditions optimales pour la réaction électrochimique ont été établies en mesurant les densités de courant du pic d'oxydation, en fonction de tous les paramètres.

II.2.1.3.1. Influence du temps d'accumulation

La figure 74 représente l'influence du temps d'accumulation sur la densité de courant du pic d'oxydation du phénol (I_{pic}). Nous pouvons constater que I_{pic} relative, à l'oxydation de 3 mmol L^{-1} du phénol, augmente fortement dans les premières quatre minutes, puis il y'a apparition d'un plateau, qui correspond à une saturation de l'électrode, ce phénomène dure environ vingt minutes puis les densités de courant chutent à des valeurs faibles. Le temps d'accumulation retenu est de 4 min.

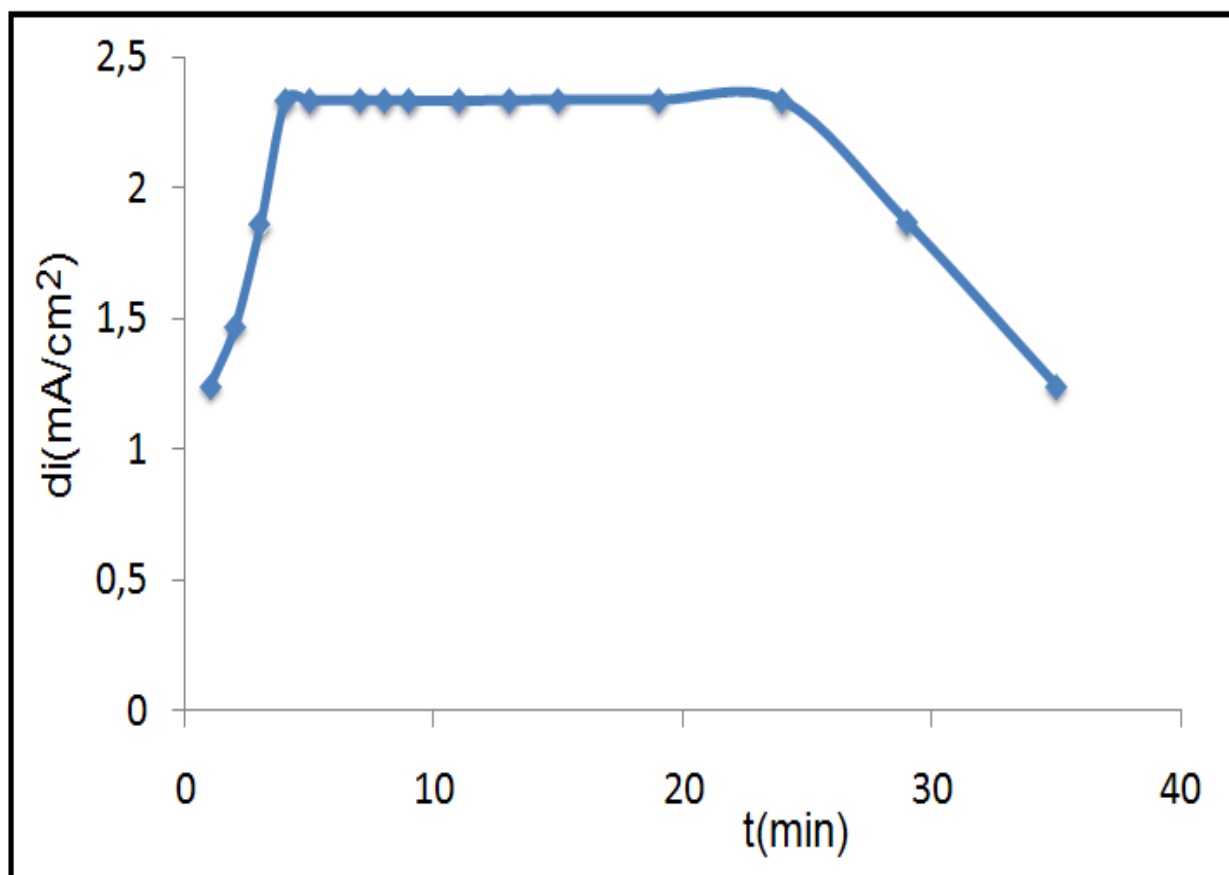


Figure 74 : Influence du temps de preconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol (3 mmol l^{-1}) dans Na_2SO_4 ($0,05\text{M}$) à $\text{pH}=5$ pour CPE-PN.

II.2.1.3.2. Effet de la vitesse de balayage

La figure 75, représente les voltamogrammes cycliques, enregistrés en présence de phénol dans la cellule électrochimique, à des vitesses de balayage variables de 40 à 140 mV/S. Nous pouvons constater que la hauteur du pic relatif à l'oxydation du phénol, augmente avec la vitesse de balayage. La figure 76 représente la relation linéaire entre les densités de courants anodiques et la vitesse de balayage.

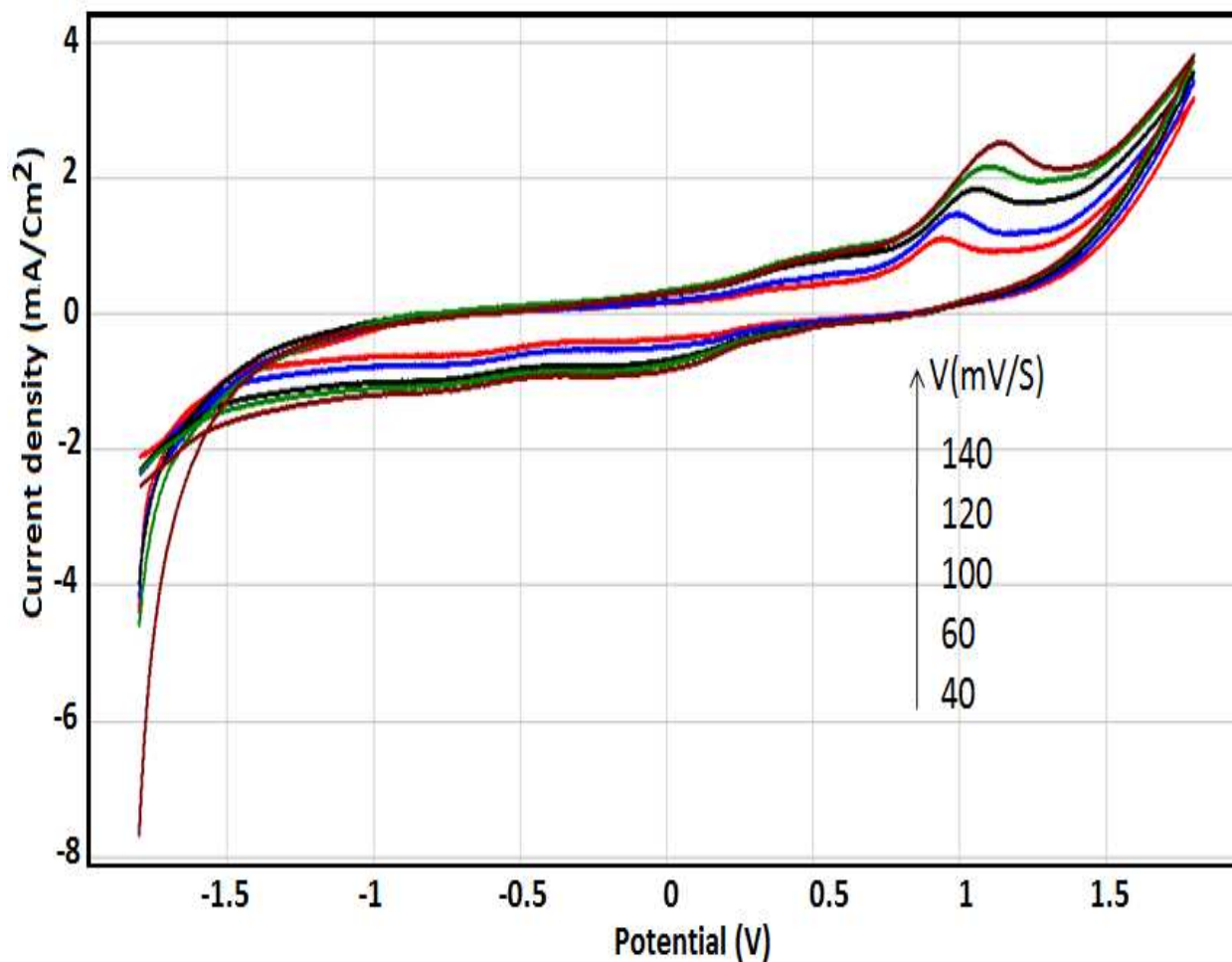


Figure 75 : Voltamogrammes enregistrés par CPE-PN avec 8 mM de phénol dans 0.05M de Na₂SO₄ (pH=5) à différentes vitesses de balayage de 40 à 140 mV.s⁻¹.

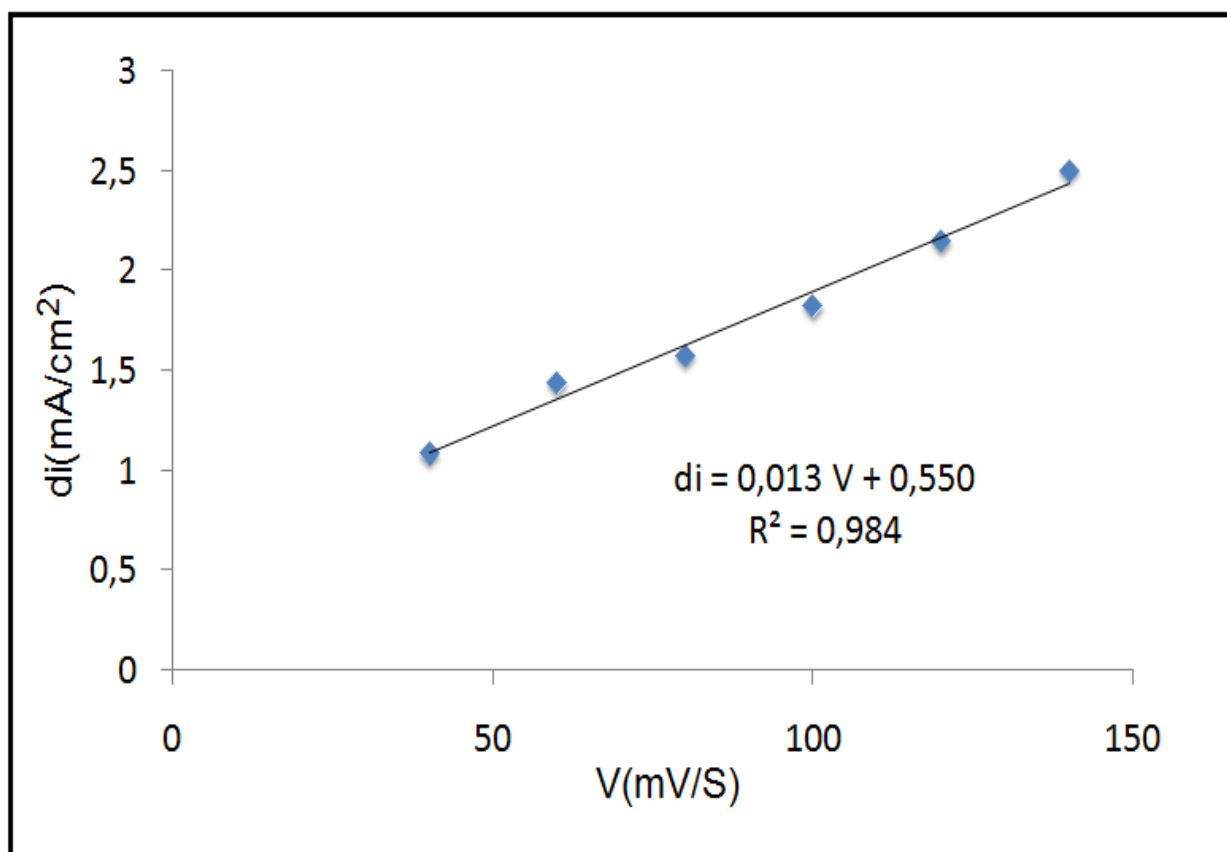


Figure 76 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydation du phénol obtenus par VC sur CPE-PN.

II.2.1.3.3. Courbe d'étalonnage

La figure 77 montre les voltamogrammes cycliques enregistrés à la surface de l'électrode CPE-NP, dans une solution $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ($\text{pH} = 5$), contenant différentes concentrations de phénol, à 100 mV/s . Les densités de courant du pic anodique augmentent linéairement avec la concentration du phénol (Fig. 78).

La limite de détection est de $7,56 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$, la quantification limite est de $2,52 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

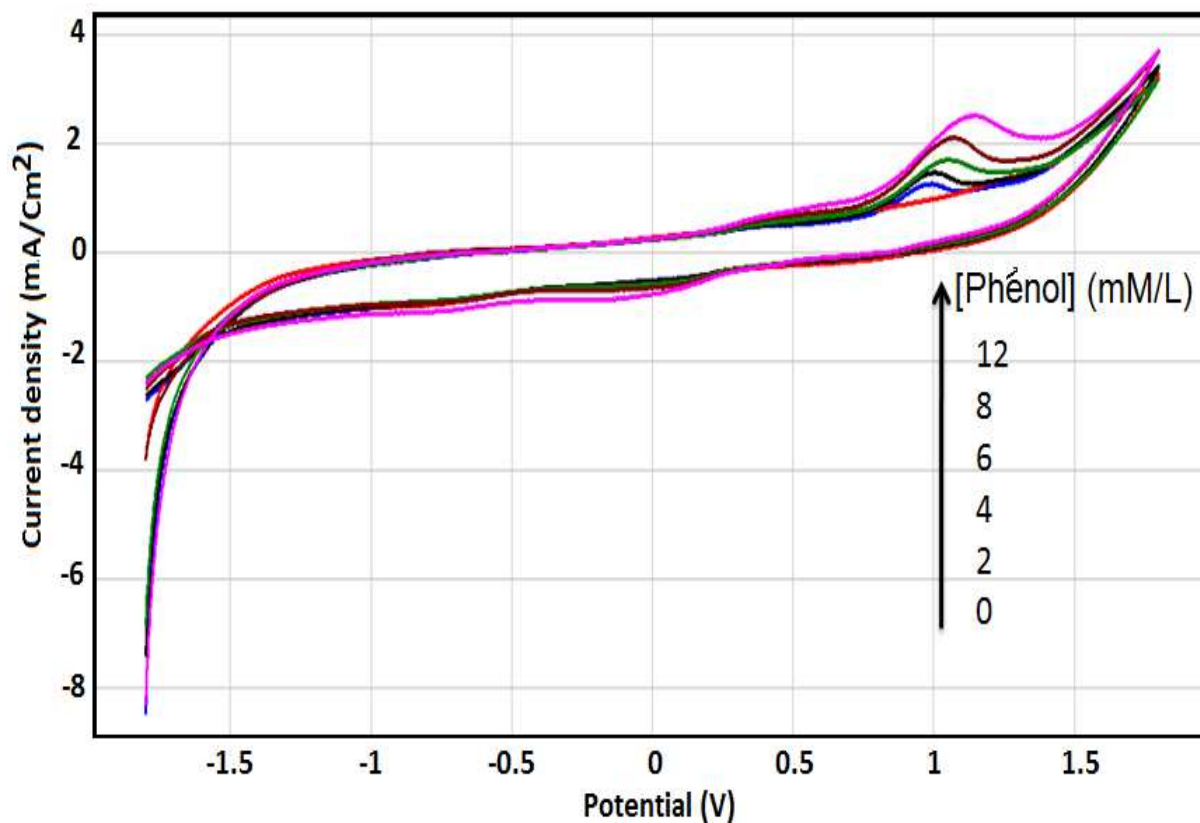


Figure 77 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de phénol dans 0,05 M de Na₂SO₄ (pH = 5) sur CPE-PN, V= 100 mV S⁻¹.

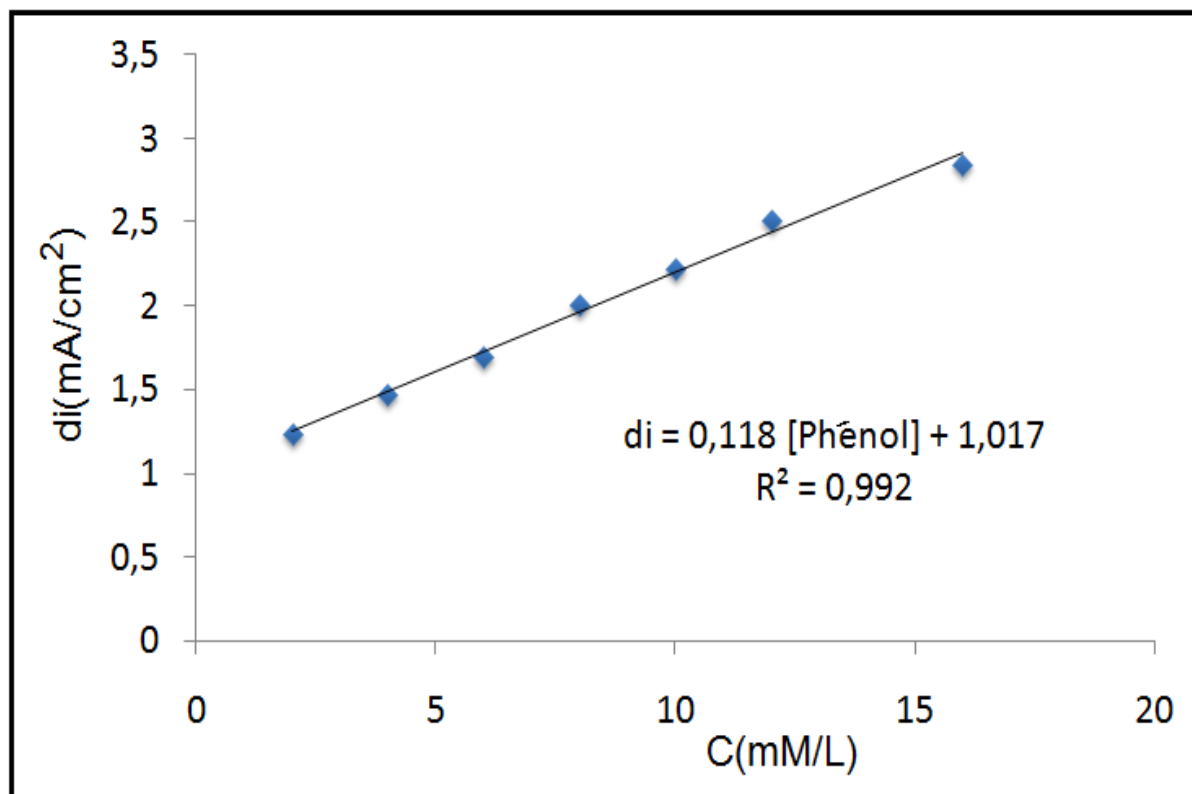


Figure 78 : Influence de la concentration du phénol sur l'intensité des pics d'oxydation sur CPE-PN.

II.2.1.3.4. Influences de pH

La figure 79 montre l'effet du pH de la solution électrolytique Na_2SO_4 (0.05 mol l^{-1}), contenant du phénol (16 mmol l^{-1}), sur la hauteur des pics d'oxydation du phénol.

Les courants anodiques diminuent progressivement avec l'augmentation du pH jusqu'à pH neutre, probablement, les protons occupent les sites actifs destinés au phénol. Les densités de courant d'oxydation du phénol augmentent à pH basiques.

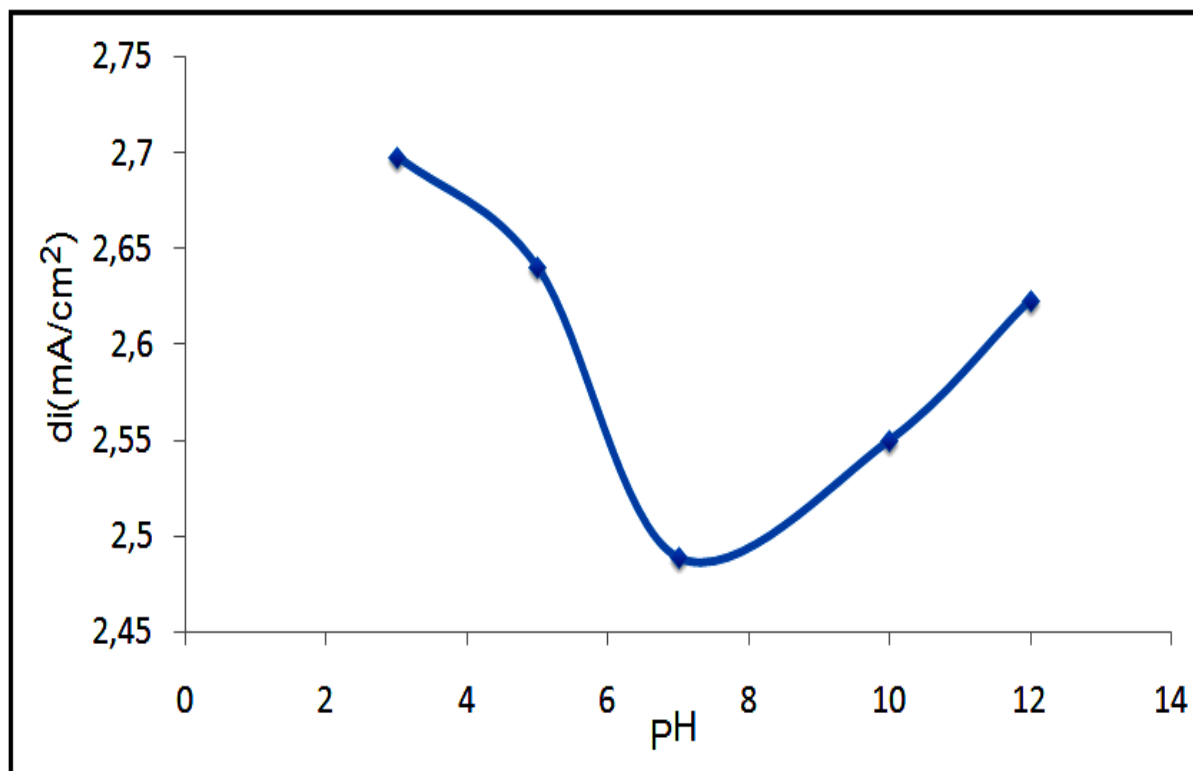


Figure 79 : Influence du pH sur l'intensité des pics d'oxydation du phénol obtenus par VC sur CPE-PN.

II.2.2. Détection du p-aminophénol

II.2.2.1. Pic d'oxydoréduction du p-aminophénol

Le comportement électrochimique du p-aminophénol à la surface de CPE-PN, a été étudié par la voltamétrie cyclique dans une solution tampon à $\text{pH}=7$ et avec une vitesse de balayage égale à 100 mV.S^{-1} .

La figure 80 montre les voltamogrammes cycliques en absence et en présence de $0,45 \text{ mmol/l}$ du p-aminophénol, qui présentent deux pics redox, un pic anodique ($d_i=0,304 \text{ mA/cm}^2$) dans le sens du balayage anodique vers environ $-69,3 \text{ mV}$ et un pic cathodique ($d_i=-0,225 \text{ mA/cm}^2$) à un potentiel de -208 mV . A partir de la valeur de la

différence des valeurs des potentiels anodique et cathodique, nous pouvons conclure, à priori, qu'il s'agit d'un système redox. (Figure 29)

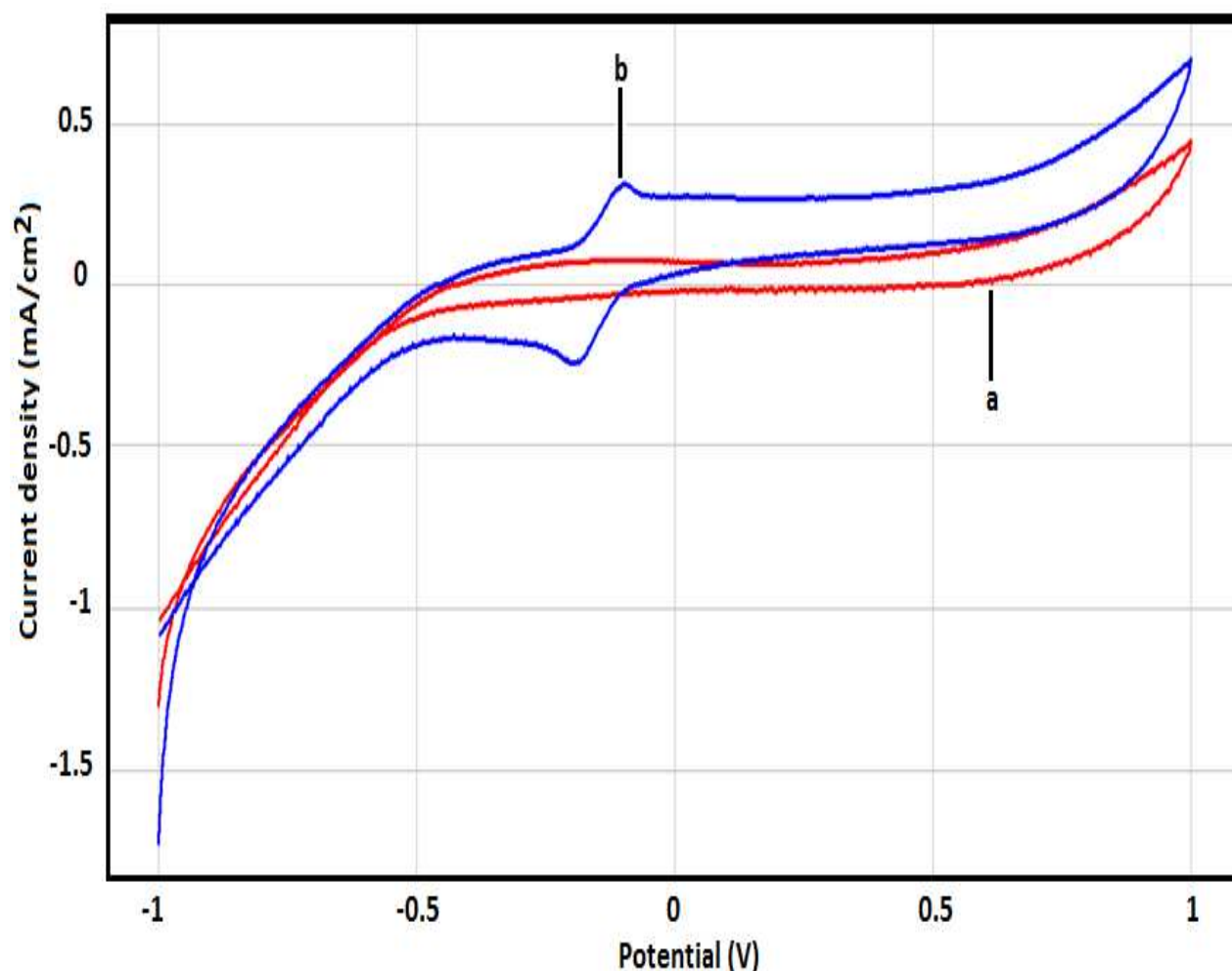


Figure 80 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 0,45 mM de p-AP dans 0,1M de Na_2SO_4 , $V=100$ mV/S.

II.2.2.2. Optimisation des conditions expérimentales

II.2.2.2.1. Influence du temps d'accumulation

La variation du temps d'accumulation a été examinée pour la solution contenant 0,9 mmol/l dans l'intervalle du temps compris entre 0 et 45 min.

La figure 81 montre l'influence du temps d'accumulation sur la densité de courant du pic d'oxydation du p-aminophénol. Nous constatons que les densités du courant anodiques augmentent, progressivement, pendant les dix premières minutes d'accumulation de l'électrode dans la solution, pour la suite des manipulations nous adopterons 10 minutes.

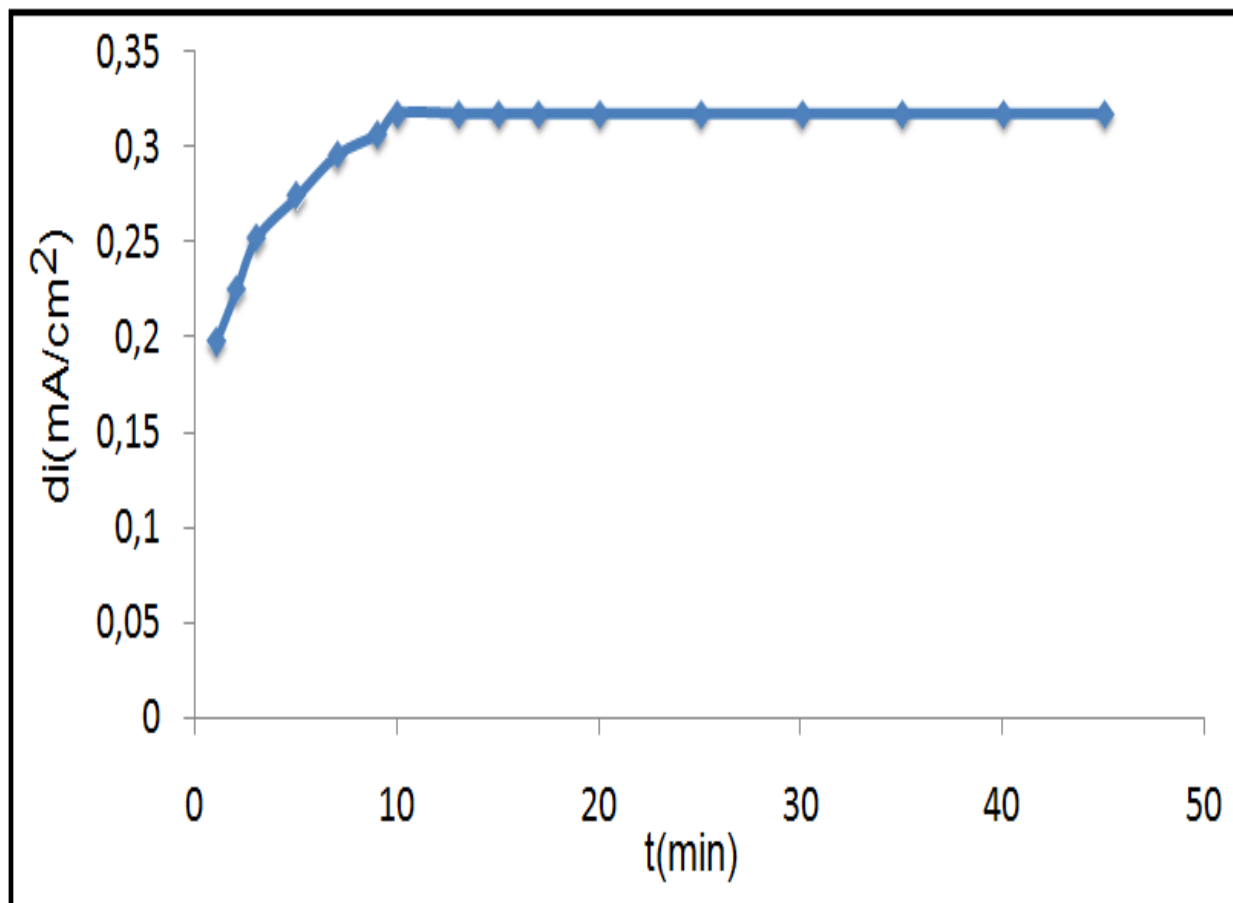


Figure 81 : Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du p-AP ($0,9 \text{ mmol l}^{-1}$) dans $0,1\text{M}$ de Na_2SO_4 pour CPE-PN.

II.2.2.2.2. Effet de la vitesse de balayage

Sur la figure 82, nous présentons les voltammogrammes cycliques, enregistrés pour l'électrode de carbone graphite modifiée par le phosphate naturel, à différentes vitesses de balayage (de 40 à 140 mV/S), en milieu électrolytique contenant le p-aminophénol.

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

Sur la figure 83, nous montrons la linéarité de l'évolution des densités de courant, anodiques et cathodiques avec la vitesse de balayage.

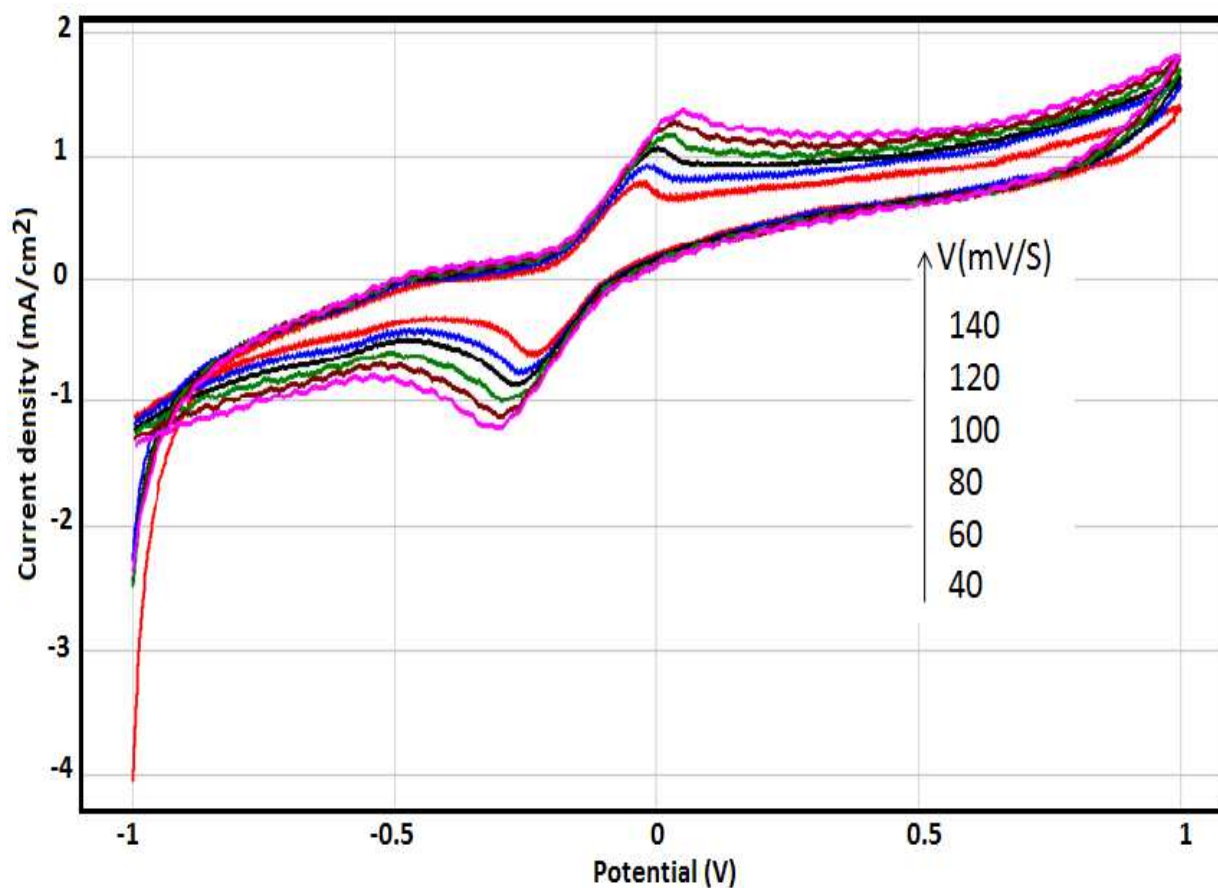


Figure 82 : Voltammogrammes enregistrés par CPE-PN en présence de 1,83 mM de p-AP dans 0.1M de Na_2SO_4 à différentes vitesses de balayage de 40 à $140 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

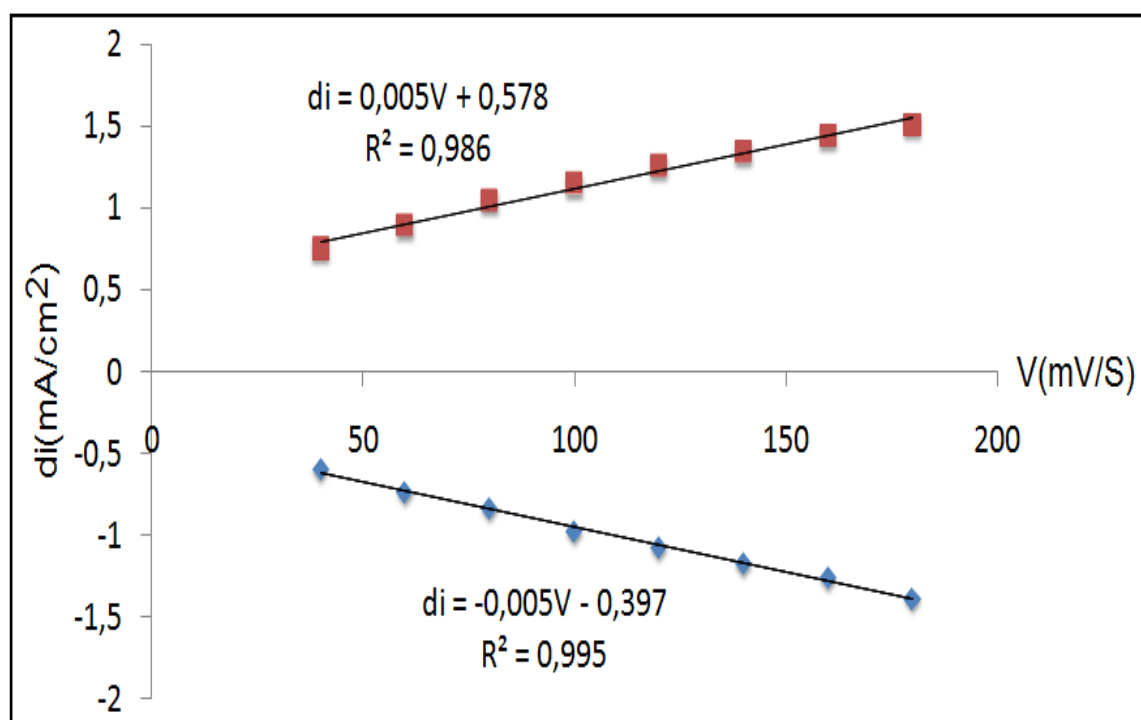


Figure 83 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du p-AP obtenus par VC sur CPE-PN.

II.2.2.2.3. Courbe d'étalonnage

La figure 84, montre l'effet de la variation de la concentration de p-aminophénol sur les voltamogrammes cycliques, enregistrés pour l'électrode de carbone modifiée par le phosphate naturel, en milieu électrolytique Na_2SO_4 (0.1M), la vitesse de balayage est fixée à 100 mV/s. Nous constatons que la hauteur des pics augmente avec l'augmentation de la concentration du p-aminophénol. Les pics anodiques se déplacent vers les potentiels positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage tandis que les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels négatifs au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente.

La figure 85 représente l'évolution de la densité de courant d'oxydoréduction du p-aminophénol en fonction de la concentration.

La limite de détection est de $5,08 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ et $1,85 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ pour le pic d'oxydation et le pic de réduction respectivement. La quantification limite est de $1,69 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ et $6,18 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ respectivement pour l'oxydation et la réduction.

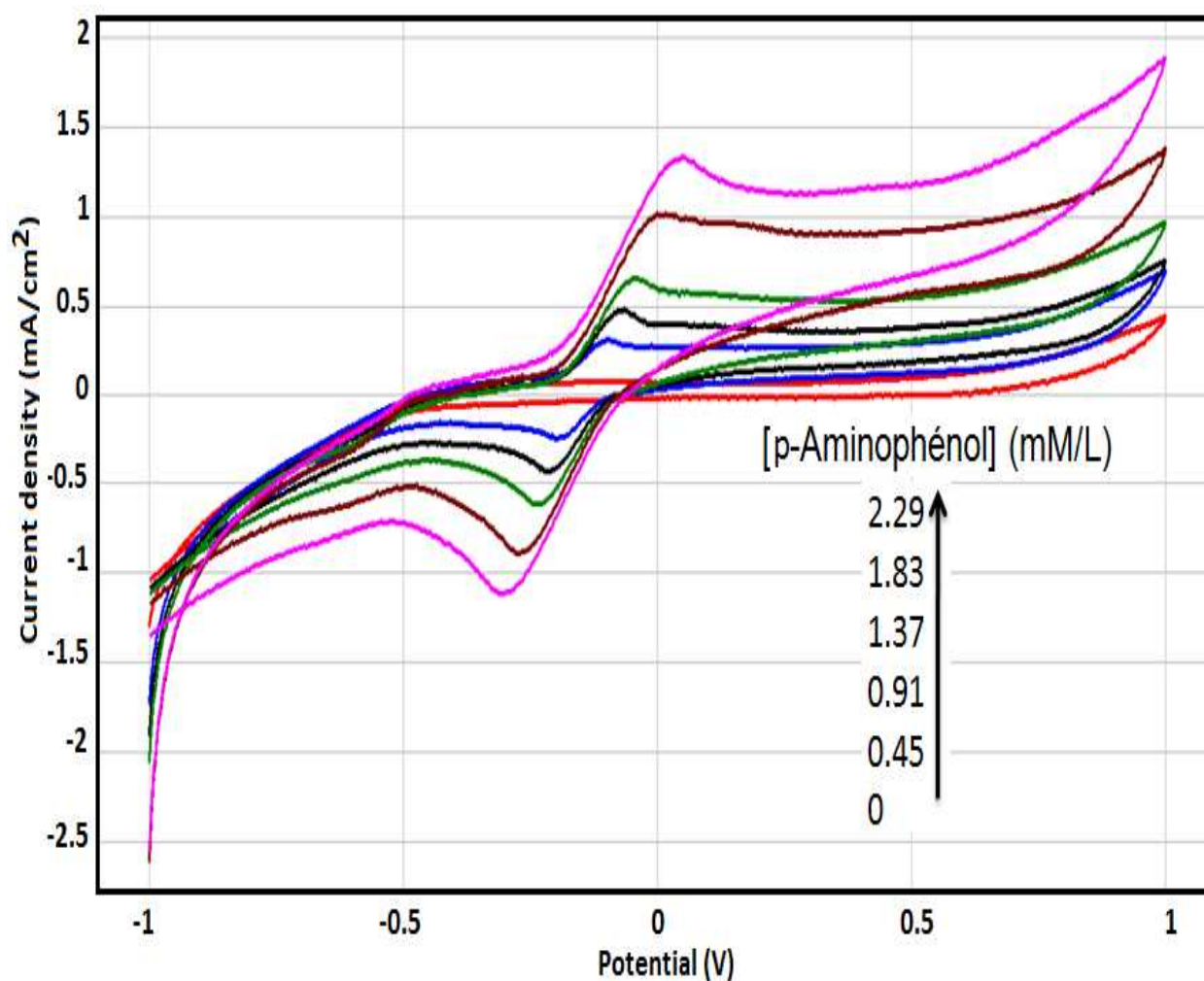


Figure 84 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de p-AP dans 0,1 M de Na_2SO_4 sur CPE-PN, $V= 100 \text{ mV S}^{-1}$.

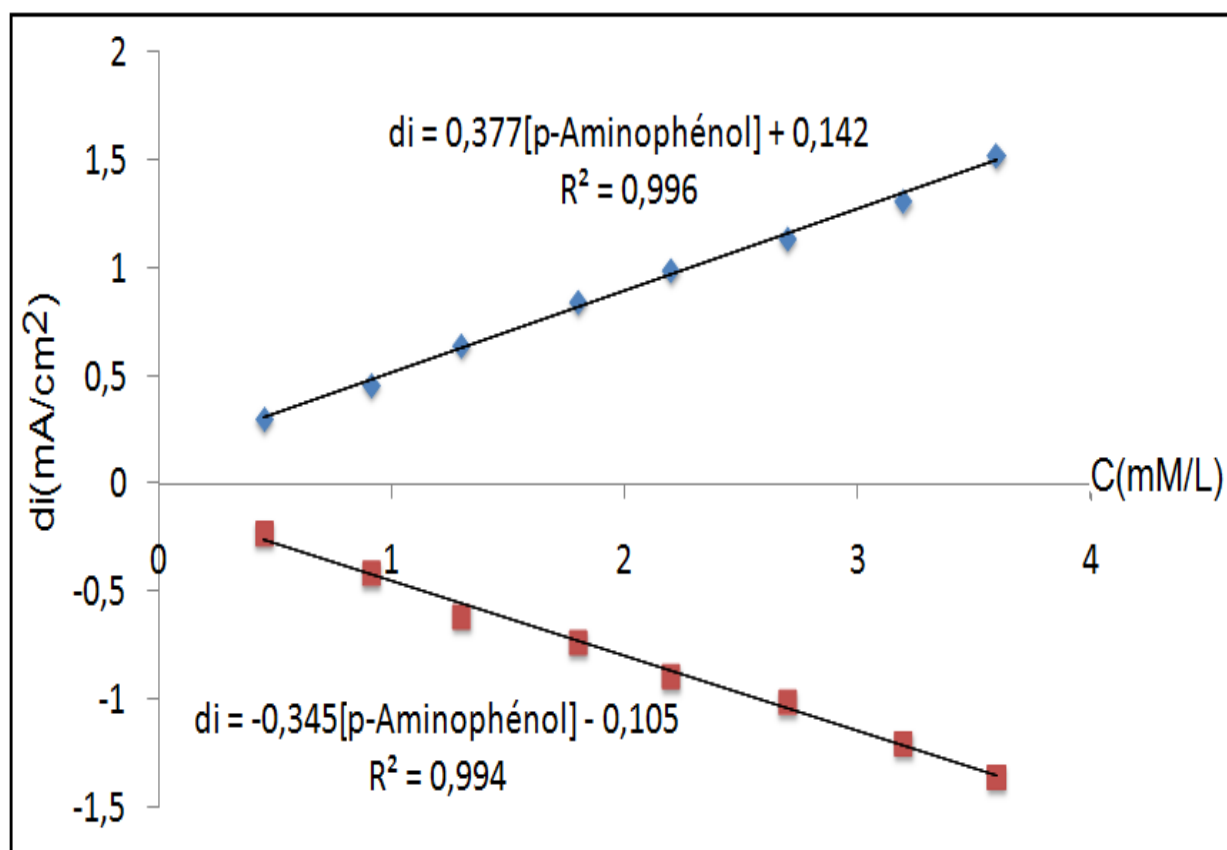


Figure 85 : Influence de la concentration du p-AP sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenus par VC sur CPE-PN.

II.2.2.2.4. Influence de pH

L'évolution des densités de courant des pics, anodiques et cathodiques, avec le pH est représentée dans la figure 86. Nous constatons que les pH acides ne sont pas favorables à l'adsorption du p-aminophénol à la surface de l'électrode, en raison, de la forte concurrence des protons.

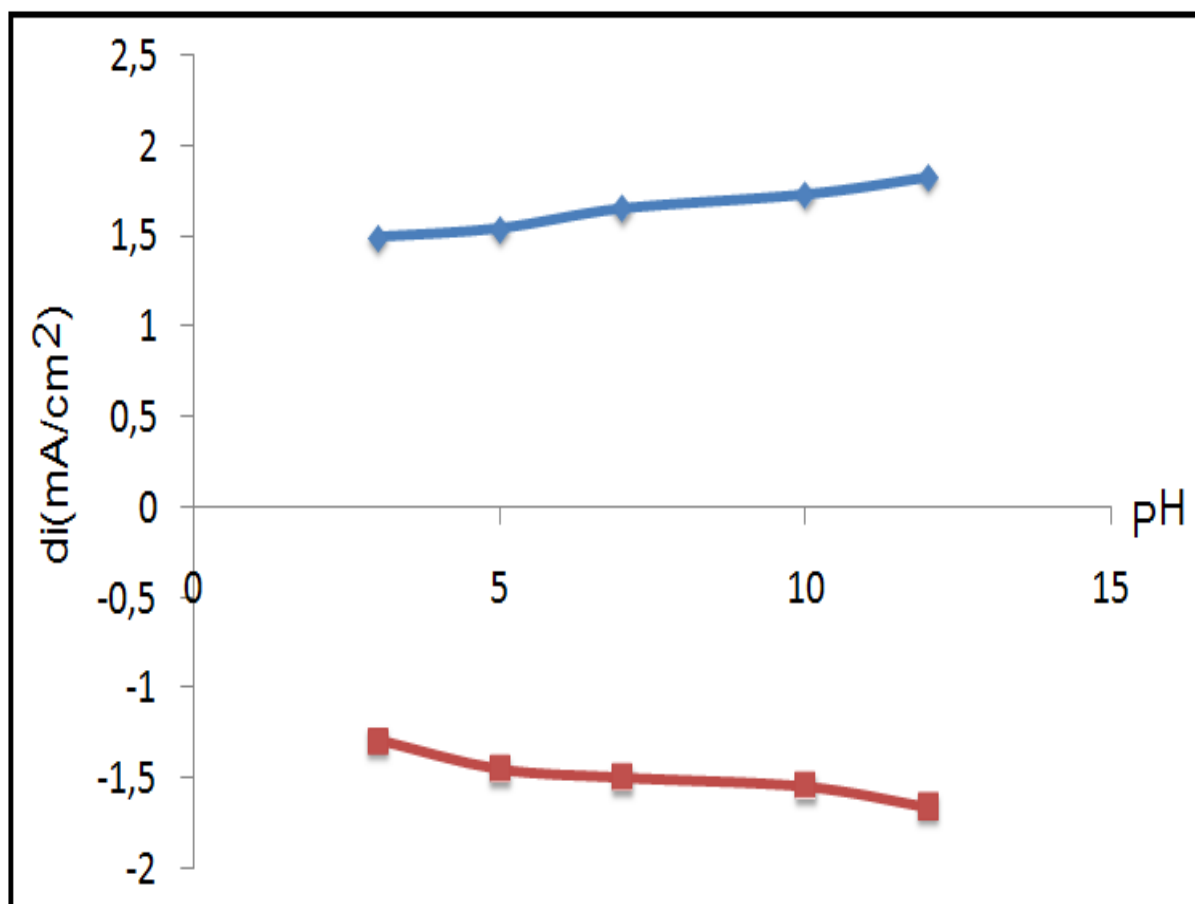


Figure 86 : Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du p-AP obtenus par VC pour CPE-PN.

II.2.3. Détection d'acide 3-nitrophtalique

II.2.3.1. Voltamétrie cyclique

La figure 87 représente les voltammogrammes cycliques obtenus, en absence (courbe a) et en présence (courbe b), de 0,71mM d'acide 3-nitrophtalique sur CPE-PN, avec une vitesse de balayage égale à 100mVs^{-1} dans la plage de potentiel comprise entre -1,6V et 1V, dans la solution électrolytique 0,1M de Na_2SO_4 (pH=5).

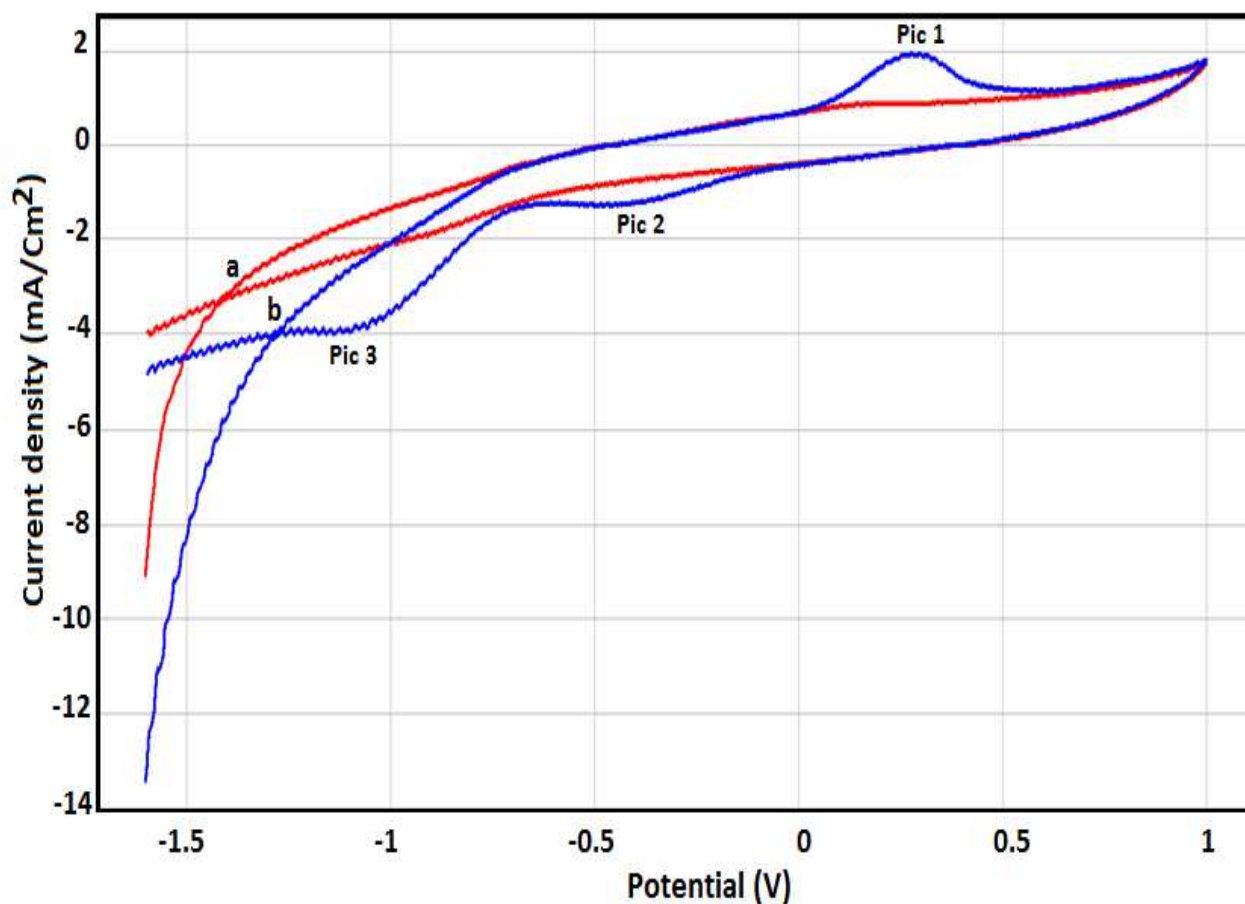
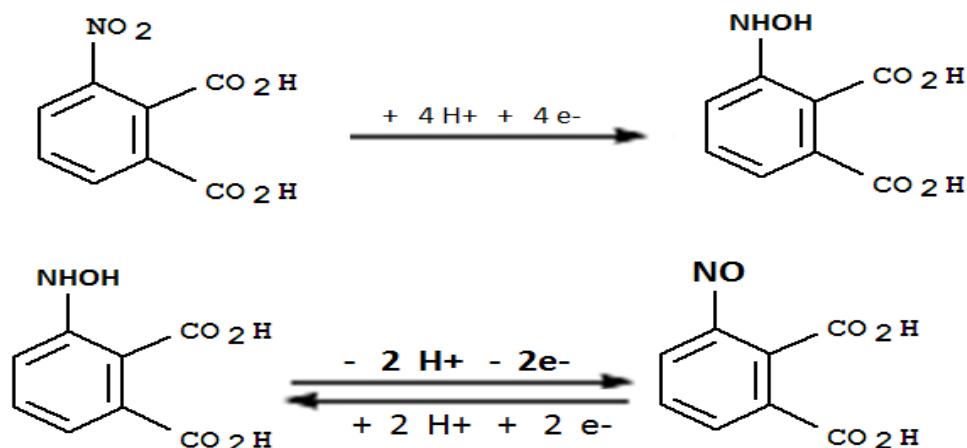


Figure 87 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 0,71 mM d'A3N dans 0,1M de Na_2SO_4 (PH=5) avec $V=100$ mV/S.

Nous observons lors de balayage anodique le pic 1 ($di=2,51\text{mAc}m^{-2}$) à 0,28V et deux pics cathodiques (Pic 2) ($di=-1,52\text{mAc}m^{-2}$) et (Pic 3) ($di=-4,45\text{mAc}m^{-2}$) à -0,4V et -1V respectivement.

Ces transformations peuvent être associées aux réactions électrochimiques suivantes:



II.2.3.2. Influence du temps de préconcentration

La figure 88 montre l'effet du temps d'accumulation sur la densité du courant de Pic. Les densités de courant du pic 1 augmentent fortement dans les premières six minutes, et restent ensuite constantes. Le temps d'accumulation est retenu égal à 6 min dans les expériences suivantes.

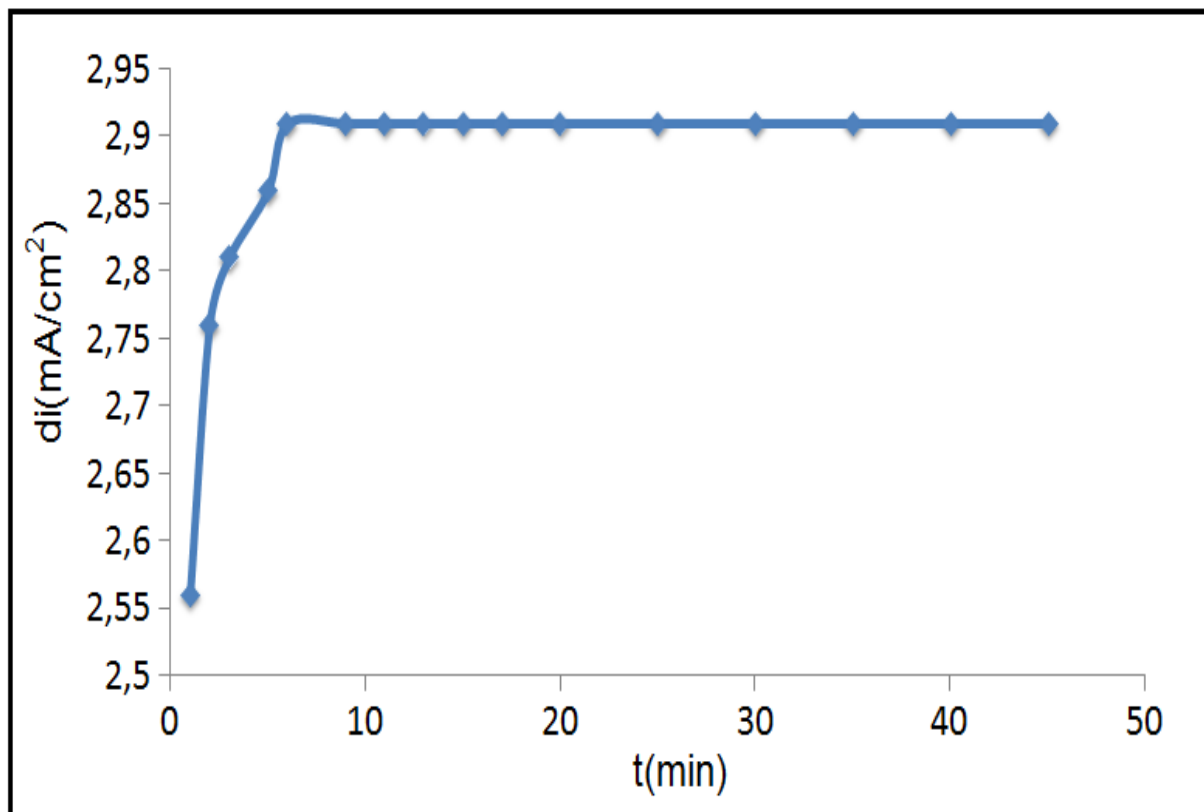


Figure 88 : Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic 1 en présence de 0,5 mM d'A3N dans 0,1M de Na₂SO₄ (pH=5) pour l'électrode CPE-PN.

II.2.3.3. Effet de la vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage sur les densités de courant des pics, a été examiné dans une solution électrolytique 0,1 M de Na₂SO₄ (pH =5).

La figure 89 montre les voltammogrammes cycliques obtenus pour différentes valeurs de vitesse de balayage (de 60 à 160 mV.s⁻¹).

La hauteur des pics, d'oxydation et de réduction, augment linéairement avec la vitesse de balayage, (figure 90).

Les équations de régressions linéaires sont:

$$I_{pa} (1) = 0,023V + 0,813 \quad R^2 = 0,995$$

$$I_{pc} (2) = -0,016V - 0,080 \quad R^2 = 0,981$$

$$I_{pc} (3) = -0,022V - 2,815 \quad R^2 = 0,997$$

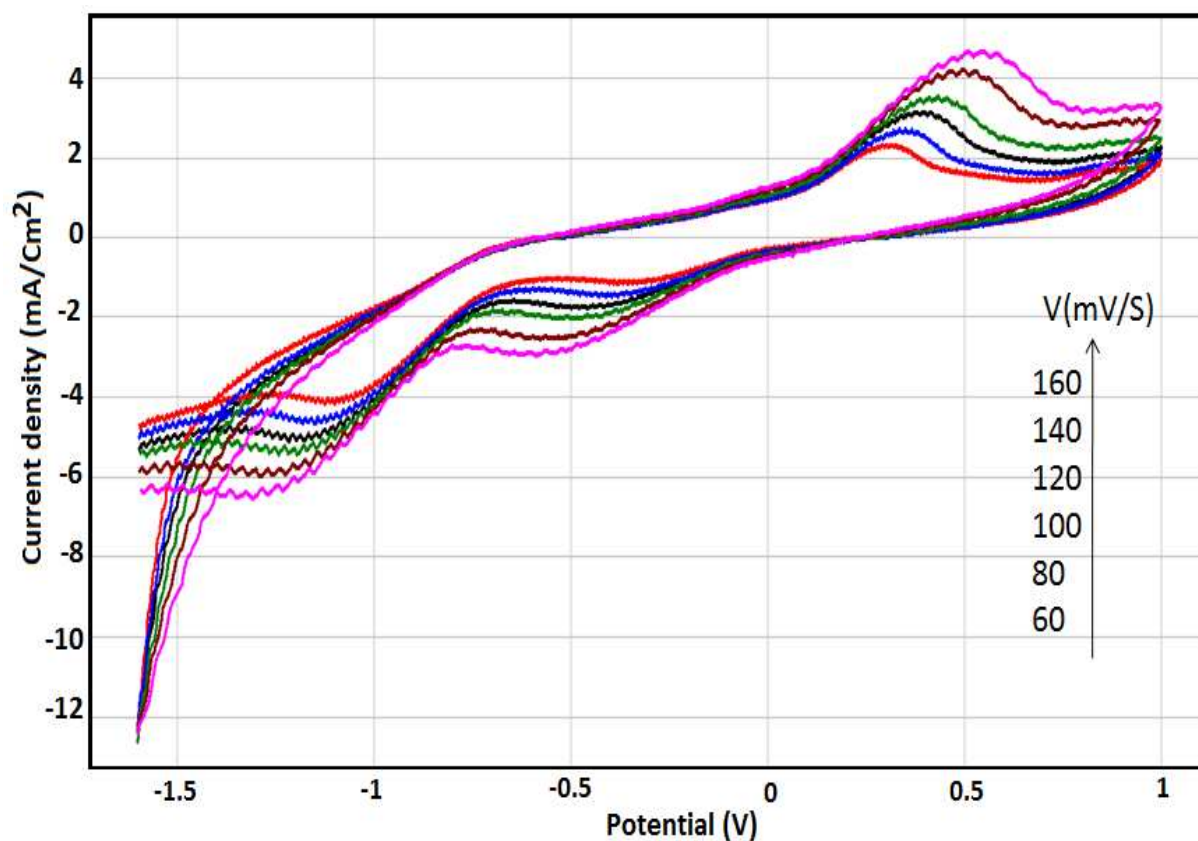


Figure 89 : Voltammogrammes cycliques obtenus par CPE-PN pour 1,2 mM d'A3N dans 0,1M de Na_2SO_4 (pH = 5) à différentes vitesses de balayage.

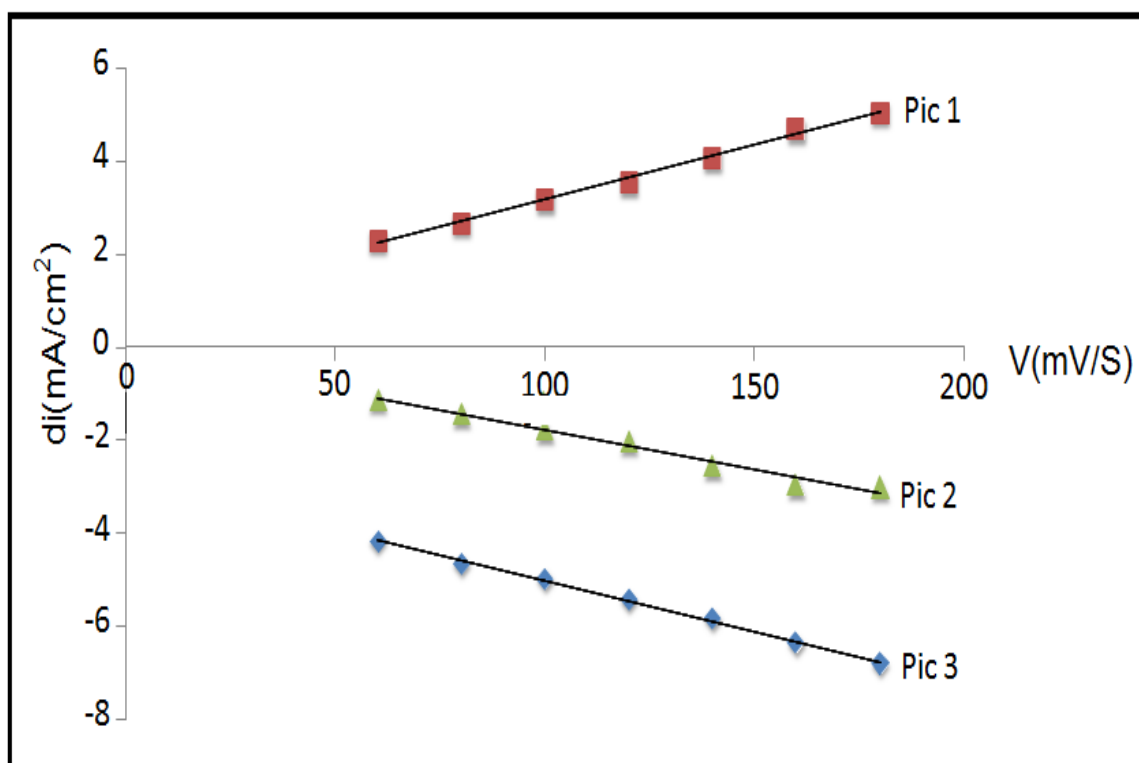


Figure 90 : Etude de l'effet de la variation de la vitesse de balayage sur la réponse voltamétrique d'A3N adsorbé sur CPE-PN.

II.2.3.4. Courbe de calibration

L'effet de la concentration d'acide 3-nitrophthalique sur la densité du courant des pics a été étudié par la voltamétrie cyclique (figure 91). Le milieu électrolytique est une solution 0.1M Na₂SO₄ à pH égal à 5, la vitesse de balayage est de 100 mV/s, nous avons étudié l'effet de la concentration par des additions progressives de différentes concentrations de l'acide 3-nitrophthalique.

La figure 92 illustre l'évolution linéaire de la densité du courant de pic anodique et des pics cathodiques avec la concentration. Les équations de régression linéaire:

$$I_{pa} (1) = 2,640 [A3N] + 0,702 \quad R^2 = 0,994$$

$$I_{pc} (2) = -1,506 [A3N] - 0,528 \quad R^2 = 0,984$$

$$I_{pc} (3) = -2,782 [A3N] - 2,349 \quad R^2 = 0,983$$

La limite de détection est de $1,75 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$; $2,30 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ et $6,73 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ pour les pics 1, 2 et 3 respectivement. La quantification limite est de $5,83 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$; $7,68 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ et $2,24 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ respectivement pour les pics 1,2,3.

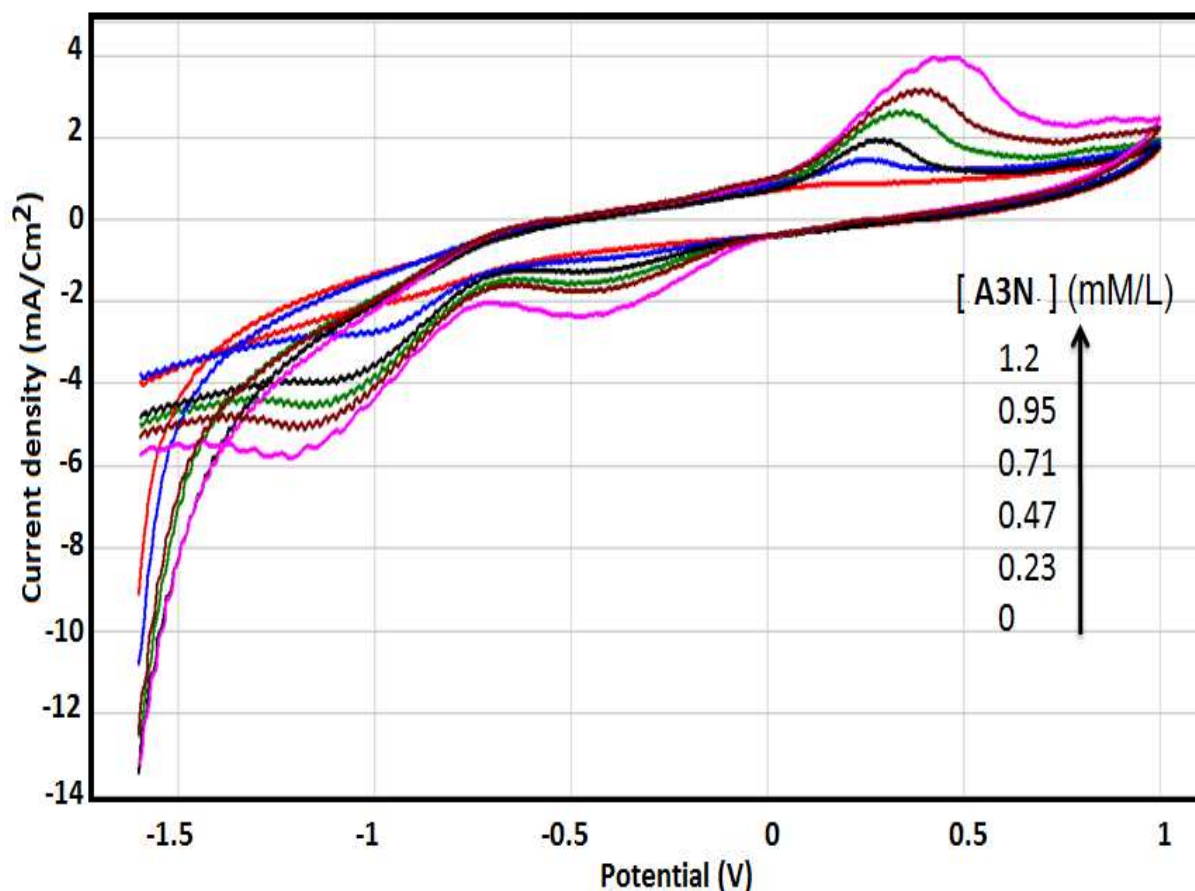


Figure 91 : Voltammogrammes cycliques obtenus pour différentes concentrations d'A3N dans 0,1 M de Na₂SO₄ (PH = 5), V= 100 mV/s.

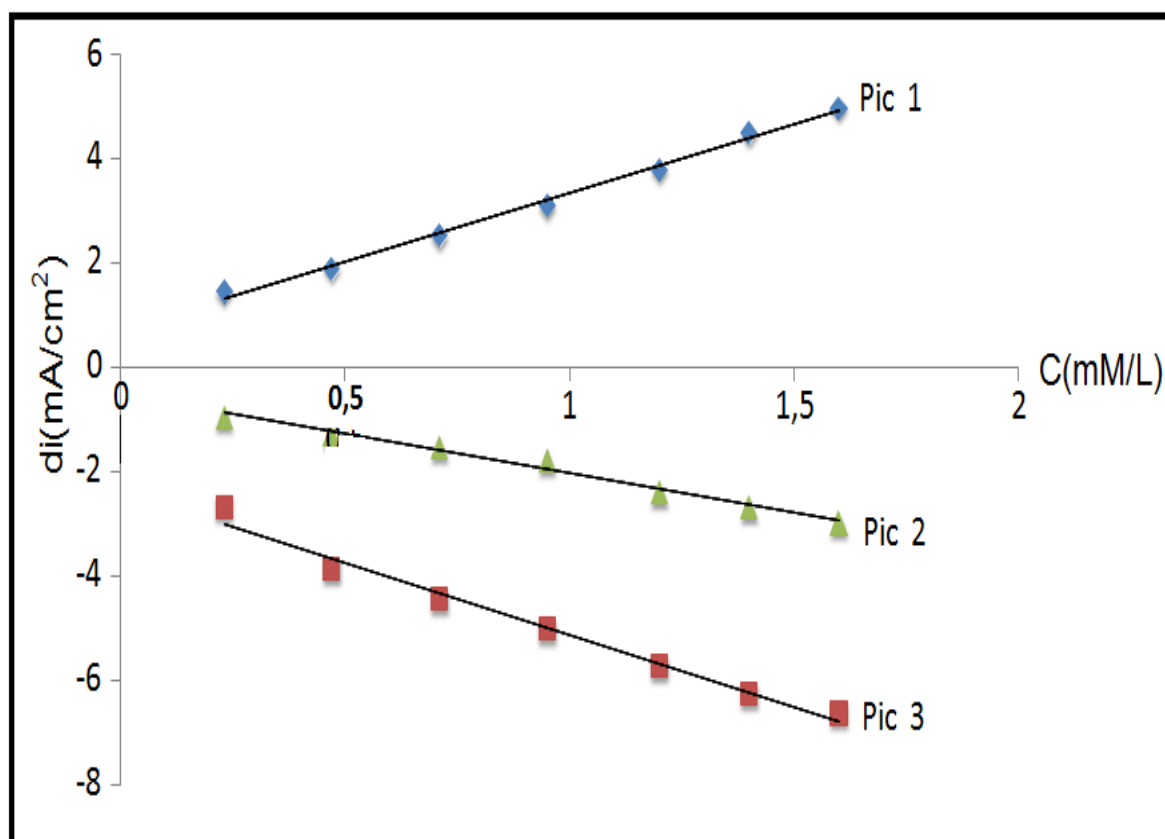


Figure 92 : Influence de la concentration d'A3N adsorbé sur CPE-PN sur la réponse voltamétrique.

II.2.3.5. Effet du pH

L'effet du pH sur la réponse voltamétrique de l'A3N a été étudié (figure 93), nous remarquons que les densités de courant maximales ont été enregistrées à pH acides, les protons favorisent la réactivité de l'A3N à la surface de l'électrode étudiée.

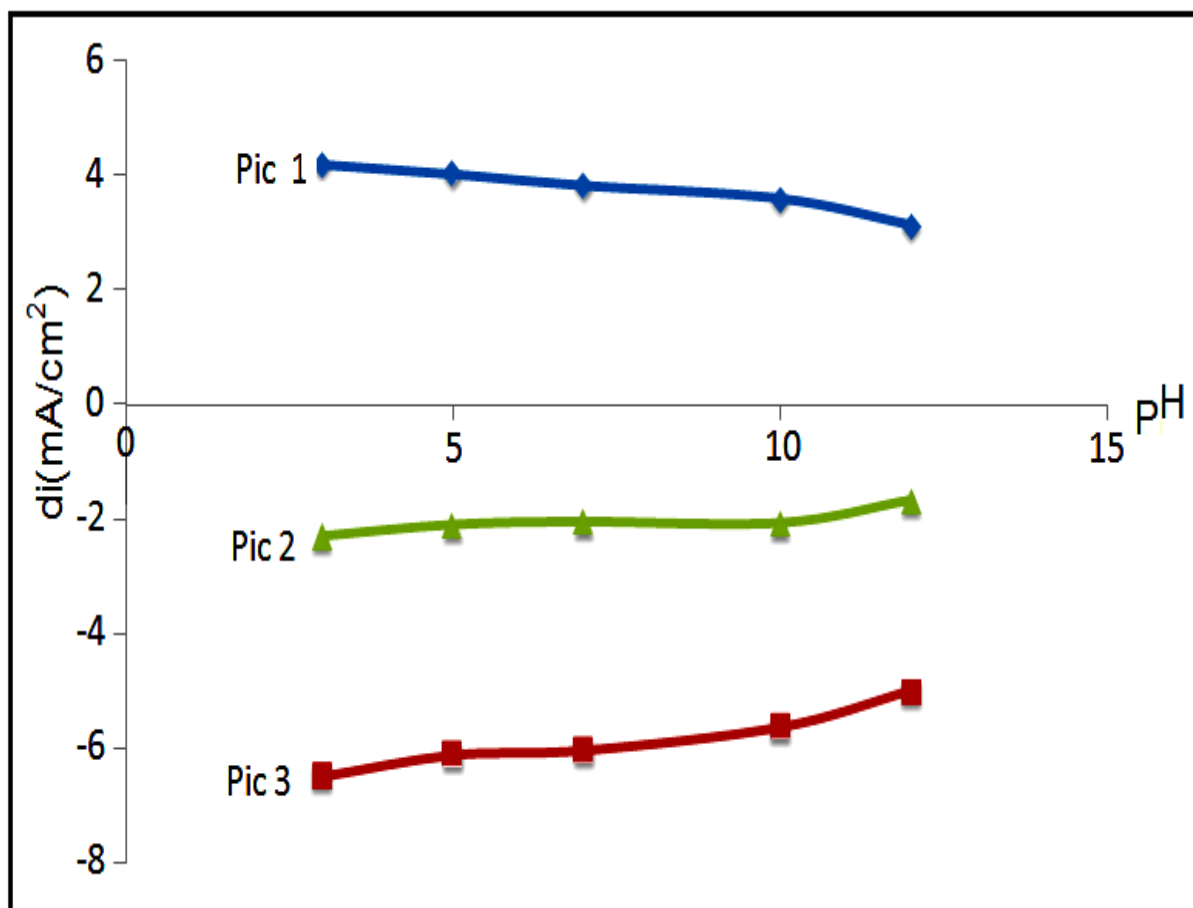


Figure 93 : Influence du pH de la solution sur les densités de courant des pics en présence de 1.6 mM d'A3N pour CPE-PN.

II.2.4. Détection du p-nitroaniline

II.2.4.1. Comportement électrochimique du p-nitroaniline

La détection électrochimique du p-nitroaniline sur la CPE-PN a été étudiée par la voltamétrie cyclique dans 0,1M de Na_2SO_4 à pH=5, et avec une vitesse de balayage égale à 100 mV.S^{-1} .

La figure 94 montre les voltamogrammes cycliques (VC) enregistrés, en absence et en présence de 0,36 mM du p-nitroaniline. Les VC présentent deux pics redox, Le premier, dans le sens de balayage anodique ($d_i=0,554 \text{ mA/cm}^2$) vers environ 0,25 V et un pic cathodique ($d_i=-0,311 \text{ mA/cm}^2$) à 0,15 V.

Des résultats comparables ont été publiés dans la littérature [3,4], rapportant que les deux pics sont attribués aux réactions ci-dessous.

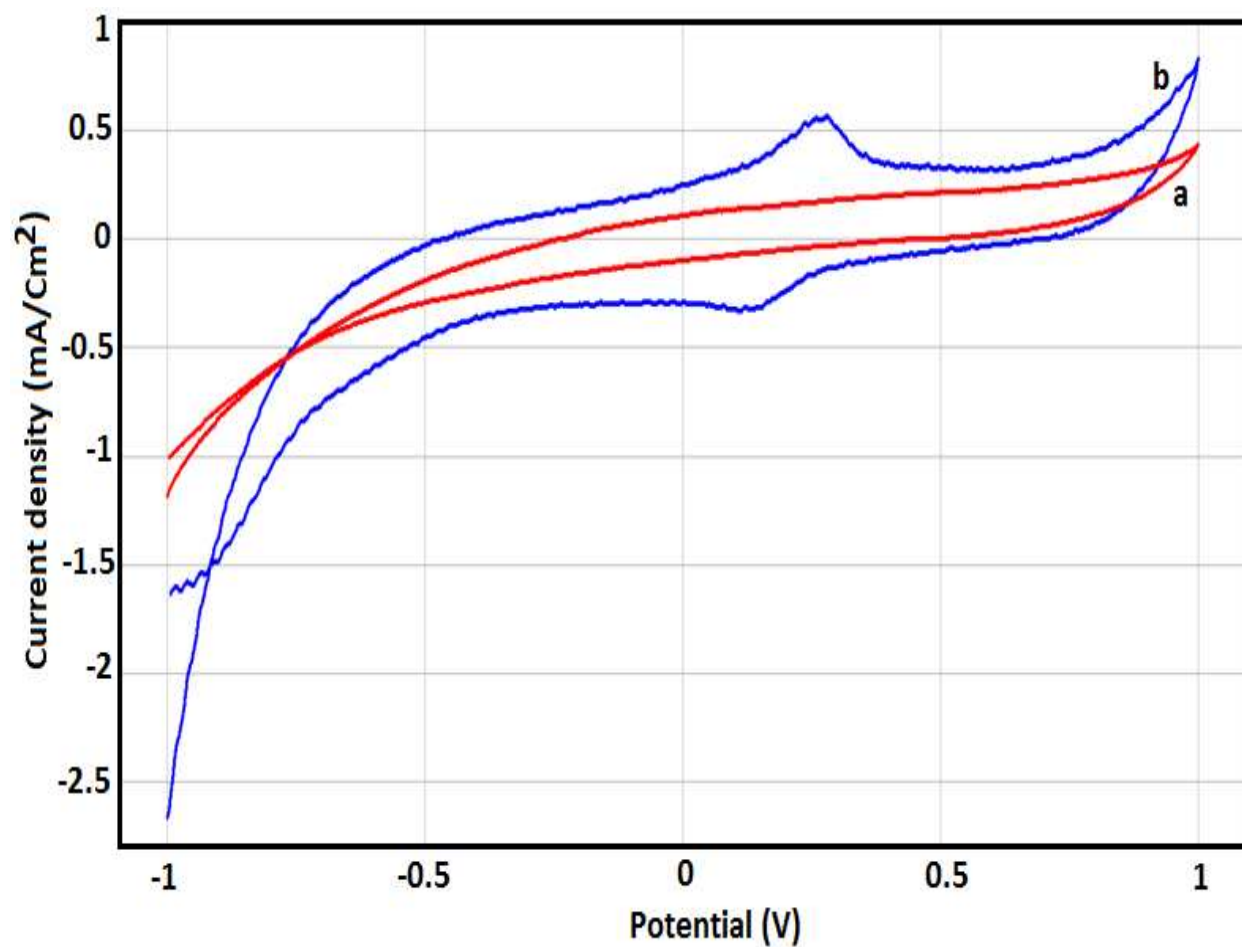


Figure 94 : Voltammogrammes cycliques obtenus par CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 0,36 mM de p-NA dans 0,1M de Na_2SO_4 (pH=5) avec $V=100$ mV/S.

Le mécanisme proposé est le suivant :

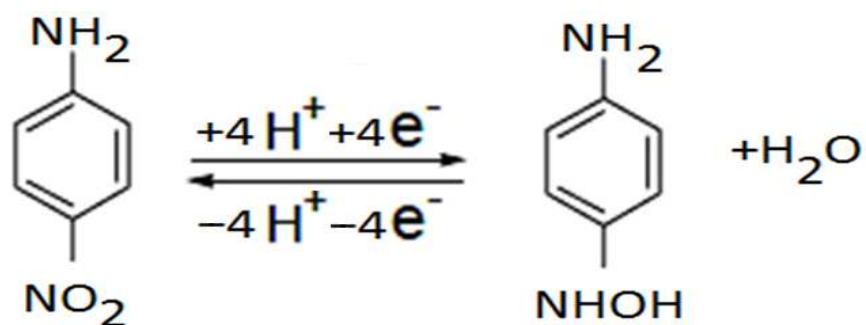


Figure 95 : Mécanisme de la réaction redox de p-NA.

II.2.4.2. Optimisation des conditions expérimentales

II.2.4.2.1. Influence du temps d'accumulation

La variation du temps d'accumulation a été examinée pour la solution contenant 0,2 mmol/l, dans l'intervalle du temps compris entre 0 et 45 min.

La figure 96 montre l'influence du temps d'accumulation sur la densité de courant du pic d'oxydation du p-nitroaniline. Nous constatons que les densités du courant augmentent progressivement dans les sept premières minutes.

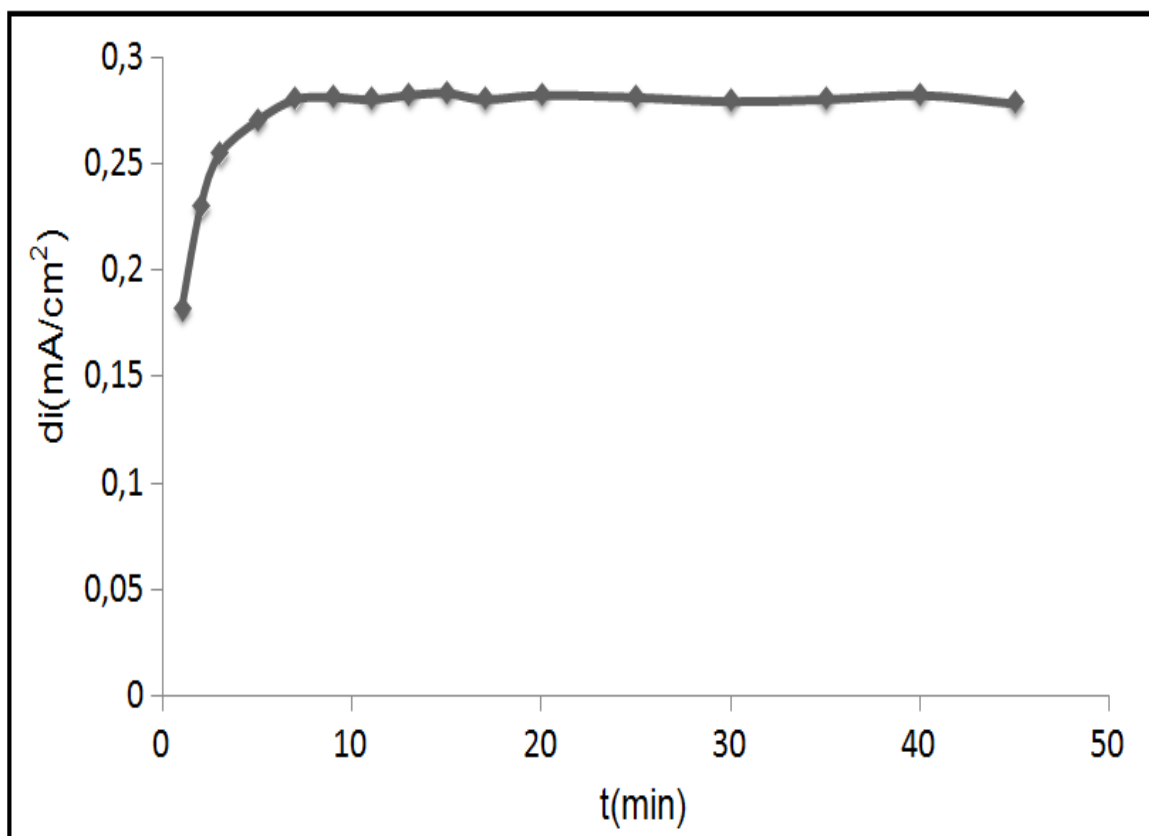


Figure 96 : Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du p-NA (0,2 mmol l⁻¹) dans 0,1M de Na₂SO₄ (pH=5) pour la CPE-PN.

II.2.4.2.2. Effet de la vitesse de balayage

Sur la figure 97, nous présentons les voltamogrammes cycliques, enregistrés par l'électrode de carbone graphite modifiée par le phosphate naturel, à différentes vitesses de balayage (de 100 à 200 mV/S), en milieu électrolytique contenant 1,08 mM de p-nitroaniline.

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

La figure 98 montre que les intensités des pics anodiques et cathodiques varient linéairement avec la vitesse de balayage.

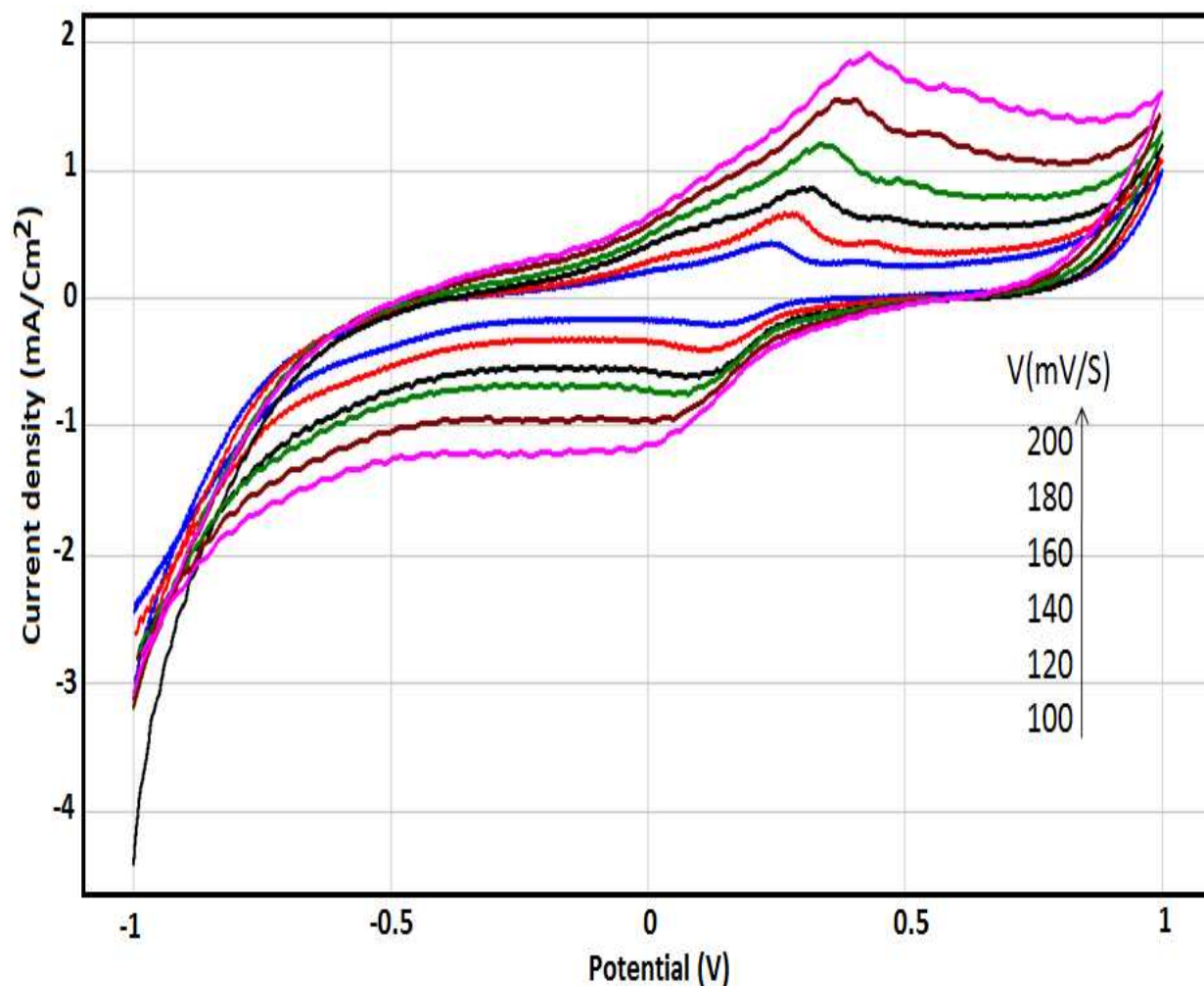


Figure 97 : Voltammogrammes enregistrés par CPE-PN en présence 1,08 mM de p-NA dans 0.1M de Na₂SO₄ (pH=5) à différentes vitesses de balayage de 40 à 140 mV.s⁻¹.

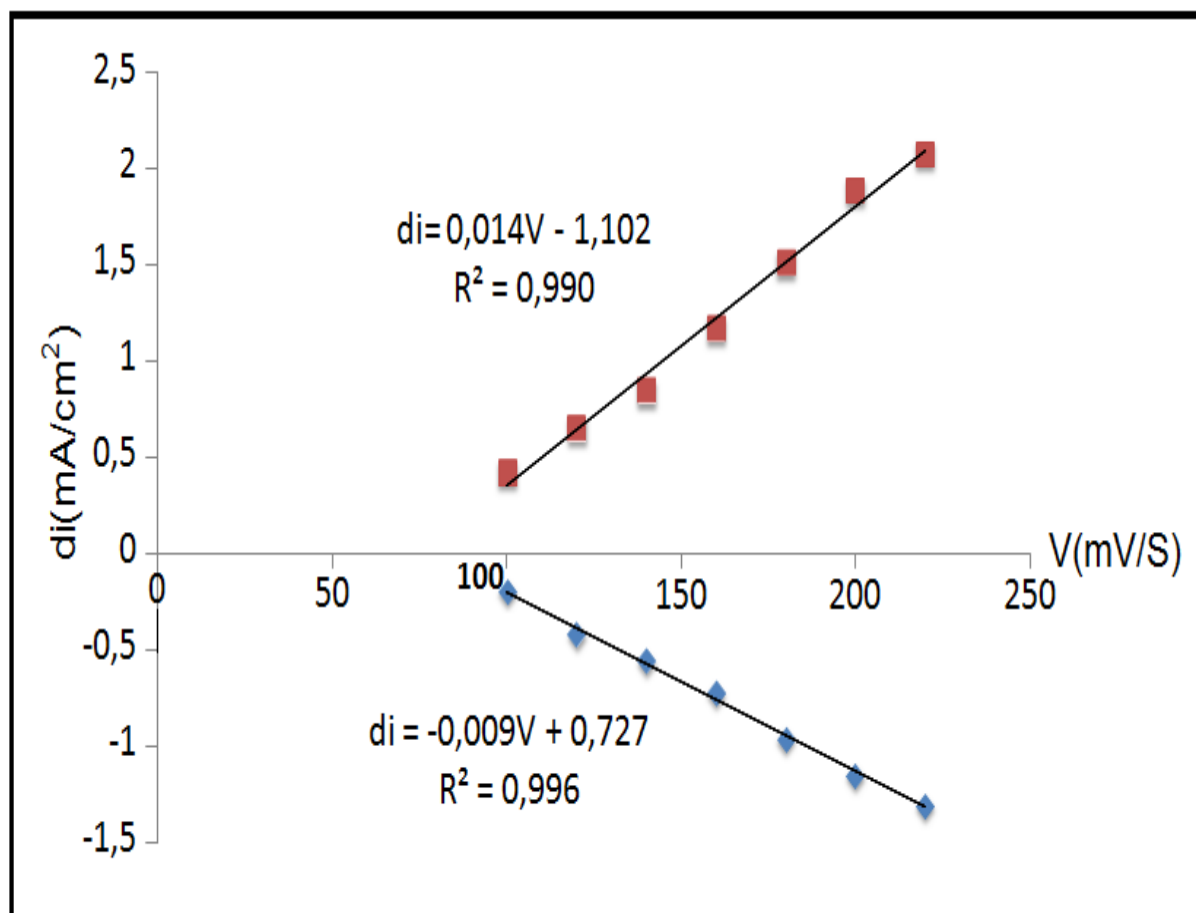


Figure 98 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenus par VC pour CPE-PN.

II.2.4.2.3. Courbe d'étalonnage

La figure 99 montre l'effet de la variation de la concentration de p-nitroaniline sur les voltammogrammes cycliques, enregistrés pour l'électrode de carbone modifiée par le phosphate naturel, en milieu électrolytique Na_2SO_4 (0.1M) (pH=5), la vitesse de balayage est fixée à 100 mV/s. Nous constatons que la hauteur des pics augmente avec la concentration du p-nitroaniline. Les pics anodiques se déplacent vers les potentiels positifs et les cathodiques vers les potentiels négatifs au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente.

La figure 100 représente l'évolution de la densité de courant d'oxydoréduction du p-nitroaniline en fonction de la concentration.

La limite de détection est de $1,81 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ et $1,23 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ pour le pic d'oxydation et le pic de réduction respectivement. La quantification limite est de $6,03 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ et $4,11 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ respectivement pour l'oxydation et la réduction.

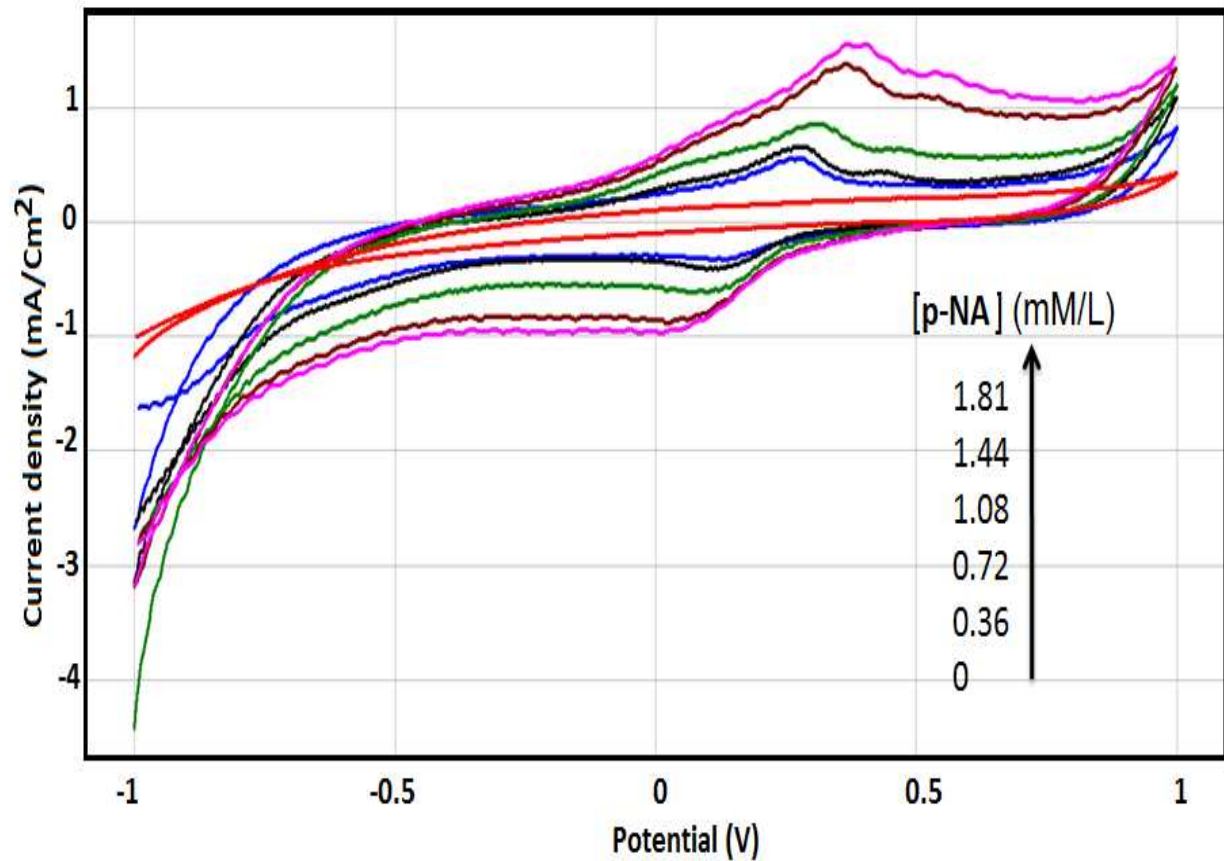


Figure 99 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de p-NA dans 0,1 M de Na_2SO_4 (pH=5) sur CPE-PN, $V = 100 \text{ mV S}^{-1}$.

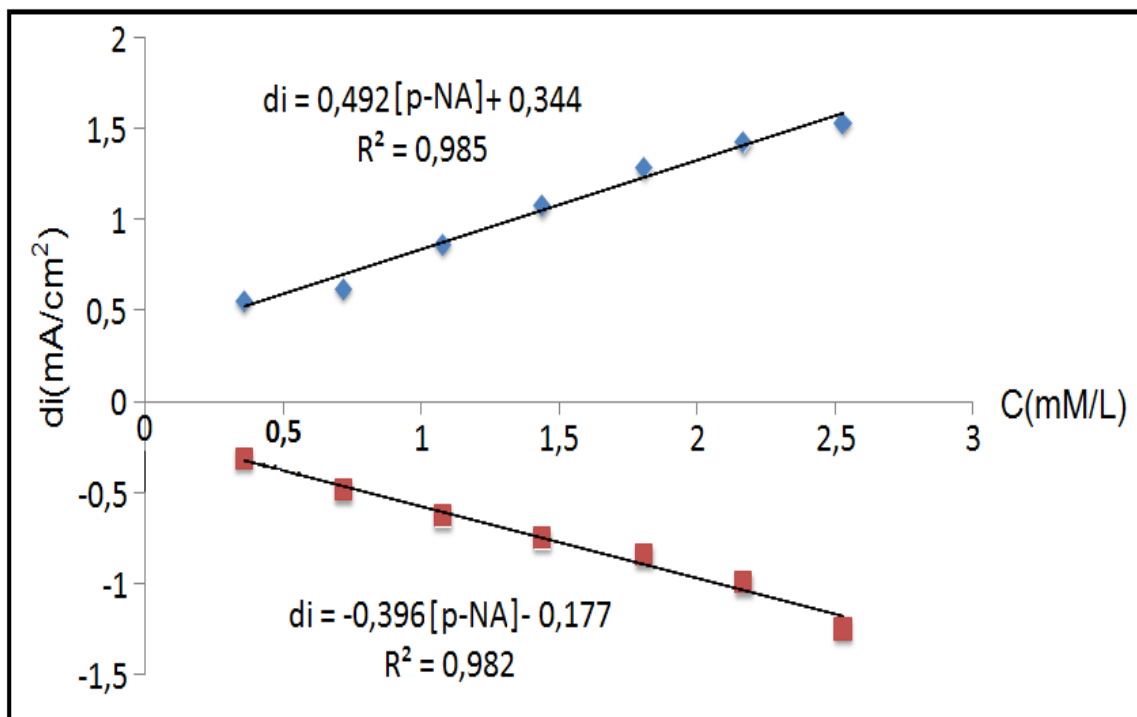


Figure 100 : Influence de la concentration du p-NA sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenus par VC à la surface de CPE-PN.

II.2.4.2.4. Influence de pH

La figure 101 montre le diagramme de la densité du courant en fonction du pH de la solution, il a pu être confirmé que, à pH=5 l'électrode possède une bonne sensibilité et efficacité pour l'analyse électrochimique du p-nitroaniline.

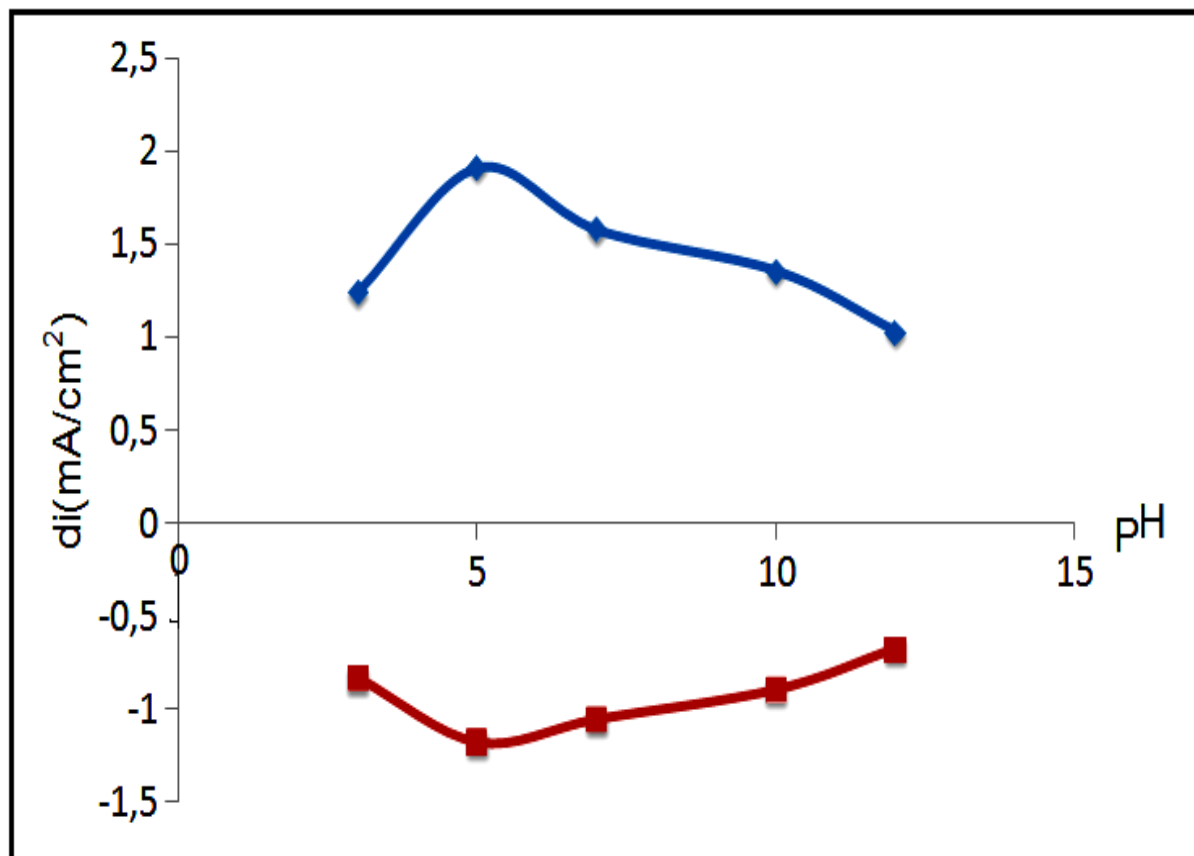


Figure 101 : Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du p-NA obtenus par VC pour CPE-PN.

II.3. Analyse électrochimique de quelques médicaments

II.3.1. Détection du paracétamol

II.3.1.1. Caractérisation voltamétrique préliminaire

La caractérisation du paracétamol à la surface de l'électrode à pâte de carbone modifiée par le phosphate naturel, a été effectuée à l'aide de la voltamétrie cyclique. La figure 102 montre les voltamogrammes obtenus, en présence et en absence de 2,64 mM de paracétamol sur CPE-PN, dans un intervalle de potentiel compris entre -0,7 et 1 V. On constate la présence d'un pic anodique d'oxydation ($d_i=0,697\text{mA/cm}^2$) à 0,26 V, et un pic cathodique ($d_i=-0,478\text{mA/cm}^2$) attribué à la réduction du paracétamol à -0,1V.

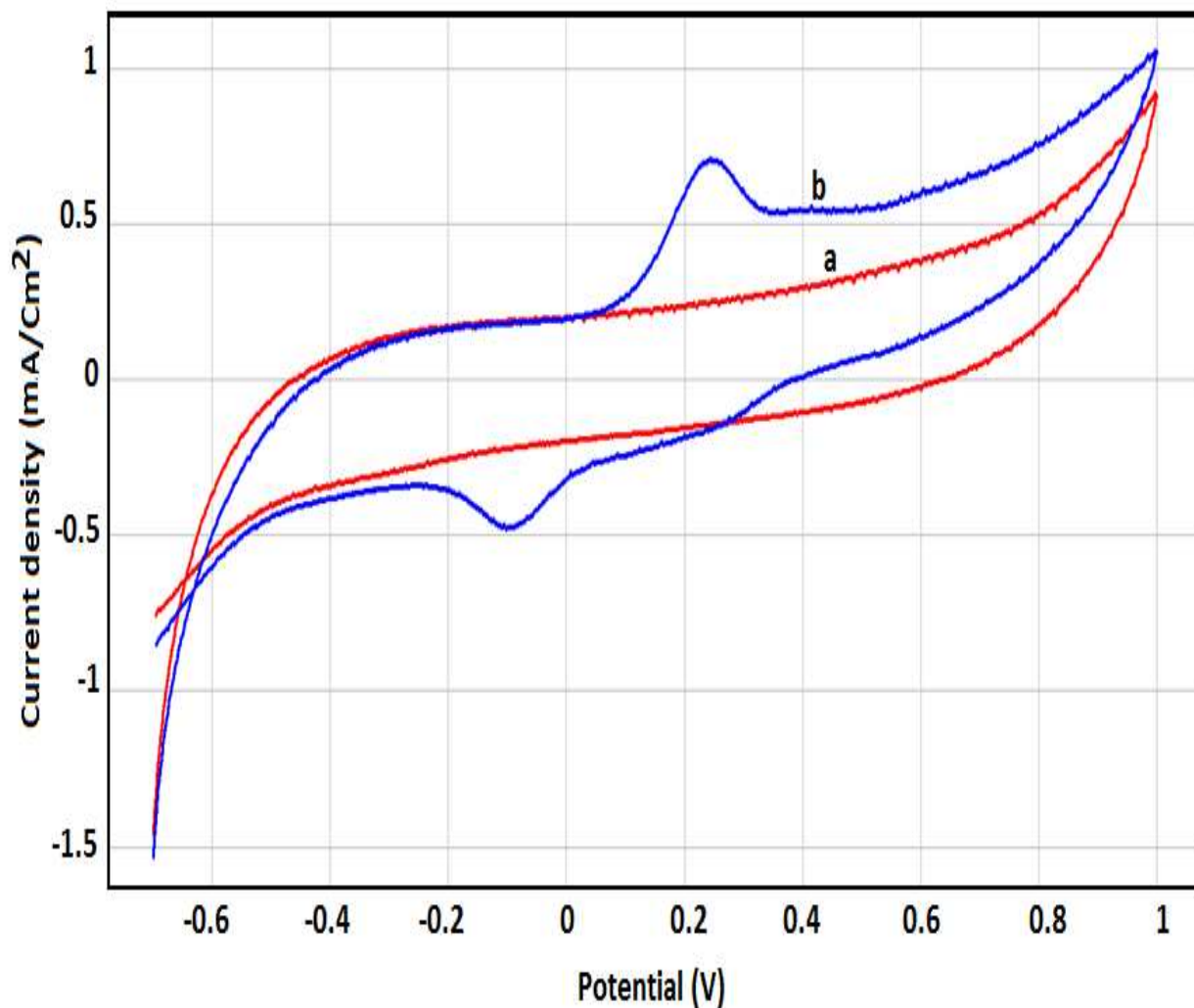


Figure 102 : Voltamogrammes cycliques enregistrés dans une solution 0.1 mol l^{-1} de Na_2SO_4 pour CPE-PN (a), et CPE-PN/Paracétamol (b), $t_p=2 \text{ min}$, $V=100 \text{ mV.s}^{-1}$.

II.3.1.2. Influence du temps d'accumulation

La figure 103 montre l'influence du temps de préconcentration sur le pic d'oxydation du paracétamol. Il apparaît clairement que l'intensité du pic anodique est stable dans l'intervalle de temps compris entre 2 et 20 min, en raison de la saturation de l'électrode.

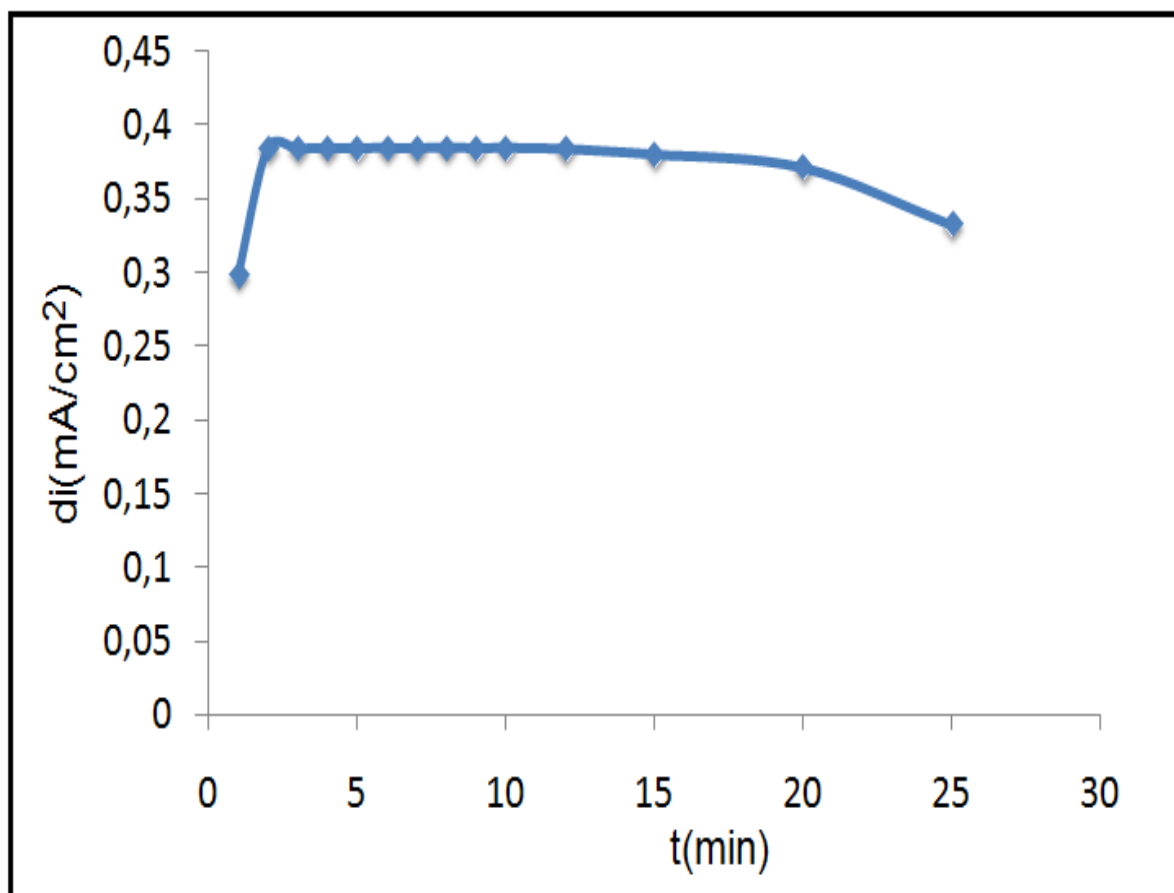


Figure 103 : Influence de temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du paracétamol ($3,39\text{mmol l}^{-1}$) dans Na_2SO_4 ($0,1\text{mol l}^{-1}$), $\text{pH}=7$ pour CPE-PN.

II.3.1.3. Effet de la vitesse de balayage

La figure 104 illustre l'effet de la variation de la vitesse de balayage sur la densité du courant des pics redox du paracétamol. Nous constatons d'après la figure 104 que les densités du courant des pics augmentent au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente.

La figure 105 montre la relation linéaire entre la densité du courant des pics redox du paracétamol et la vitesse de balayage dans la plage de 60mV à 160mV .

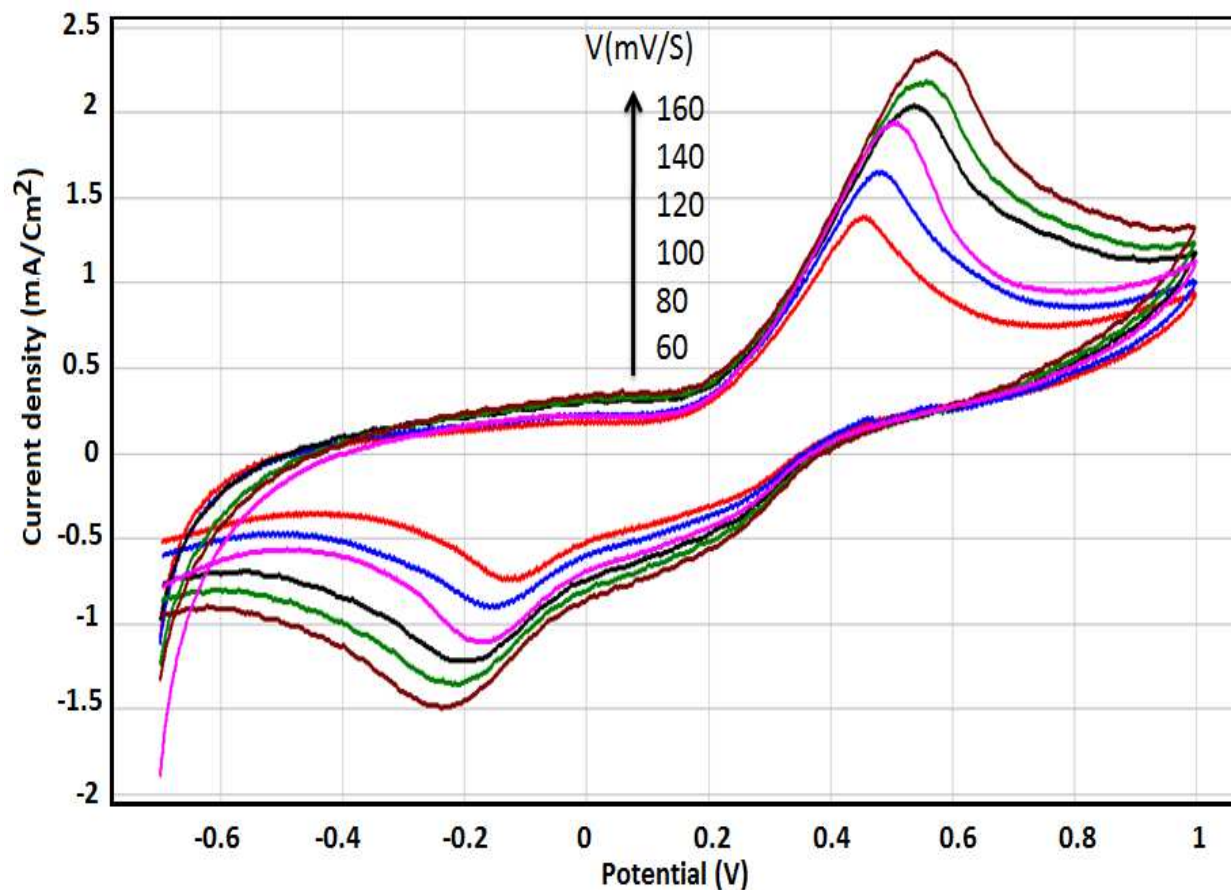


Figure 104 : Voltammogrammes enregistrés pour CPE-PN en présence du 5,28mM de paracétamol à différentes vitesses de balayage.

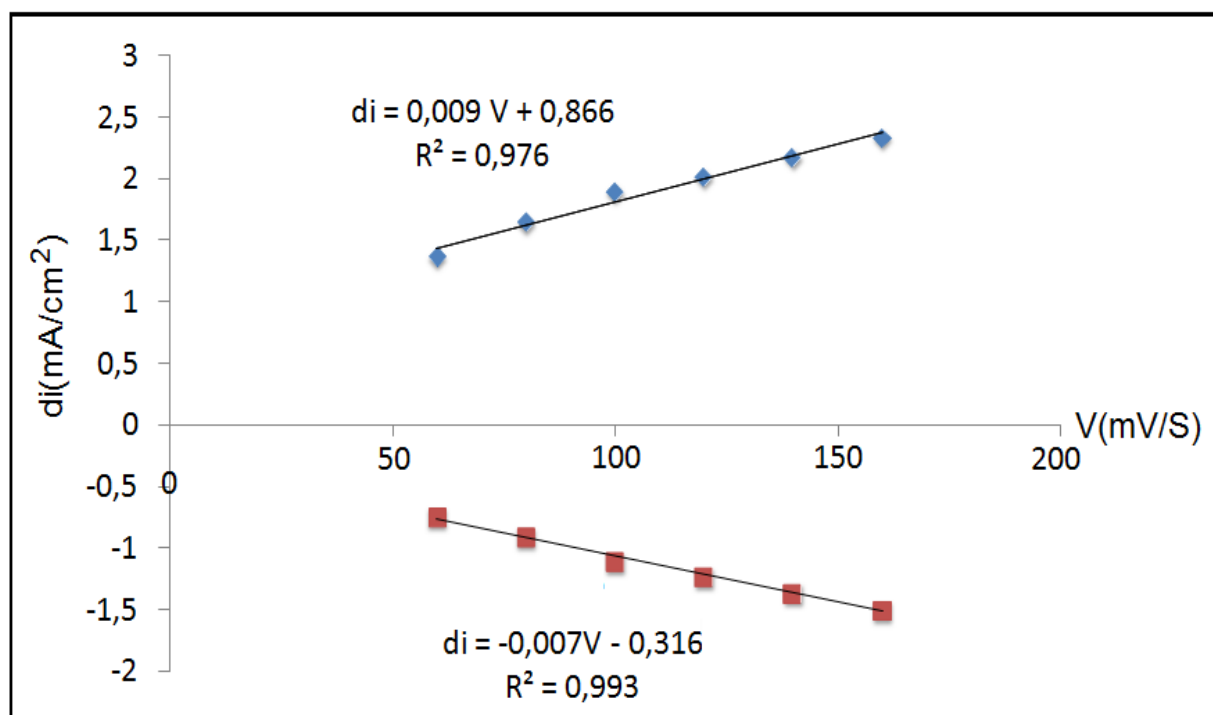


Figure 105 : Effet de la vitesse de balayage sur la densité du courant des pics redox du paracétamol pour CPE-PN.

II.3.1.4. Courbe d'étalonnage

La figure 106 représente les voltamogrammes cycliques pour l'électrode de carbone modifiée par le phosphate naturel pour différentes concentrations de paracétamol (1,32 à 6,6 mM), d'après cette figure il semble que la hauteur des pics augmente avec la concentration du paracétamol.

La figure 107 illustre une excellente linéarité entre le courant de crête des pics d'oxydoréduction et la concentration en paracétamol.

La limite de détection est de $2,7 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ et $1,38 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ pour le pic d'oxydation et de la réduction respectivement. La quantification limite est de $9,02 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ et $4,61 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ respectivement pour l'oxydation et la réduction.

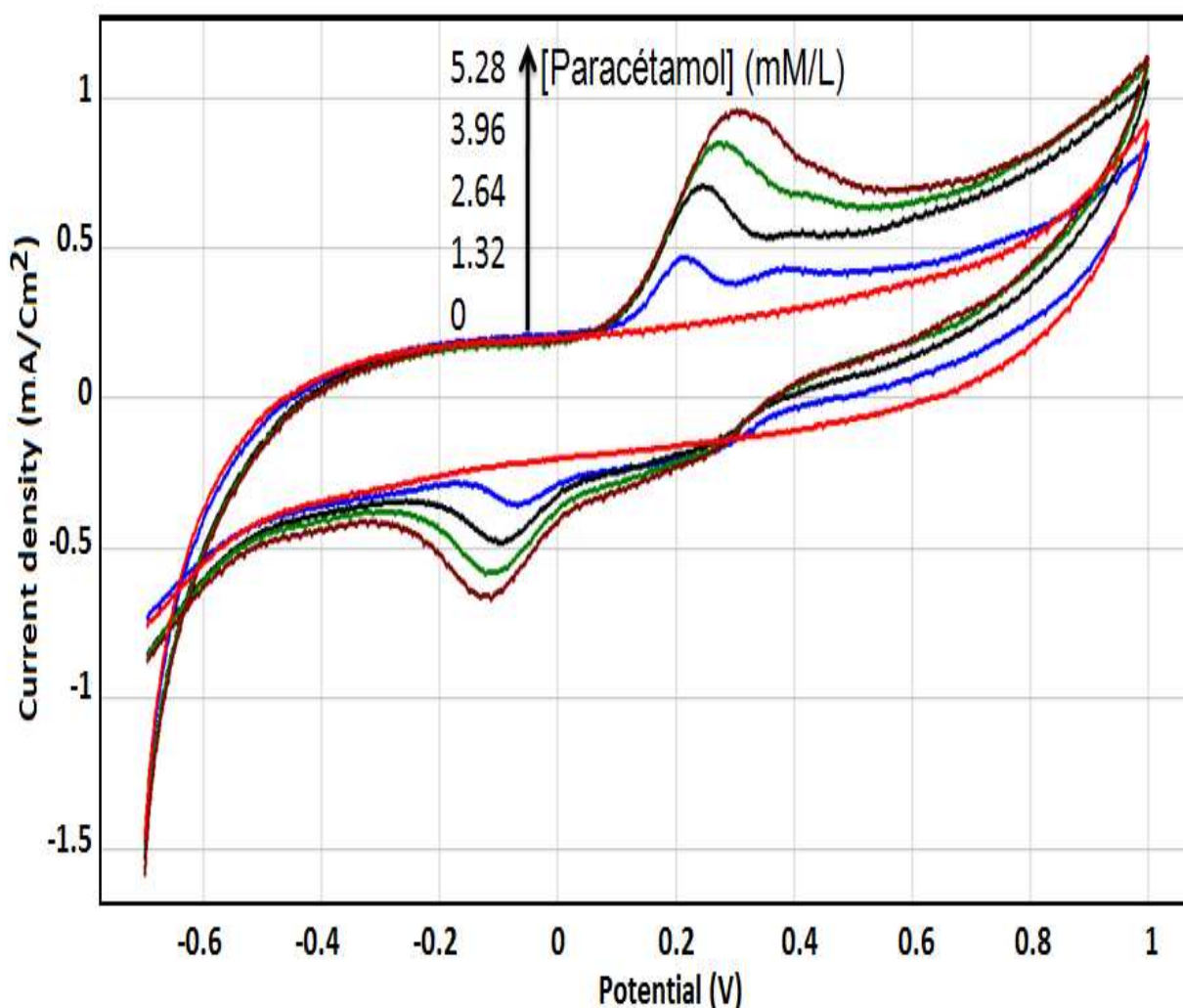


Figure 106 : Courbes voltampérométriques du paracétamol (à différentes concentrations) adsorbé à la surface de CPE-PN.

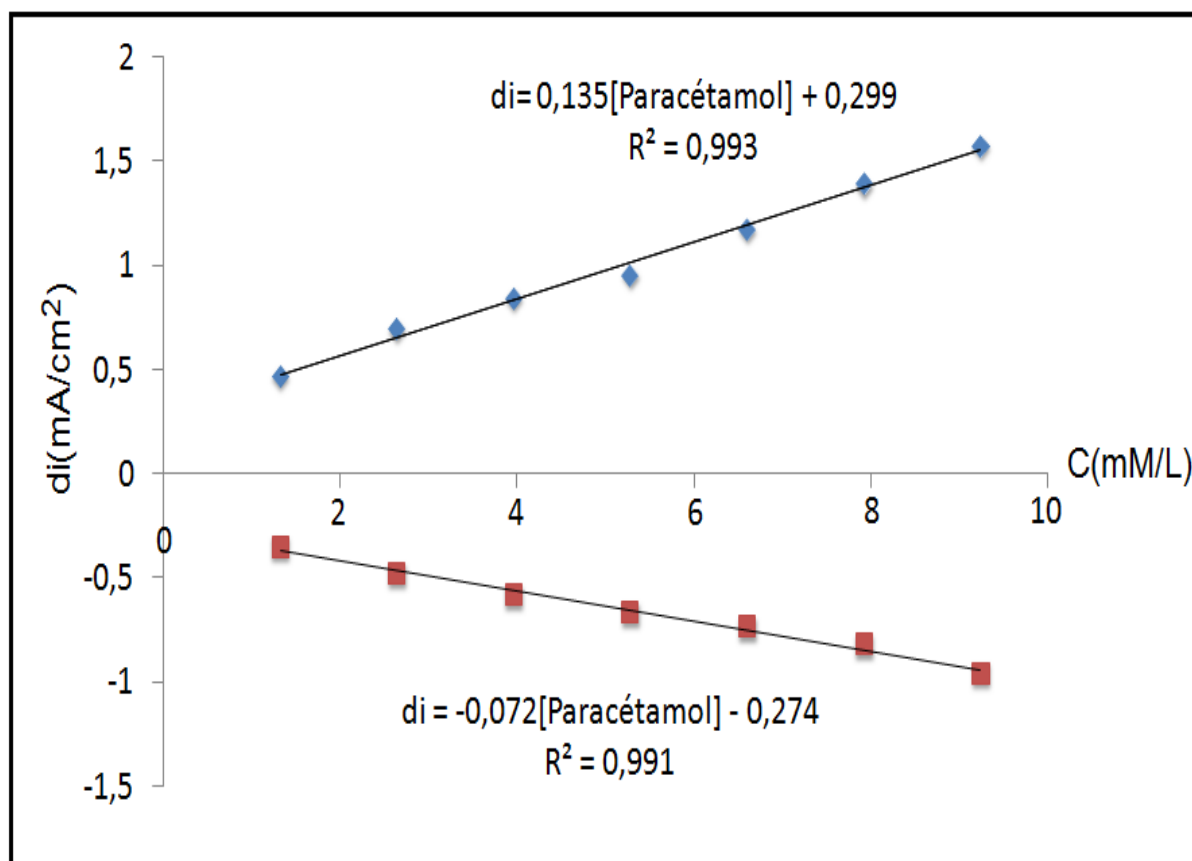


Figure 107 : Influence de la concentration du paracétamol sur l'intensité des pics redox obtenus par VC pour CPE-PN.

II.3.1.5. Influence du pH du milieu

La figure 108 représente l'effet du pH de la solution électrolytique Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$), contenant du paracétamol ($6,24 \text{ m mol l}^{-1}$) sur la hauteur des pics d'oxydoréduction du paracétamol. Nous constatons que la solution de pH a un effet significatif sur les densités de courant et les potentiels des pics d'oxydoréduction du paracétamol, les pics atteignent leurs maximums pour la valeur de pH égale 12.

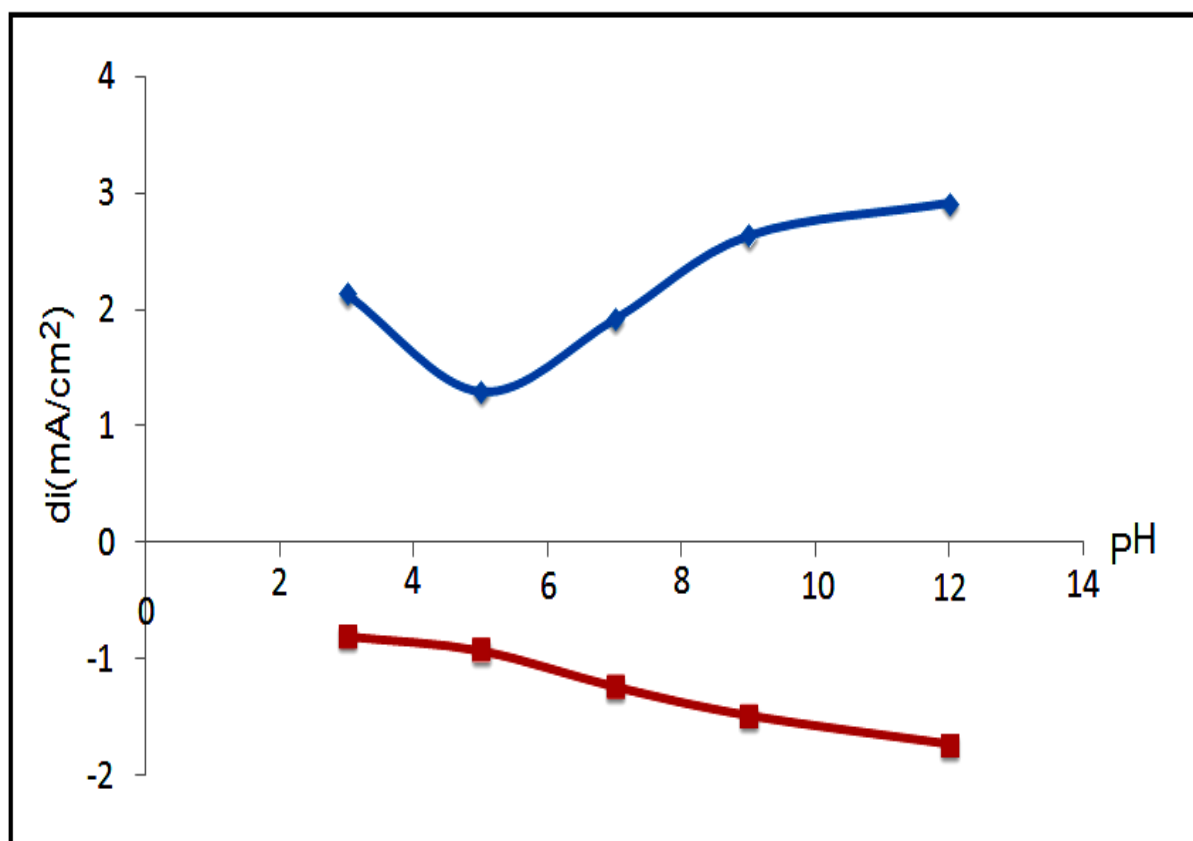


Figure 108 : Influence du pH du milieu sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du paracétamol obtenus par VC pour CPE-PN.

II.3.2. Détection d'acide ascorbique

II.3.2.1. Détection électrochimique d'acide ascorbique sur CPE-PN

La figure 109 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés, en milieu électrolytique (Na_2SO_4 ; 0,1M) dans la gamme de potentiel comprise entre -0,6 V et 1,5 V, en présence et en absence de 2,27mM d'acide ascorbique, sur l'électrode CPE-PN à 100 mV.s^{-1} .

Nous constatons très nettement un pic relatif, à une réaction d'oxydation électrochimique d'acide ascorbique sur CPE-PN avec une densité de courant maximale d'environ $4,54 \text{ mA.cm}^{-2}$ et se situe à un potentiel de 0,38V.

La présence d'un seul pic d'oxydation anodique, suggère que le processus électrochimique d'acide ascorbique est semblable à celui décrit au chapitre III.

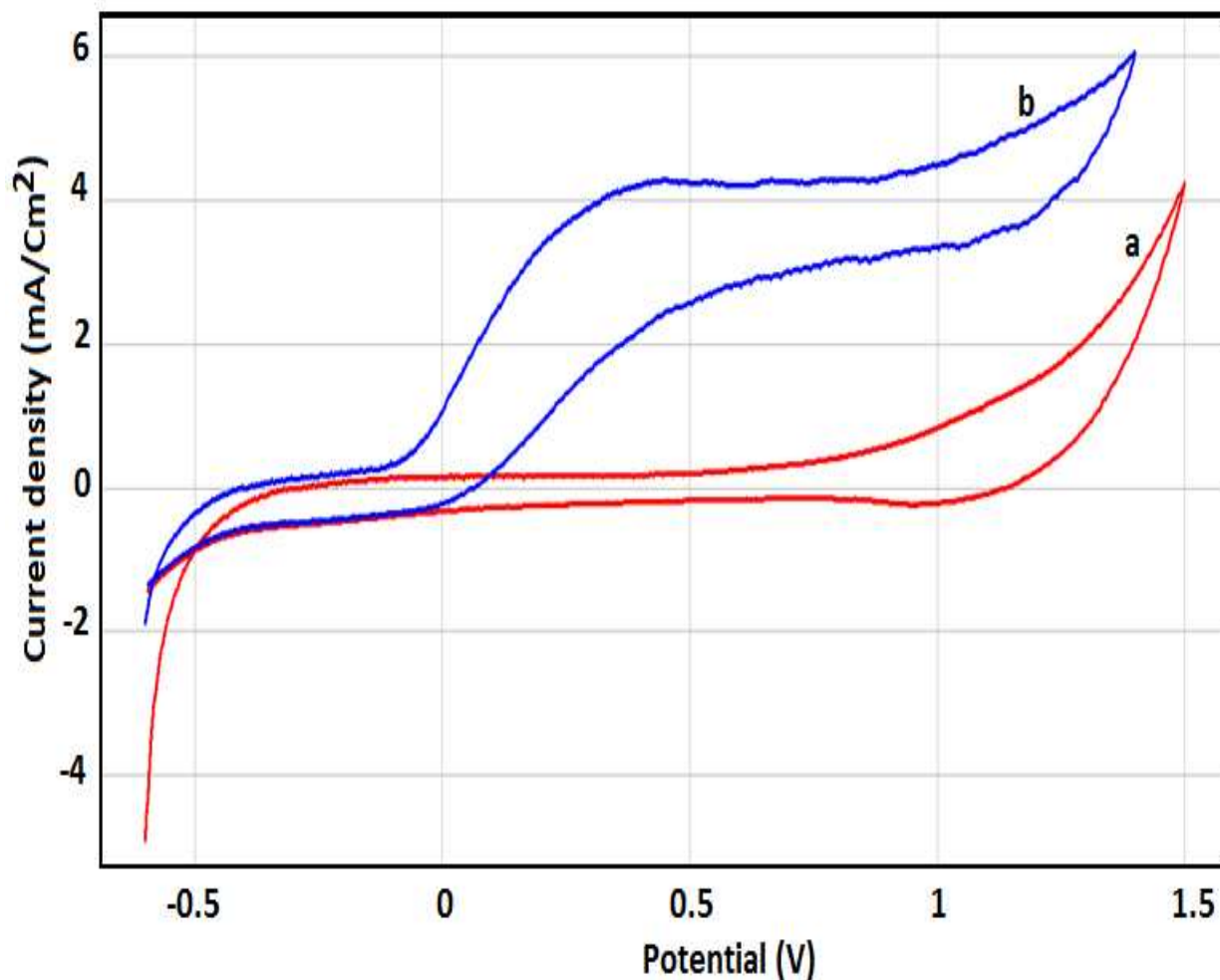


Figure 109 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 2,27 mM d'AA dans 0,1M de Na₂SO₄ avec V=100 mV/S.

II.3.2.2. Effet du temps de préconcentration

La figure 110 montre l'effet du temps d'accumulation sur le courant de pic d'oxydation de l'acide ascorbique. Les densités de courant d'oxydation de l'acide ascorbique (2.27 mmol/L) augmentent pendant les deux premières minutes pour se stabiliser par la suite, en raison de la saturation de la surface de l'électrode.

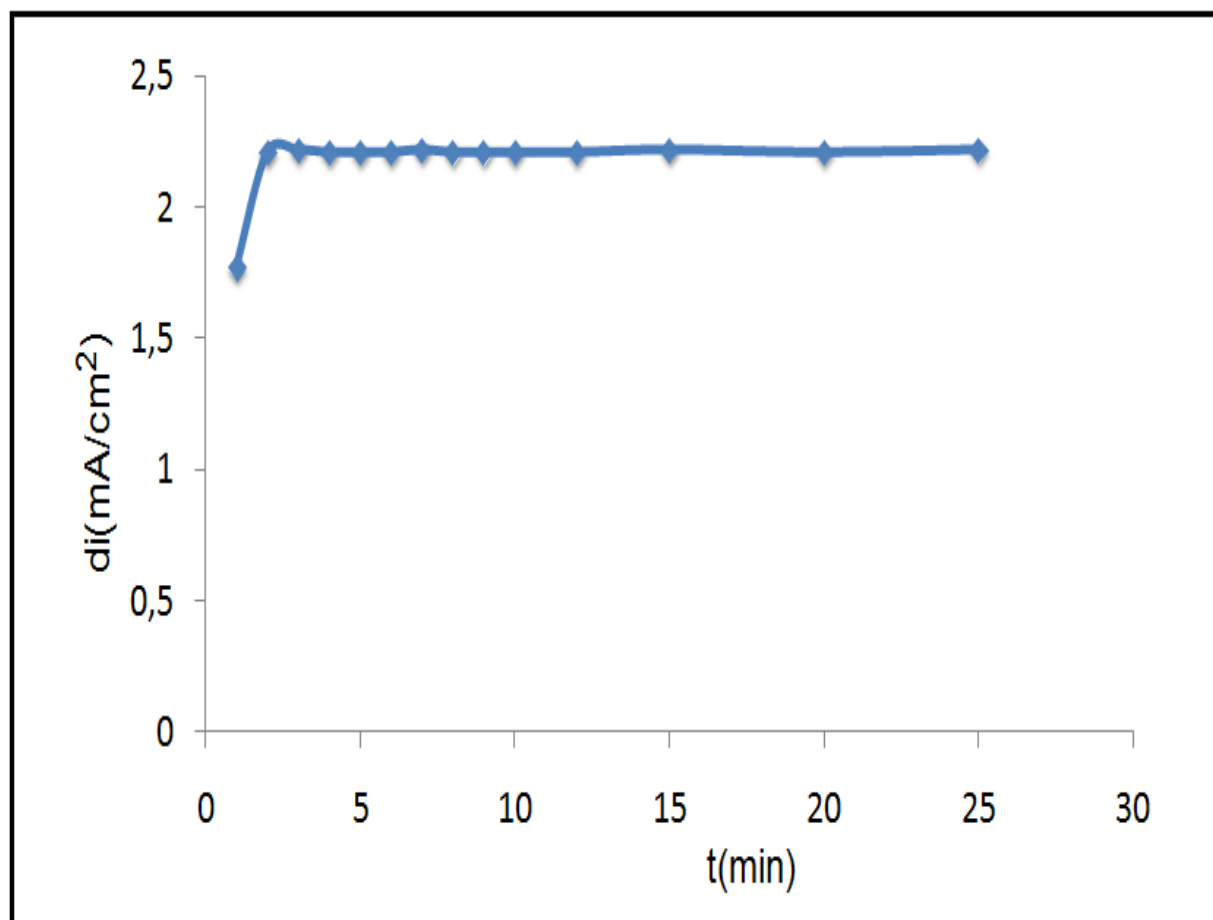


Figure 110 : Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation d'AA ($2,27 \text{ mmol l}^{-1}$) dans $0,1\text{M}$ de Na_2SO_4 pour CPE-PN.

II.3.2.3. Effet de la vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage sur l'intensité de pic d'oxydation d'acide ascorbique a été étudié par voltamétrie cyclique, dans une solution de $0,1\text{M}$ de Na_2SO_4 ($\text{pH}=7$), contenant $4,5\text{mM}$ d'acide ascorbique, pour des vitesses de balayage comprises entre 60 et $160 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (figure 111). Les densités de courant varient linéairement avec la vitesse de balayage (figure 112).

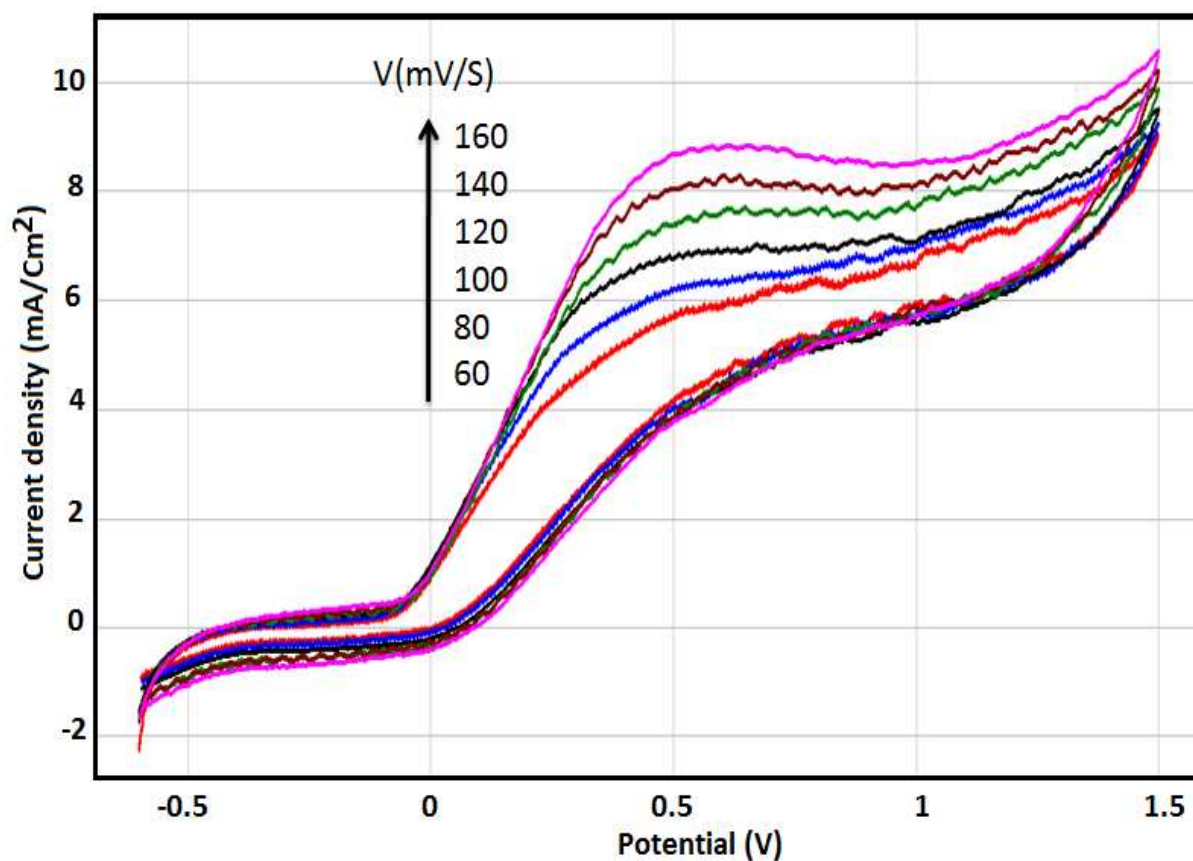


Figure 111 : Voltammogrammes enregistrés par CPE-PN en présence de 4,5 mM d'AA dans 0.1M de Na₂SO₄ à différentes vitesses de balayage.

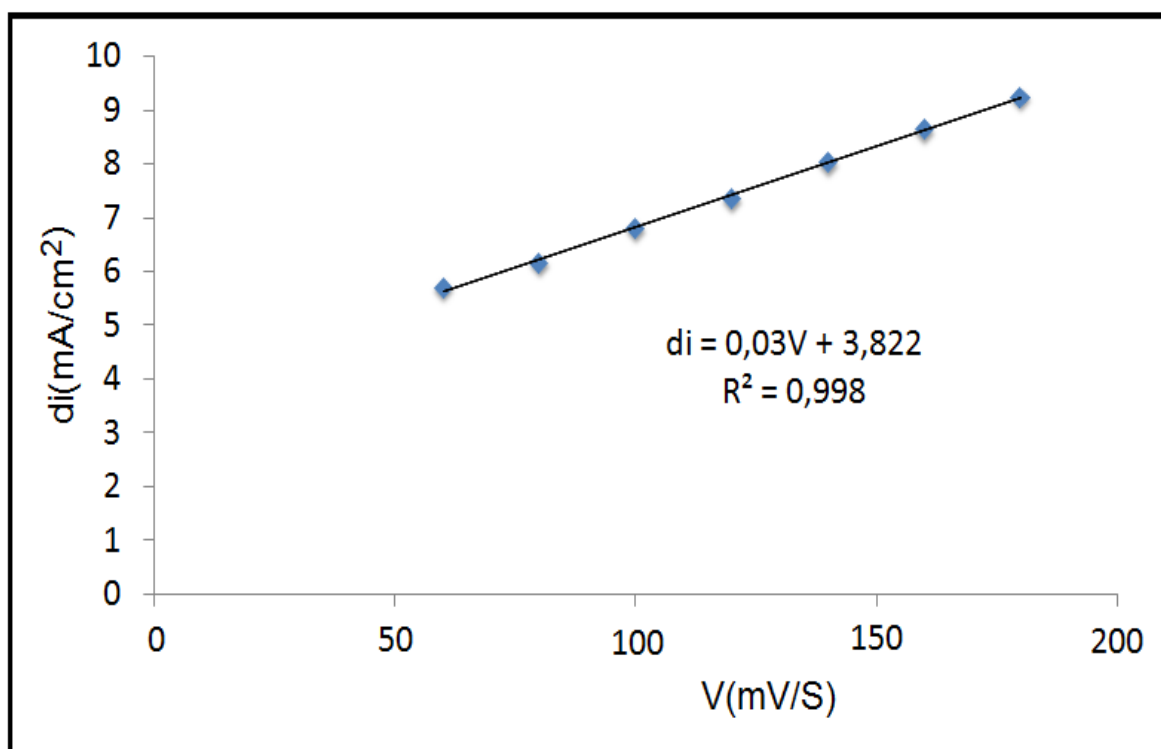


Figure 112 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydation d'AA pour CPE-PN.

II.3.2.4. Influence de la concentration d'acide ascorbique

La variation de l'intensité des pics anodiques en fonction de la concentration d'acide ascorbique a été suivie par voltamétrie cyclique (Figure 113) et par voltamétrie à onde carrée (figure 114).

Nous avons établi la courbe de calibration par addition progressive d'acide ascorbique dans la solution électrolytique, cette courbe est présentée sur la figure 115. Les courants de pics anodiques augmentent linéairement avec la concentration d'acide ascorbique.

La limite de détection est de $1,94 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ pour le pic d'oxydation d'acide ascorbique, la limite de quantification égale $6,47 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

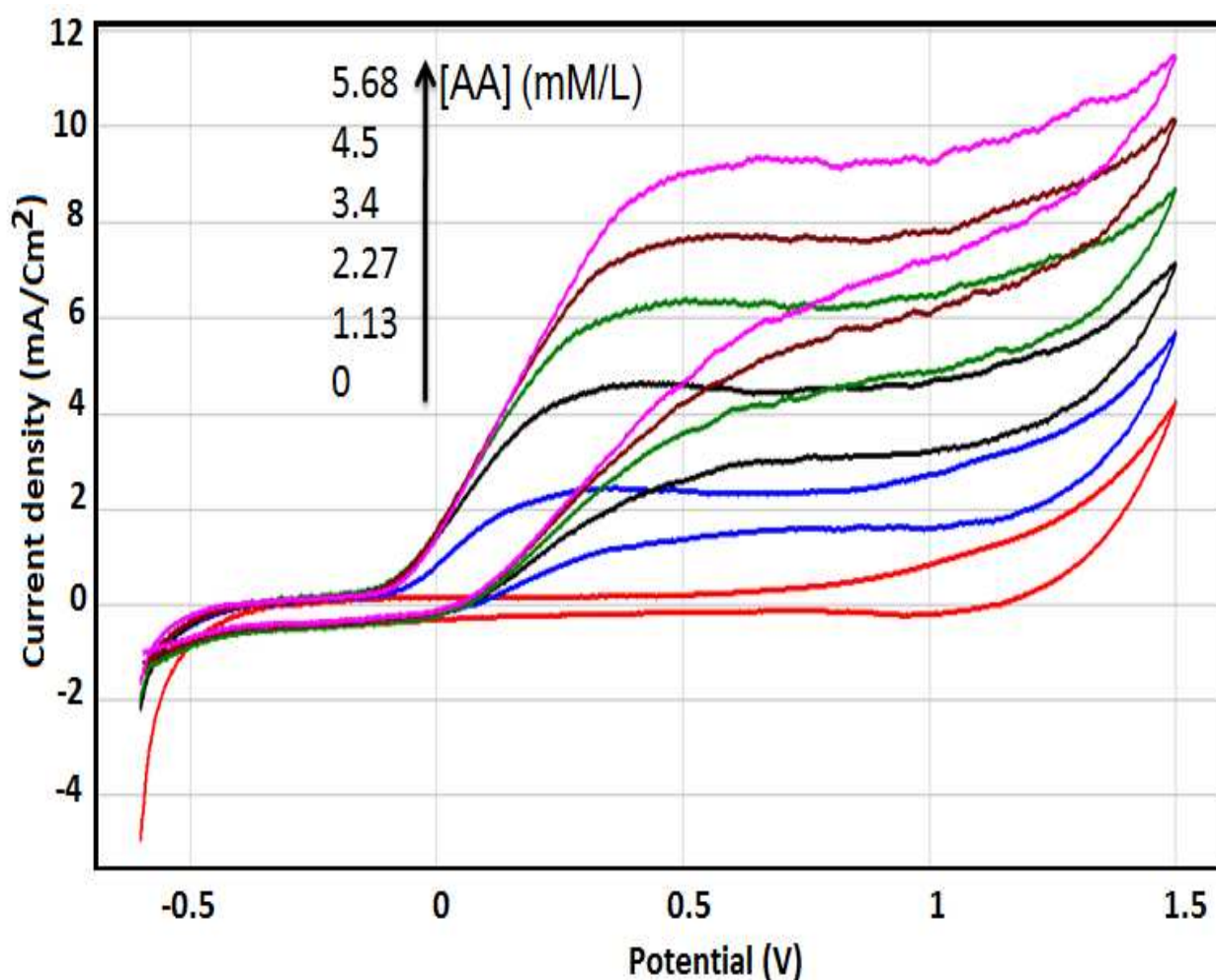


Figure 113 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations d'AA dans 0,1 M de Na₂SO₄ pH = 7 sur CPE-PN, V= 100 mV S⁻¹.

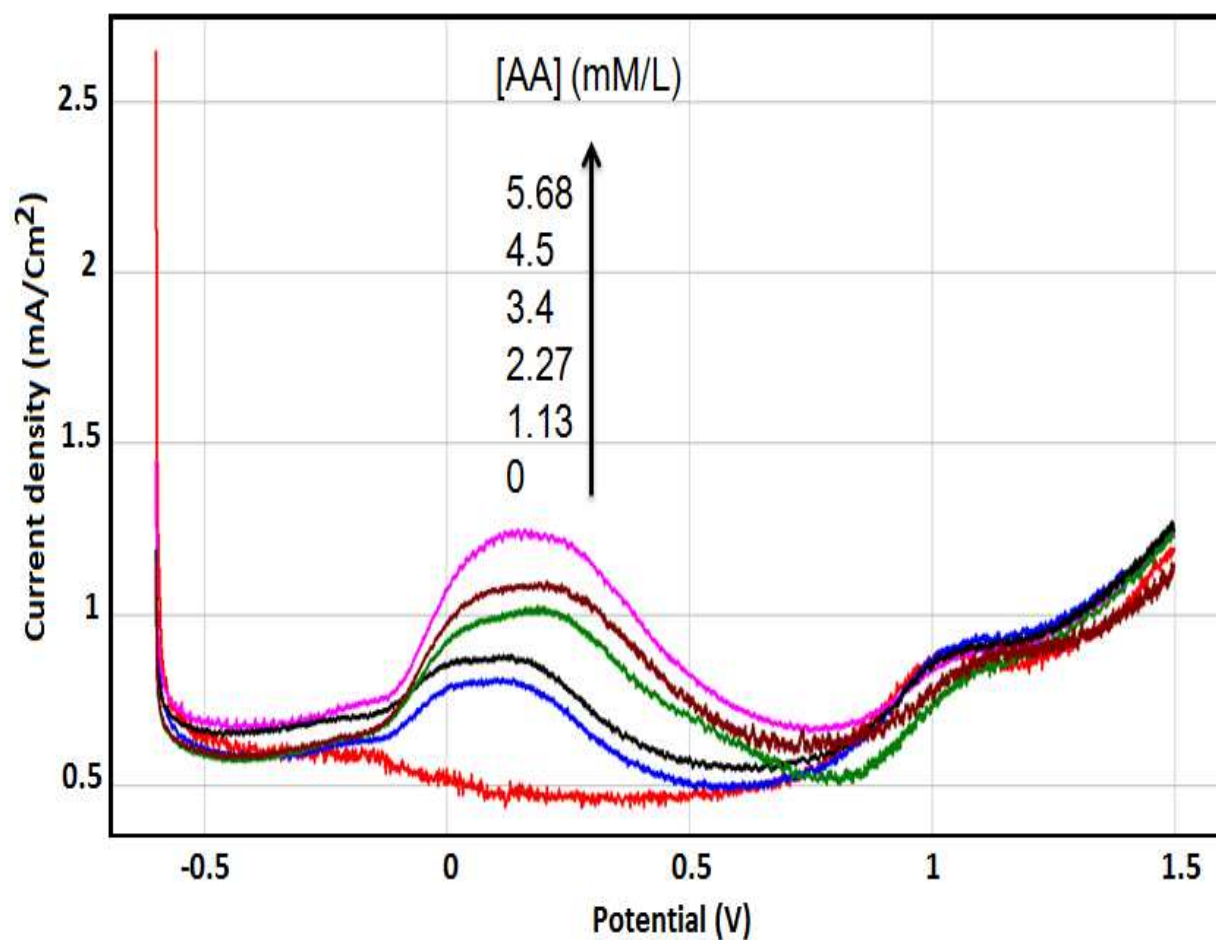


Figure 114 : Voltamogrammes à onde carrée de différentes concentrations d'AA (de 1,13 mM à 5,68 mM) dans 0,1 M de Na₂SO₄, pH = 7 sur CPE-PN, V = 100 mV S⁻¹.

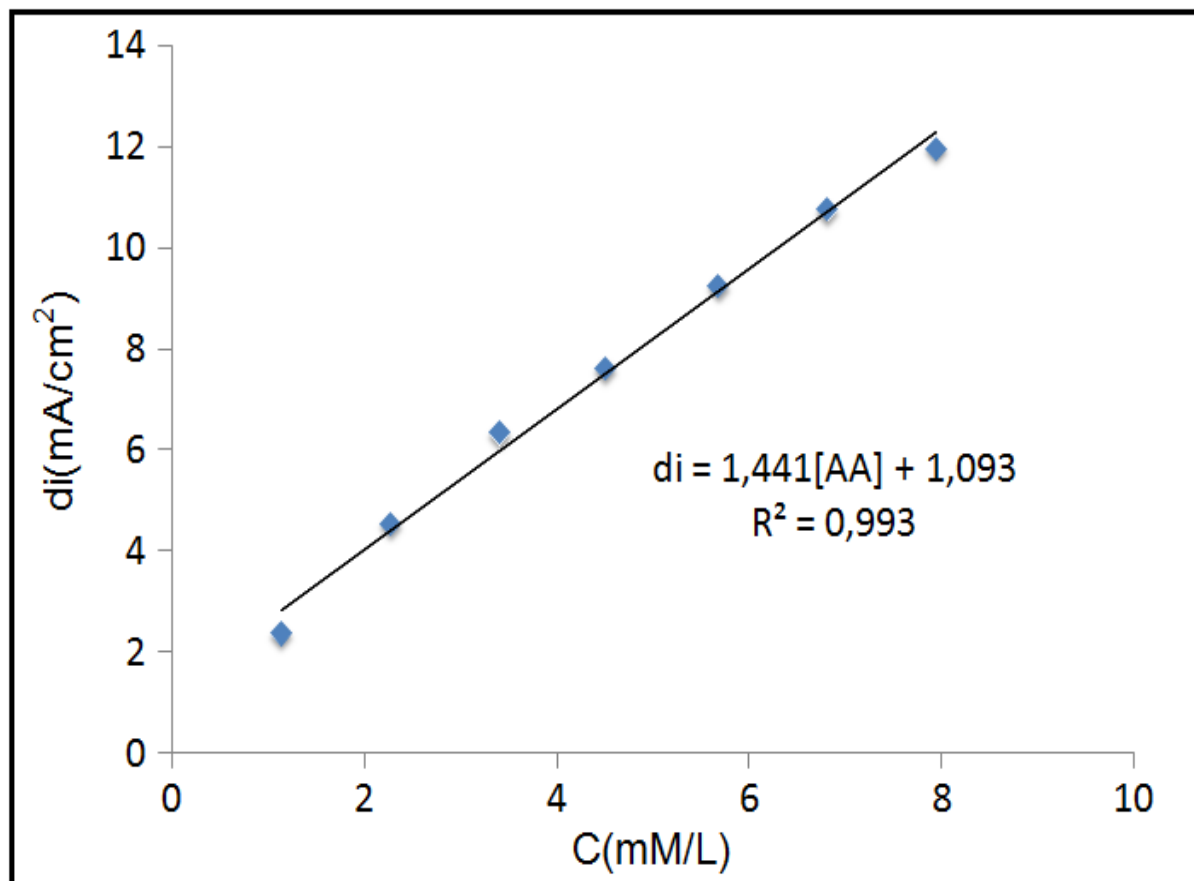


Figure 115 : Influence de la concentration d'AA sur l'intensité des pics d'oxydation pour CPE-PN.

Les diagrammes d'impédance dans le plan Nyquist, sont représentés sur la figure 116. Nous remarquons qu'en présence de 1,13 mM d'acide ascorbique, la réponse est constituée par un demi-cercle à haute fréquence, attribué au transfert d'électrons, le diamètre du cercle permet d'évaluer la résistance de transfert de CPE-PN en milieu Na_2SO_4 (0.1M).

Avec l'augmentation de la concentration nous remarquons une dispersion des points, probablement en raison de l'intervention d'une nouvelle constante de temps, telle que la diffusion [5,6].

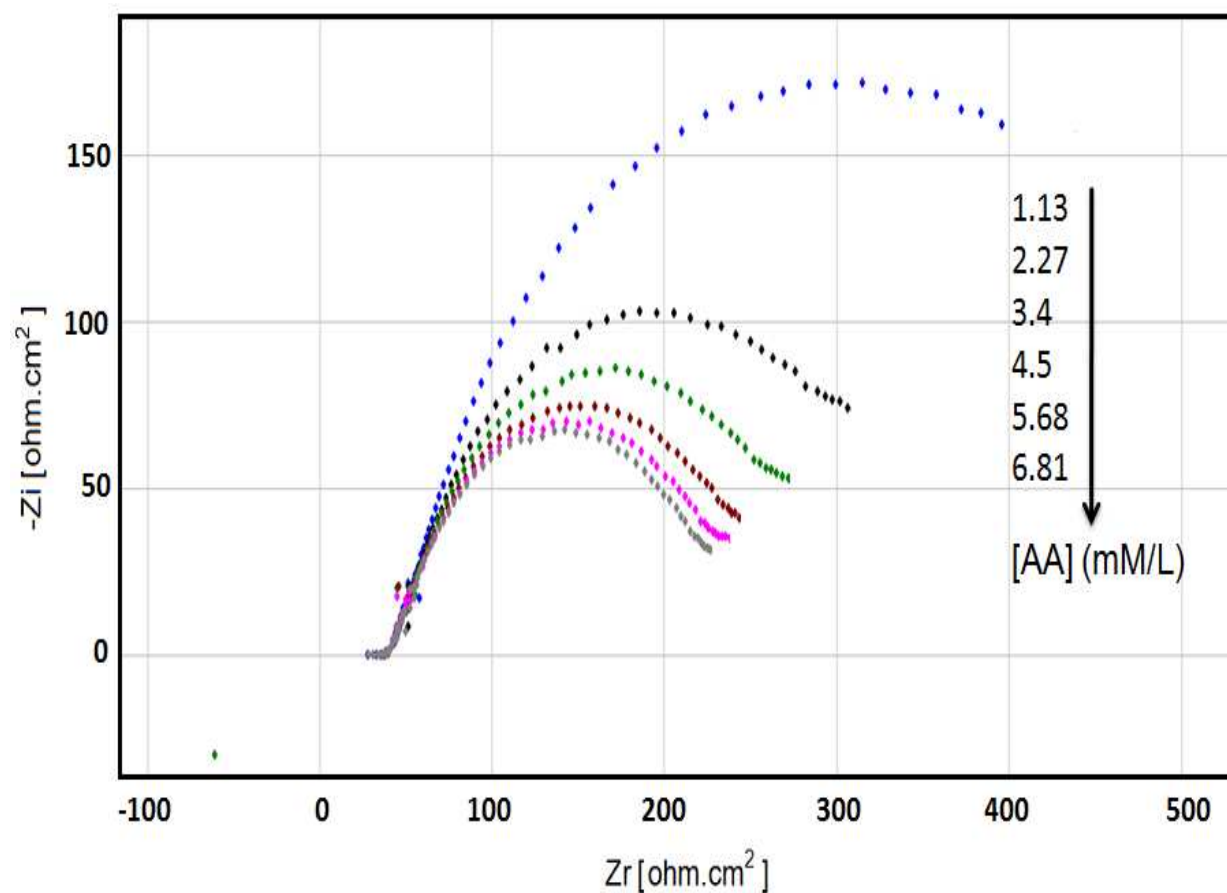


Figure 116 : Diagramme de Nyquist de CPE-PN en présence de différentes concentrations d'AA.

II.3.2.5. Influence du pH

L'influence du pH de la solution électrolytique Na_2SO_4 (0.1 mol l^{-1}), contenant l'acide ascorbique ($6,81 \text{ mmol l}^{-1}$) sur la hauteur des pics d'oxydation a été représentée sur la figure 117. Nous constatons que la présence des protons dans le milieu favorise mieux l'oxydation de l'AA à la surface de l'électrode à base du phosphate.

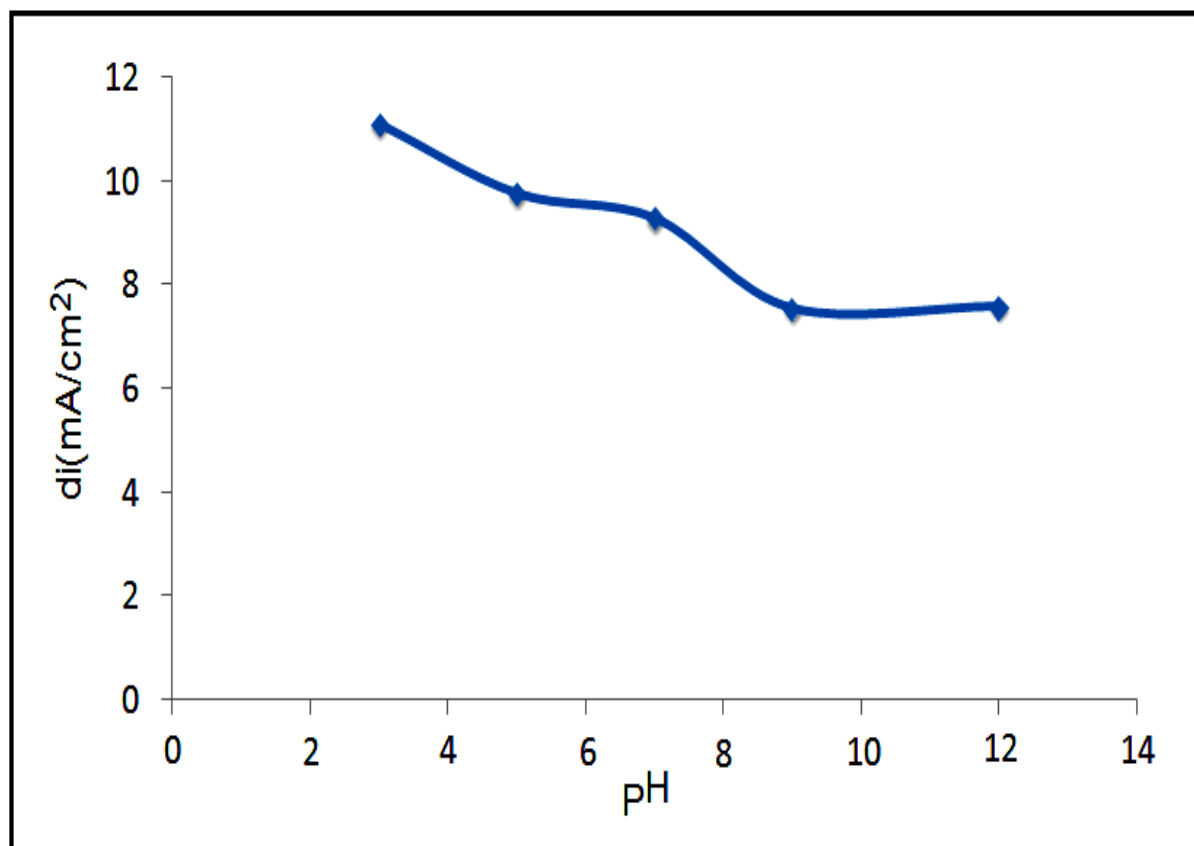


Figure 117 : Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydation d'AA pour CPE-PN.

II.4. Analyse électrochimique de quelques métaux lourds

II.4.1. Détection du Cu(II)

II.4.1.1. Caractérisation voltamétrique

Les performances analytiques de CPE-PN pour la détection du Cu dans un milieu sulfate de sodium ont été évaluées. La figure 118 montre les voltamogrammes obtenus en absence et en présence du Cu(II) ($0,31 \text{ mmol l}^{-1}$) dans le milieu électrolytique. Le voltamogramme (b) présente un pic de réduction ($di=-0,646 \text{ mA/cm}^2$) à $-0,25 \text{ V}$, caractéristique de la réduction des ions Cu^{2+} . Le balayage anodique suivant révèle un pic correspondant à l'oxydation du cuivre métallique ($di=0,249 \text{ mA/cm}^2$) à $0,1 \text{ V}$. La différence entre les valeurs des pics anodique et cathodique, révèle que le système est quasi rapide.

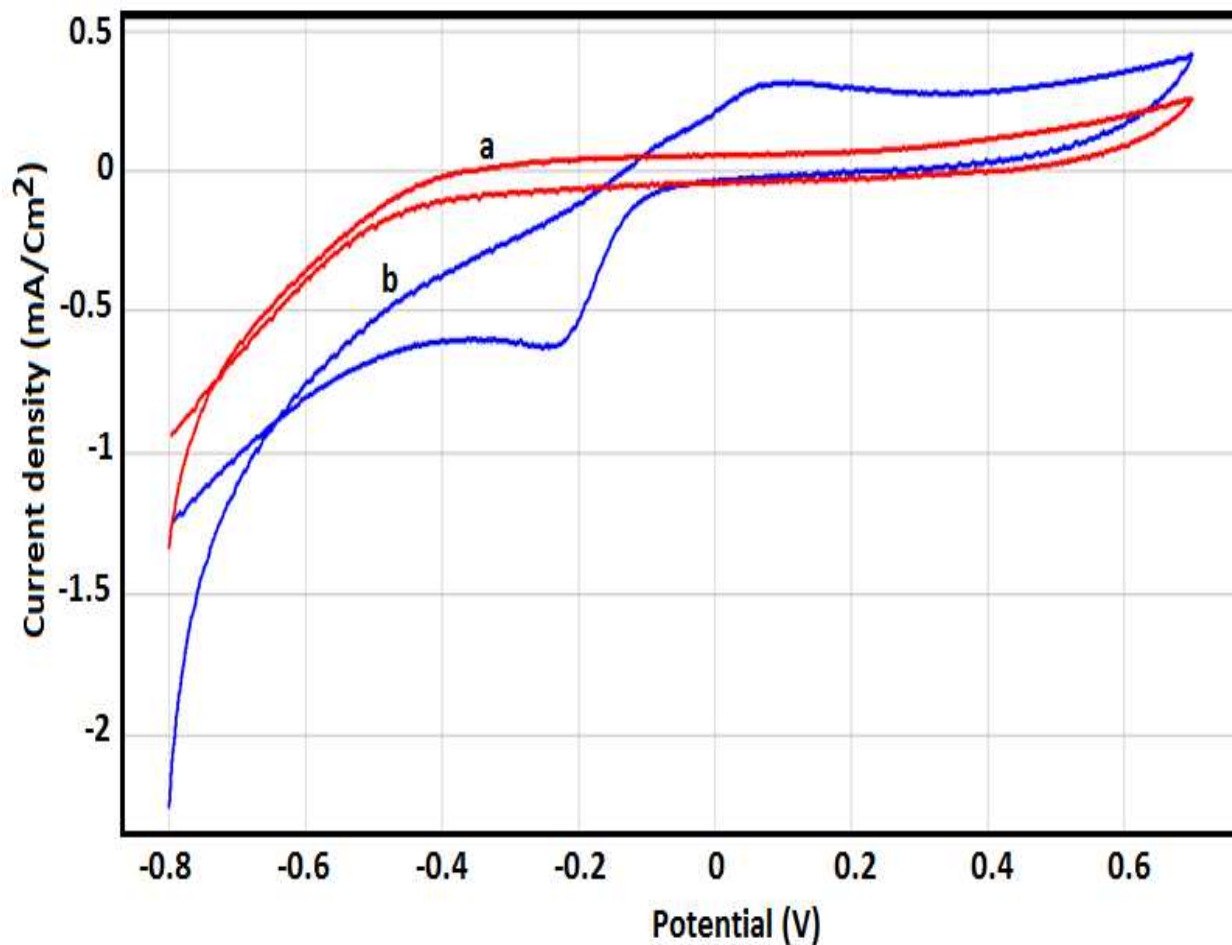


Figure 118 : Voltammogrammes réalisés dans une solution de Na_2SO_4 à la surface de CPE-PN préconcentrée 3 min dans $0,31 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ ($\text{pH} = 7$), $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

II.4.1.2. Optimisation des paramètres

II.4.1.2.1. Influence du temps d'accumulation

La figure 119 montre l'influence du temps d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation du cuivre. D'après cette figure, nous constatons, après 3 min, l'apparition d'un palier correspondant à la saturation de la surface de CPE-PN.

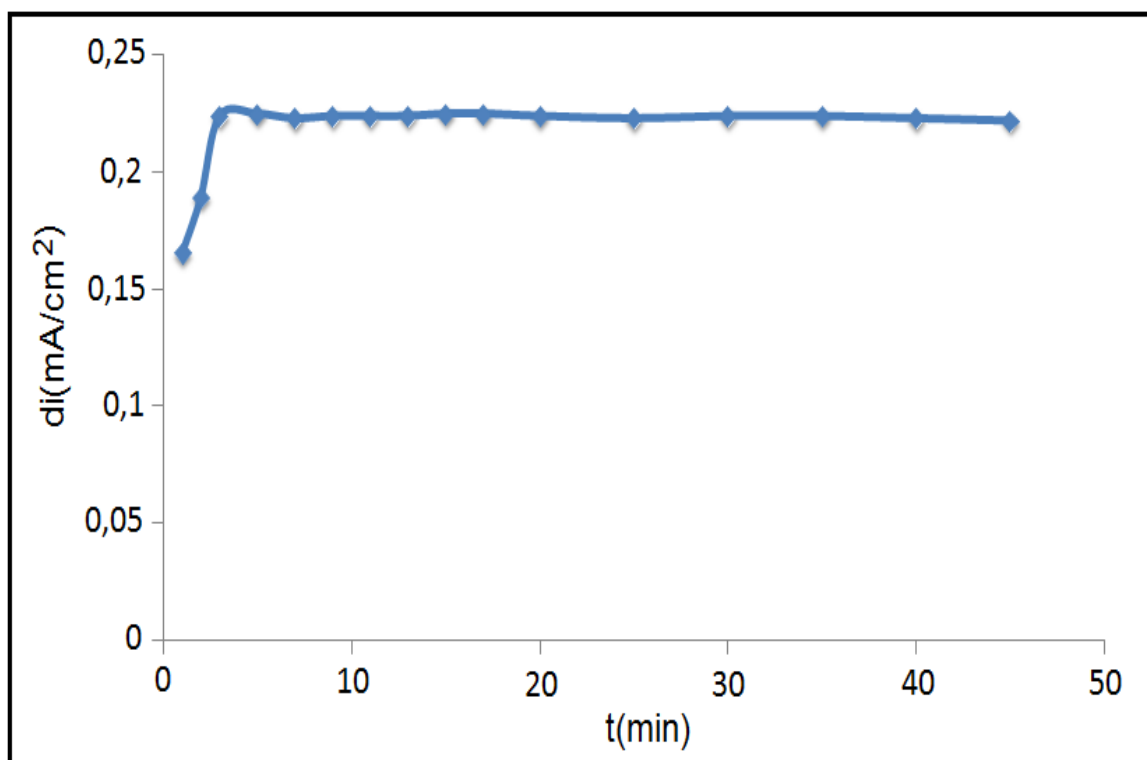


Figure 119 : Effet du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation de $0,31 \text{ mmol.l}^{-1}$ du cuivre ($\text{pH}=7$), dans $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ de Na_2SO_4 , sur CPE-PN.

II.4.1.2.2. Effet de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage a été étudiée après une étape de préconcentration dans une solution à $1,86 \text{ mmol l}^{-1}$ de Cu^{2+} , pendant 3 min (figure 120).

L'intensité des pics d'oxydoréduction varie linéairement avec la vitesse de balayage dans la gamme située entre 40 et 120 mV s^{-1} (figure 121).

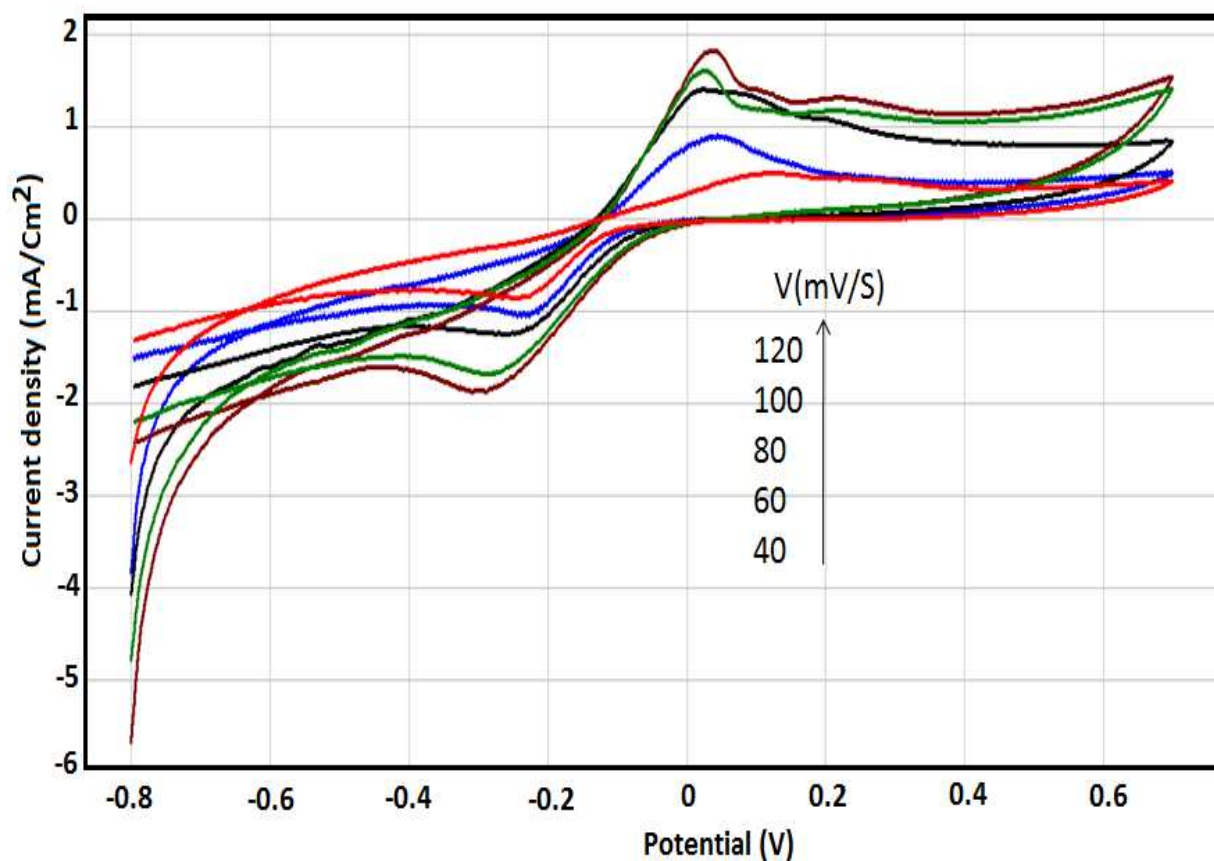


Figure 120 : Voltamogrammes enregistrés par CPE-PN avec 1,86 mM de Cu^{2+} dans 0.1M de Na_2SO_4 à différentes vitesses de balayage de 40 à 120 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

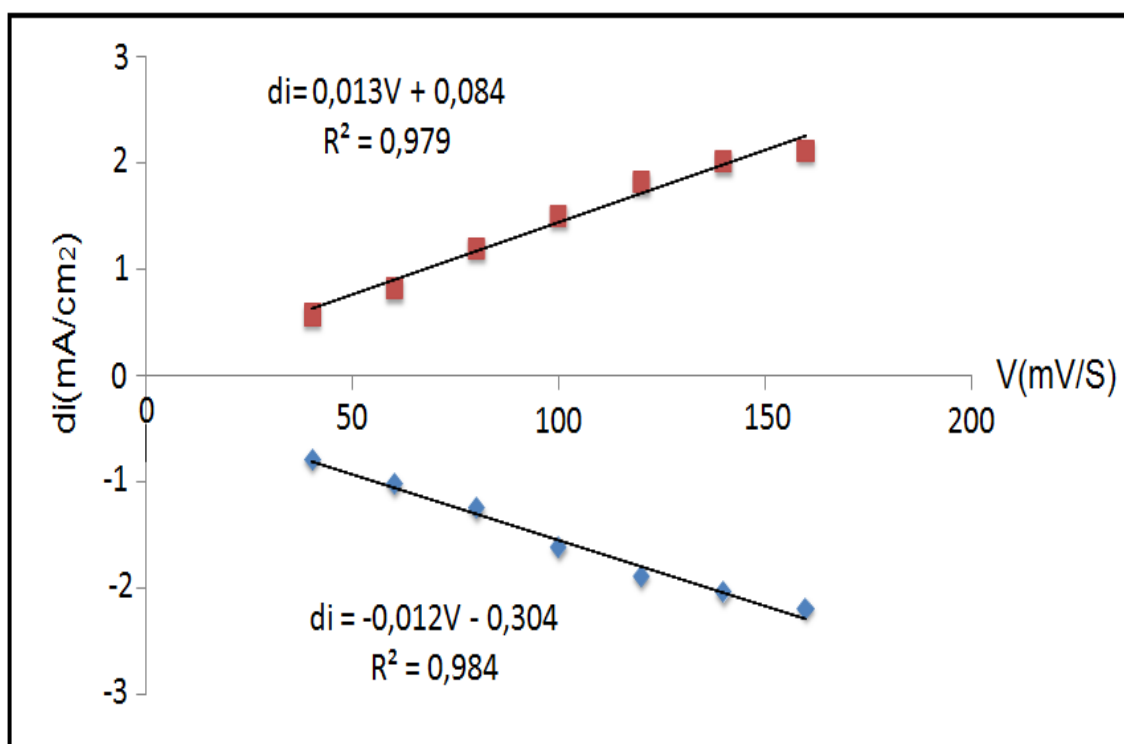


Figure 121 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics redox du cuivre ($1,86 \text{ mmol l}^{-1}$) pour CPE-PN.

II.4.1.2.3. Courbe de calibration

La figure 122 montre les voltamogrammes cycliques obtenus pour l'influence de la concentration du cuivre sur la densité du courant des pics redox. Une droite d'étalonnage a été tracée pour des concentrations comprises entre 0,31 et 1,55 mmol l⁻¹ (figure 123).

La limite de détection est de $1,07 \times 10^{-8}$ mol l⁻¹ et $5,44 \times 10^{-9}$ mol l⁻¹ pour le pic d'oxydation et le pic de réduction respectivement. La quantification limite est de $3,58 \times 10^{-8}$ mol l⁻¹ et $1,81 \times 10^{-8}$ mol l⁻¹ respectivement pour l'oxydation et la réduction.

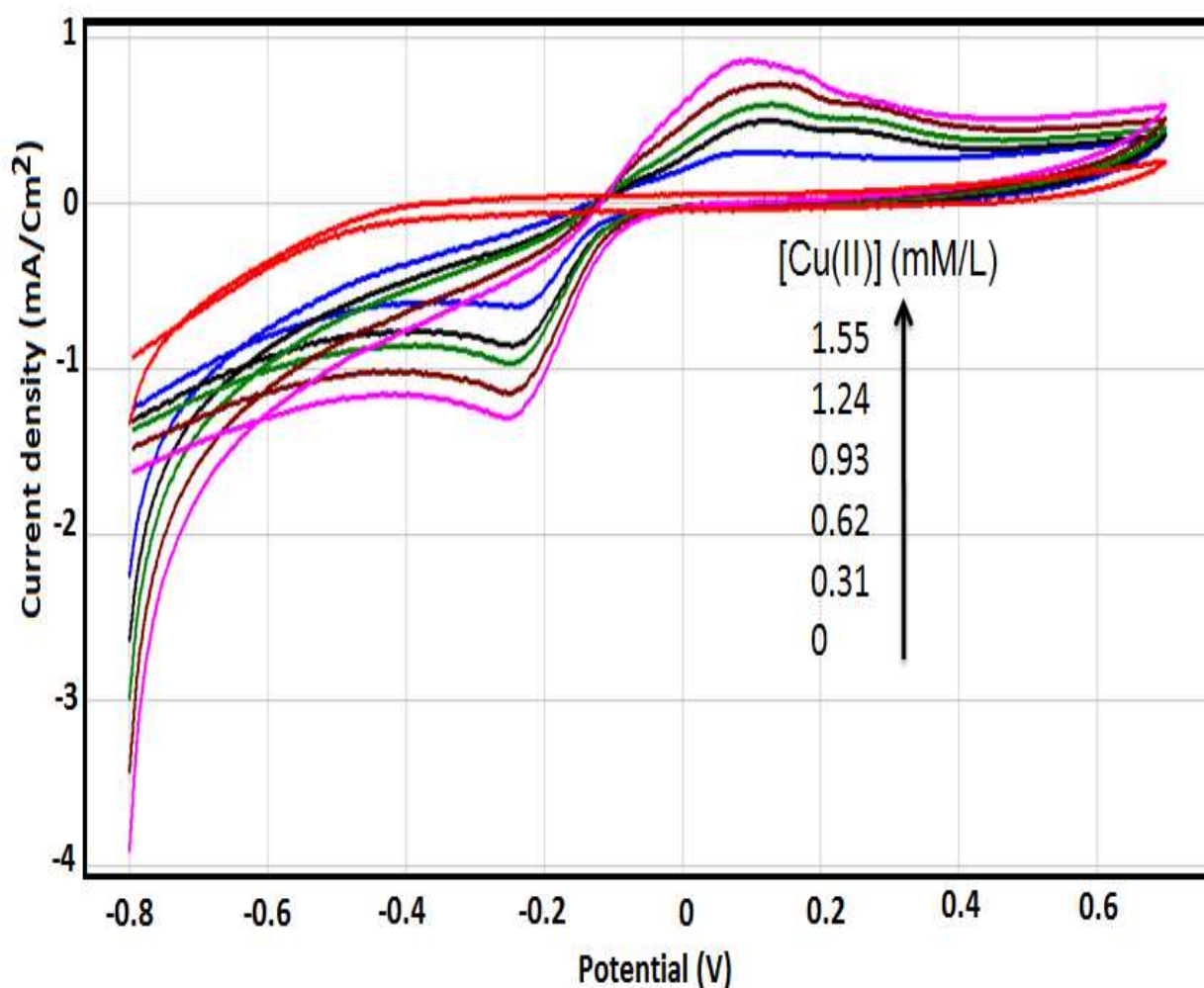


Figure 122 : Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de cuivre dans 0,1 M de Na₂SO₄ sur CPE-PN, V = 100 mV S⁻¹.

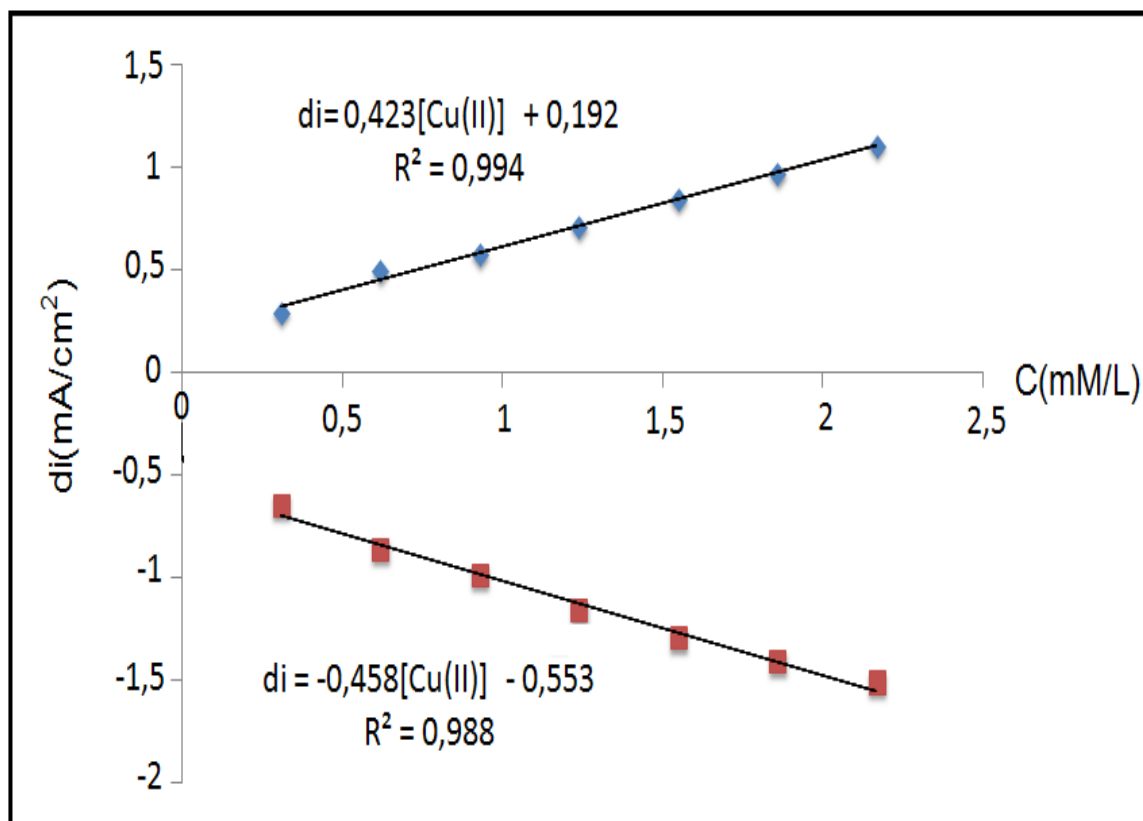


Figure 123 : Courbe de calibration du cuivre à la surface de CPE-PN.

II.4.1.2.4. Effet du pH

La figure 124 montre le diagramme de la densité du courant en fonction du pH de la solution. Les densités de courant d'oxydation et/ou de réduction atteignent leurs valeurs maximales à pH acide.

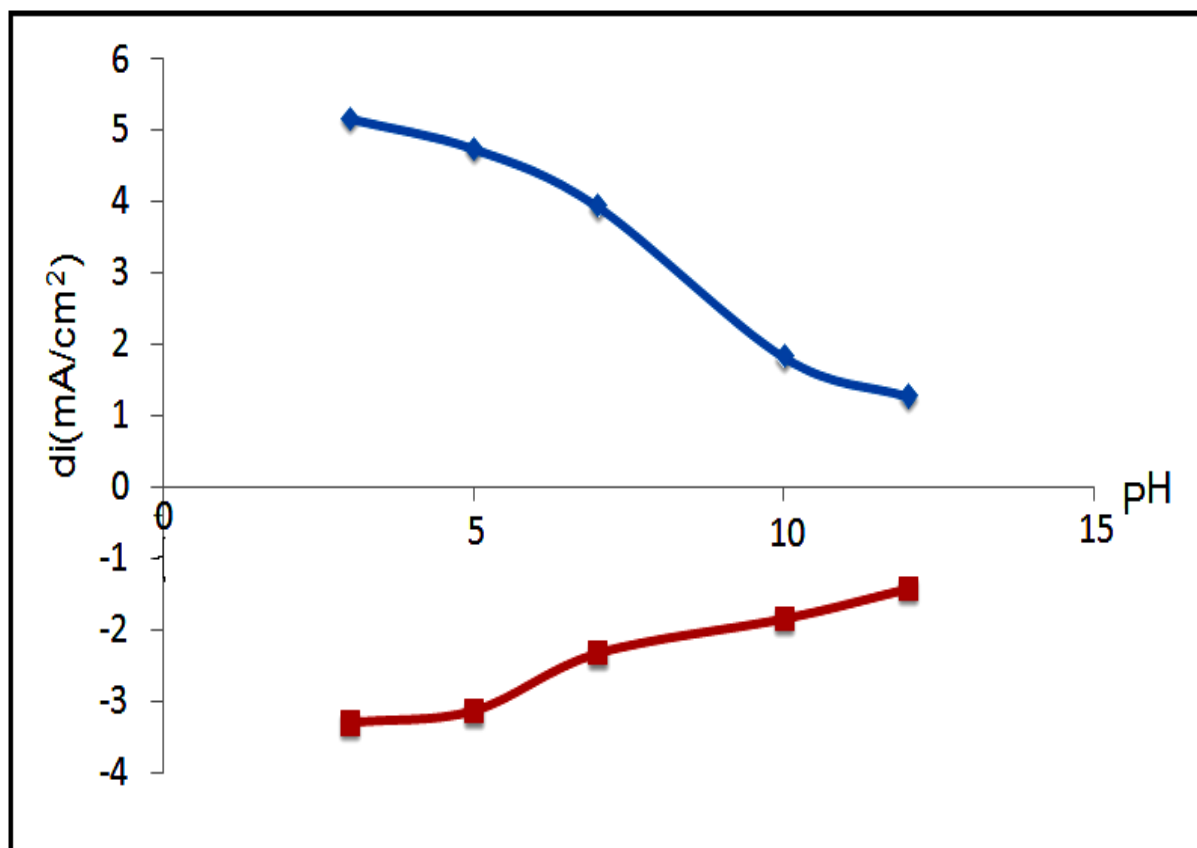


Figure 124 : Influence du pH sur la réponse électrochimique de CPE-PN en présence de 3,12 mM de cuivre.

II.4.2. Détection des ions Hg^{2+}

II.4.2.1. Comportement électrochimique du $Hg(II)$ à la surface de CPE-PN

La figure 125 montre les voltamogrammes obtenus en présence et en absence de 0,18mM du mercure, sur CPE-PN dans un intervalle de potentiel compris entre -1 et 1 V.

On constate la présence d'un pic anodique d'oxydation ($di=0,62mA/cm^2$) à 0,25V, et un pic cathodique ($di=-0,82mA/cm^2$) attribué à la réduction du mercure à -0,2V.

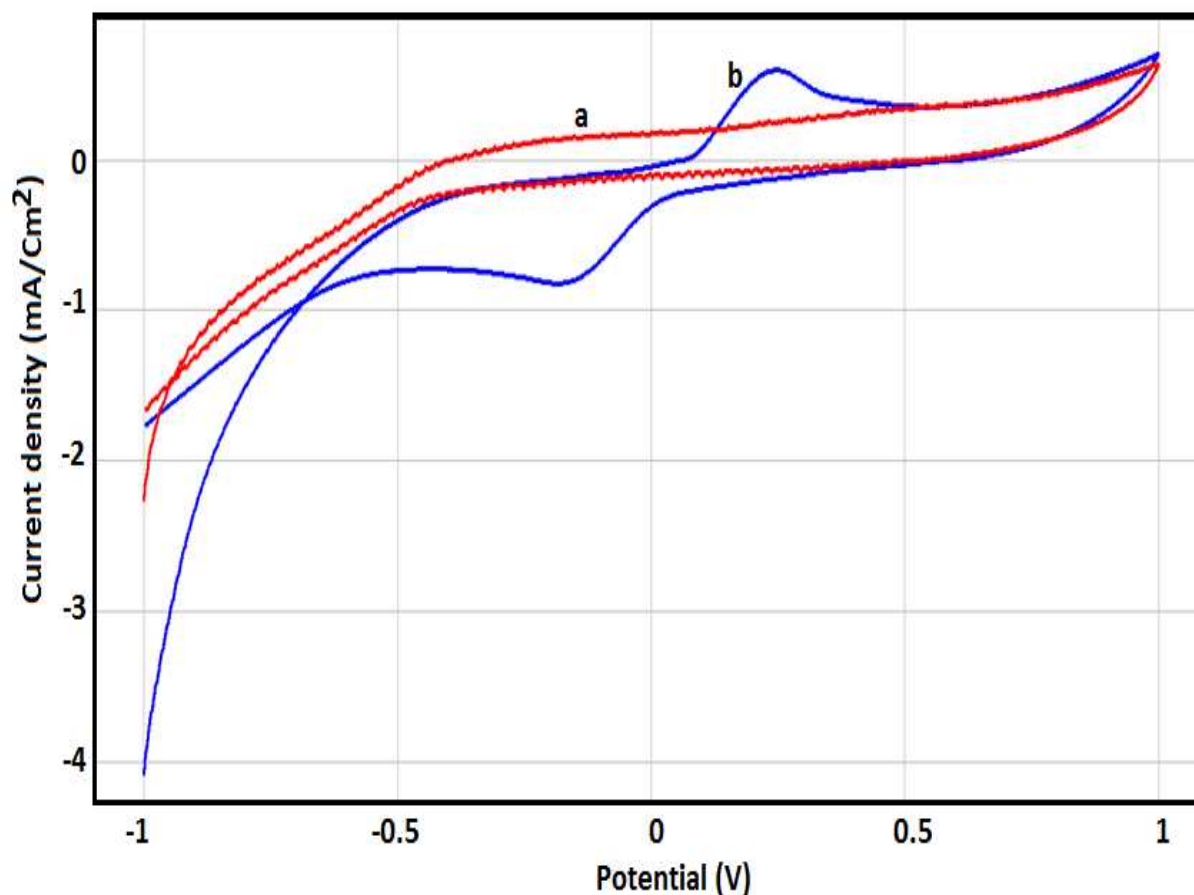


Figure 125 : Voltamogrammes cycliques dans 0,1M de Na_2SO_4 à la surface de CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de $0,18 \text{ mmol l}^{-1}$ de Hg^{2+} , $V=100 \text{ mV s}^{-1}$, $t_p=7 \text{ min}$.

II.4.2.2. Influence du temps de préconcentration

L'influence de temps de préconcentration sur l'intensité de courant, de pic anodique du mercure a été étudiée par voltamétrie cyclique (figure 126). Cette intensité augmente avec le temps de préconcentration en particulier, entre 0 et 45 min. Au-delà de 7 min, elle devient presque constante jusqu'à 40 min en raison de la saturation probable de la surface de l'électrode.

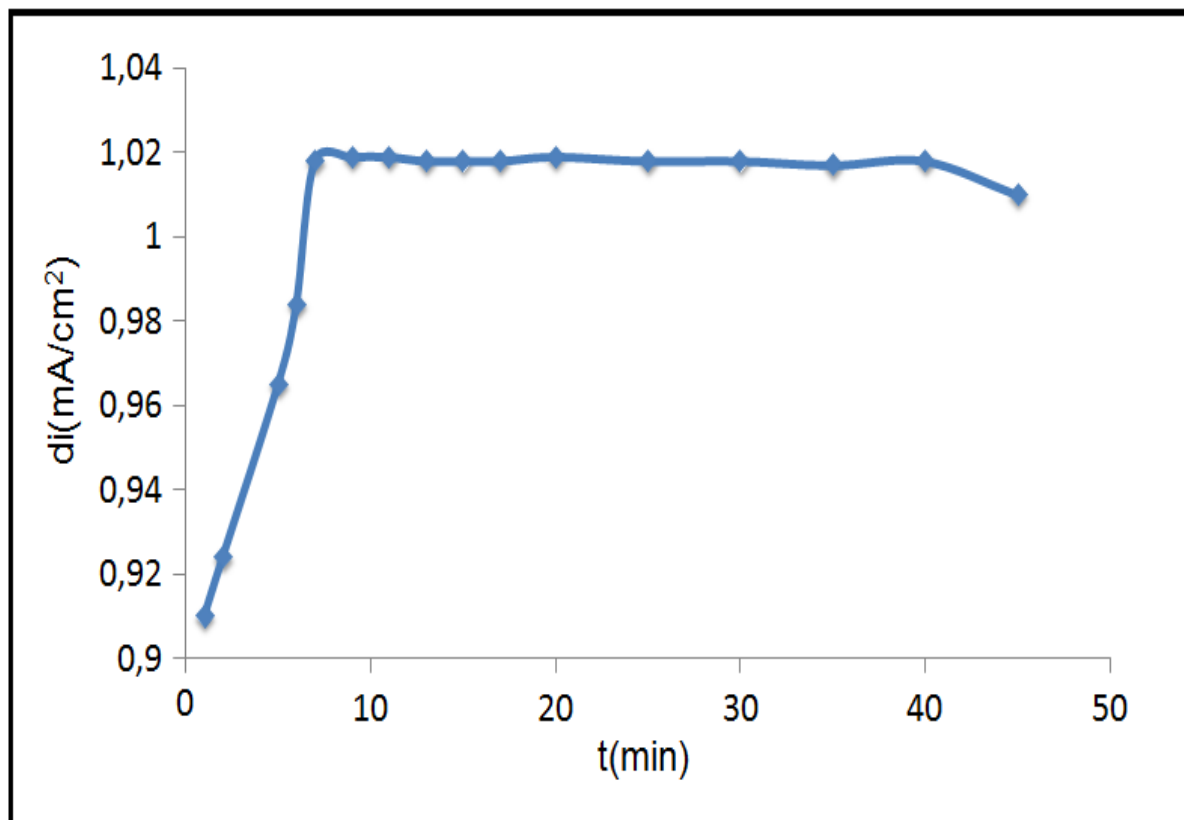


Figure 126 : Effet du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation de $0,18 \text{ mmol.l}^{-1}$ du mercure, électrolyte support: $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, sur CPE-PN.

II.4.2.3. Influence de la vitesse de balayage

Les influences de la vitesse de balayage sur le potentiel et les densités de courant des pics d'oxydation et de réduction du mercure, sont illustrées sur la figure 127.

La figure 128 montre la relation linéaire entre les densités de courant des pics d'oxydoréduction du mercure et la vitesse de balayage dans la plage de 40 à 120 mV/S .

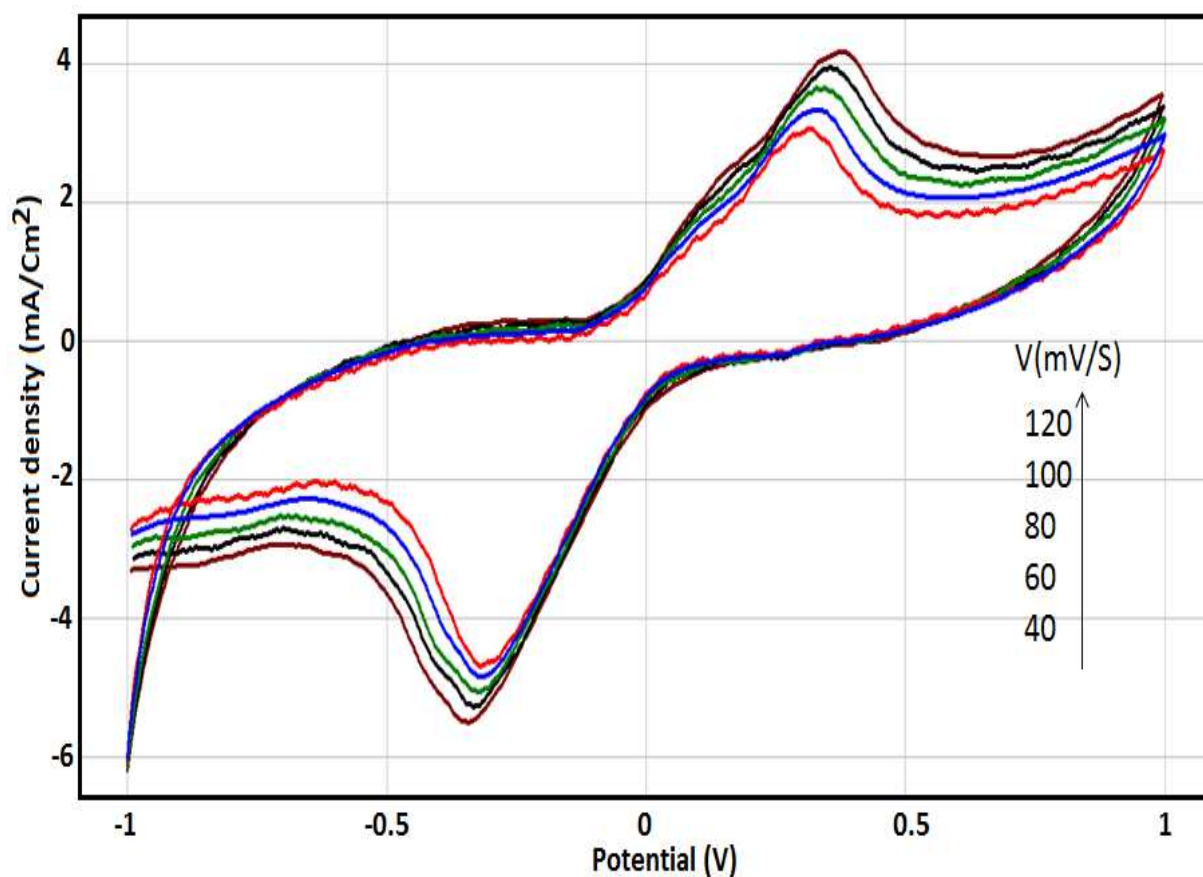


Figure 127 : Voltamogrammes enregistrés par CPE-PN avec 3,81 mM de Hg^{2+} dans 0.1M de Na_2SO_4 à différentes vitesses de balayage de 40 à 120 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

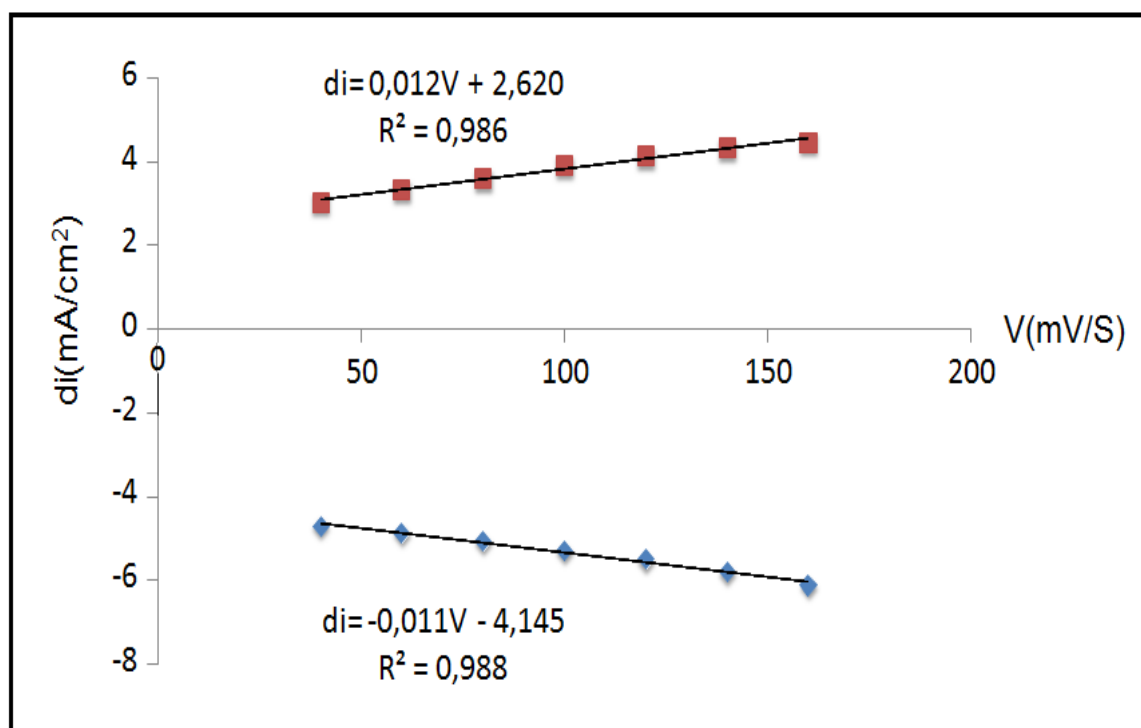


Figure 128 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité du pic d'oxydation du mercure pour CPE-PN.

II.4.2.4. Courbe de calibration

La courbe de calibration a été tracée à partir des voltammogrammes cycliques obtenus (figure 129). Les intensités de courant des pics anodique et cathodique sur CPE-PN sont proportionnelles à la concentration des ions Hg^{2+} dans la gamme de $0,18 \text{ mmol l}^{-1}$ à $0,91 \text{ mmol l}^{-1}$ (figure 130).

La limite de détection est de $1,56 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ et $1,6 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ pour le pic d'oxydation et le pic de réduction respectivement. La quantification limite est de $5,23 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ et $5,25 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ respectivement pour l'oxydation et la réduction.

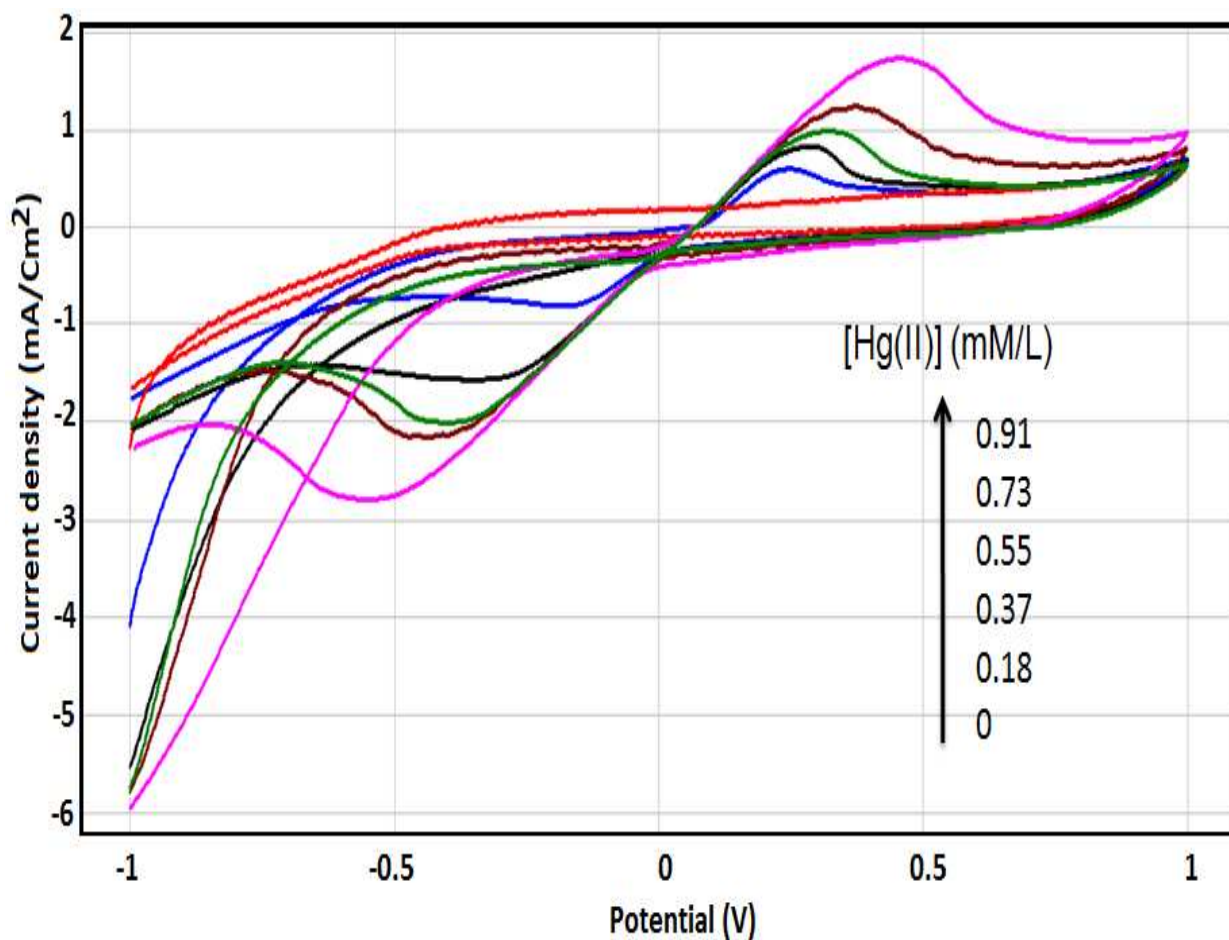


Figure 129 : Voltammogrammes cycliques de différentes concentrations de mercure dans $0,1\text{M}$ de Na_2SO_4 sur CPE-PN, $V= 100 \text{ mV S}^{-1}$.

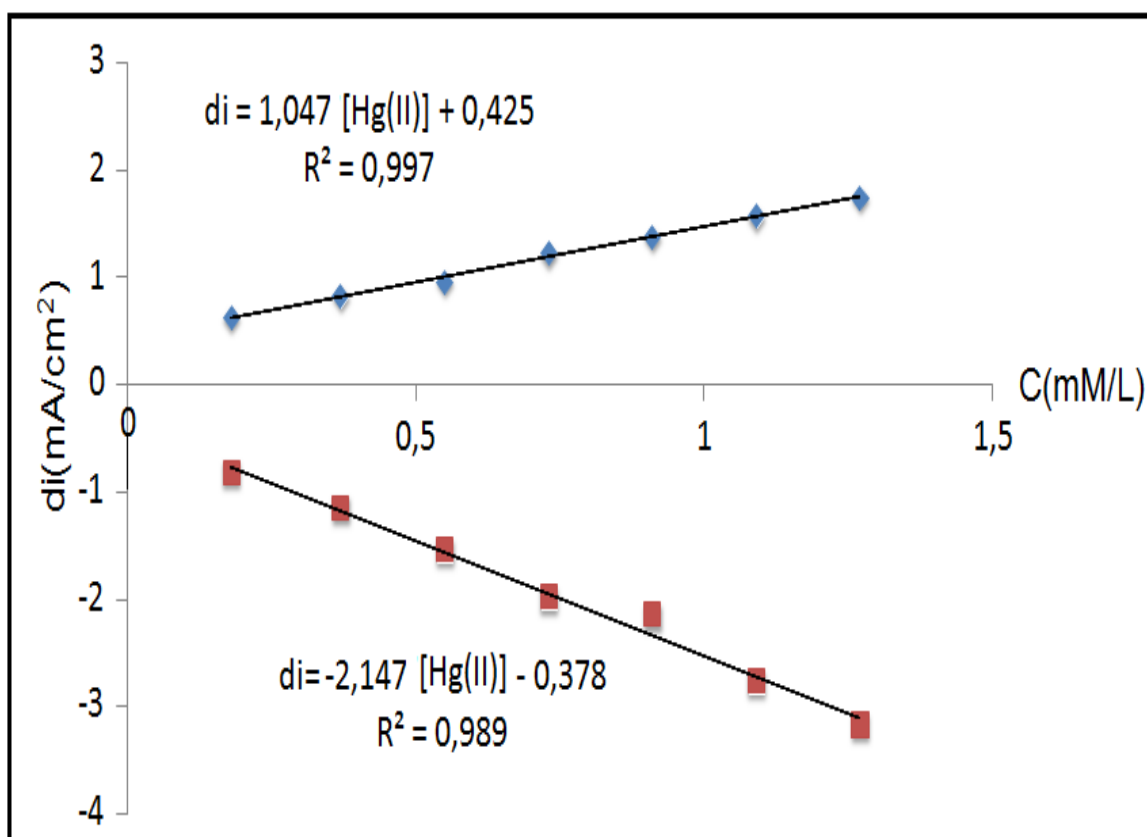


Figure 130 : Courbe de calibration du mercure à la surface de CPE-PN.

II.4.2.5. Influence du pH du milieu

L'effet du pH sur la réponse voltamétrique de l'électrode à pâte de carbone modifiée par le phosphate naturel, a été étudié dans l'intervalle situé entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 12$ dans la solution électrolytique contenant $3,81 \text{ mmol l}^{-1}$ de mercure. Les maximums des intensités de courant anodiques et cathodiques ont été observés à $\text{pH}=3$ (figures 131).

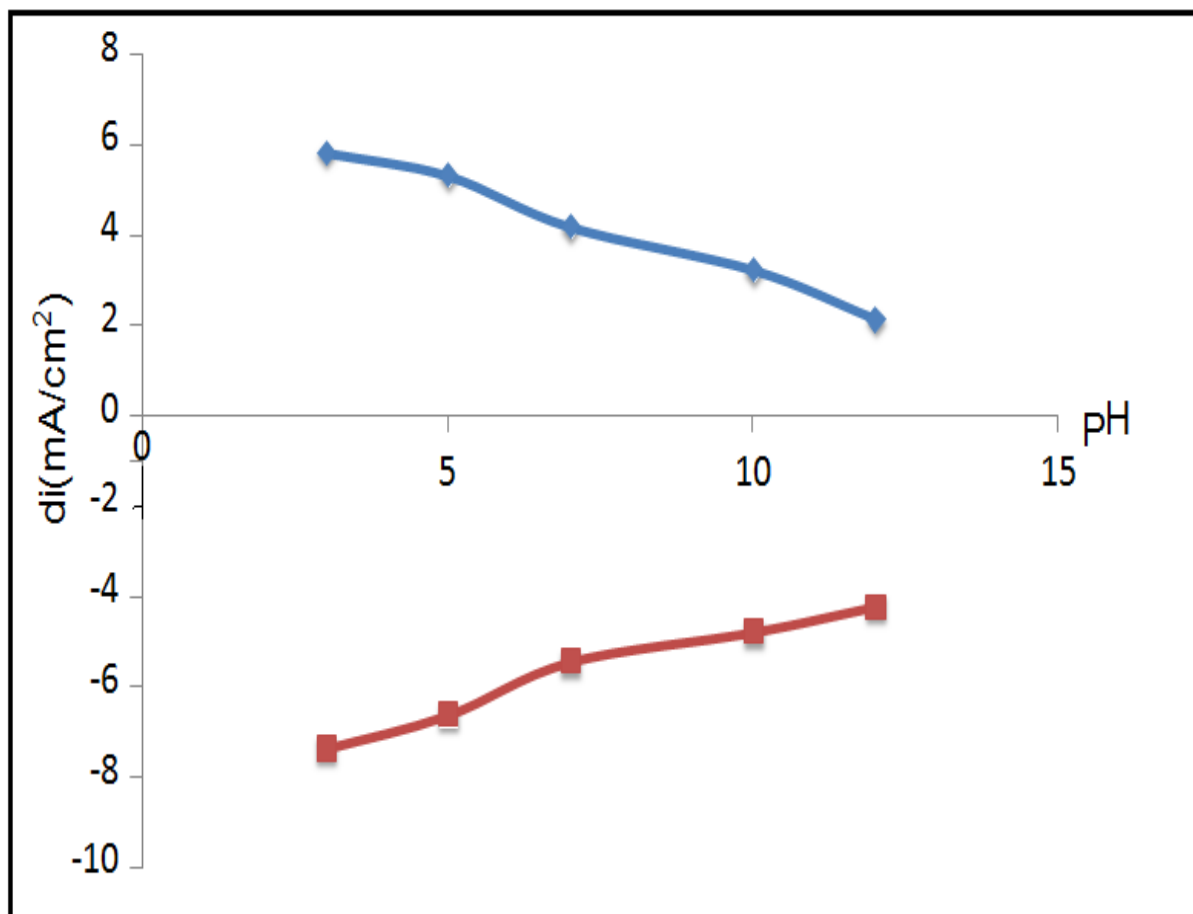


Figure 131 : Influence du pH sur la réponse électrochimique du mercure sur CPE-PN.

III. Conclusion

Un système simple et efficace pour la détection des produits toxiques, des médicaments et des métaux lourds a été développé dans ce chapitre. Les mesures de ces polluants ont été effectuées à l'aide d'une électrode à base de phosphate naturel, en utilisant principalement la voltamétrie cyclique. Les conditions expérimentales optimisées ont été déterminées par la variation de temps de préconcentration, le pH de la solution de préconcentration. L'intensité du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé augmente avec la durée d'accumulation jusqu'à atteindre une limite à partir de laquelle le profil du pic change. Il devient plus large et l'intensité de son maximum reste constante.

De même, pour un temps de préconcentration, inférieur à celui nécessaire pour atteindre l'équilibre, l'augmentation de la concentration de la solution analysée a été suivie d'un accroissement du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé. Les résultats obtenus indiquent que l'électrode préparée à base de phosphate naturel peut être considérée comme un véritable capteur électrochimique avec une grande sensibilité et reproductibilité pour la détermination de différents polluants chimiques en solution aqueuse.

Références

- [1] Phosphate Naturel de la Région de Khouribga (Maroc), CERPHOS 37, Bd My Ismail, Casablanca, Maroc.
- [2] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 5925–5930.
- [3] Y. Oztekin, M. Toka, H. Nalvuranc, S. Kiyak, T. Govera, Z. Yazicigil, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, *Electrochimica Acta* 56 (2010) 387–395.
- [4] W. Weiming, S. Liang, Y. Chen, L. Shen, H. Zheng, W.Ling, *Catalysis Communications* 17 (2012) 39–42.
- [5] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini, *Chemosphere* 76 (2009) 1130–1134.
- [6] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Hbidd, M. Bakasse, T. Hbid, A. Chtaini, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 590–594.

Chapitre V

Applications Analytiques

Pour évaluer les performances de la méthodologie analytique décrite dans le chapitre 1 et le chapitre 2, la détection des produits toxiques, des médicaments et des métaux lourds par les électrodes préparées, ont été testées dans des échantillons, tels que, l'eau de robinet, jus d'orange, de pomme et de pomme de terre sans aucun prétraitement et dans les conditions optimales.

Pour chaque 100 ml de l'eau de robinet en ajoutant de la substance à analyser et ensuite analysés.

20g d'orange, de pomme et de pomme de terre ont été transférés dans la cellule électrochimique, mélangés, homogénéisés et analysés.

Les résultats obtenus à partir des courbes analytiques de la voltamétrie cyclique sont regroupés dans les tableaux cités au-dessous.

I. Analyse par électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile

I.1. Détection électrochimique de quelques produits toxiques

Tableau 6 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de phénol dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| Phénol | Eau de robinet | Jus d'orange | Pomme | Pomme de terre |
|--|----------------|--------------|-------|----------------|
| Pic | Pic | Pic | Pic | Pic |
| R ² | 0.986 | 0.945 | 0.975 | 0.959 |
| Pente (A mol ⁻¹) | 99.15 | 240 | 230 | 375 |
| Déviat ion standard (× 10 ⁻⁶ (A)) | 5.26 | 25.60 | 7.76 | 75.32 |
| DL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 1.59 | 3.2 | 1.01 | 6.02 |
| QL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 5.31 | 10.66 | 3.37 | 20 |

Tableau 7 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de p-aminophénol dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| p-Aminophénol | Eau de robinet | | Jus d'orange | | Jus de pomme | | Jus de pomme de terre | |
|--|----------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) |
| Pics | | | | | | | | |
| R ² | 0.991 | 0.986 | 0.980 | 0.991 | 0.985 | 0.988 | 0.960 | 0.969 |
| Pente A mol ⁻¹ | 628 | 626.08 | 391.3 | 284.78 | 195.65 | 217.39 | 186.95 | 163.04 |
| Déviation standard (× 10 ⁻⁶ (A)) | 12.40 | 59.547 | 2.359 | 3.118 | 0.326 | 0.3482 | 0.963 | 0.7803 |
| DL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 0.592 | 2.85 | 0.18 | 0.328 | 0.05 | 0.048 | 0.1545 | 0.1435 |
| QL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 1.97 | 9.51 | 0.602 | 1.09 | 0.167 | 0.16 | 0.515 | 0.478 |

I.2. Détection électrochimique de quelques médicaments

Tableau 8 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de paracétamol dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| Paracétamol | Eau de robinet | | Jus d'orange | | Jus de pomme | | Jus de pomme de terre | |
|--|----------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) |
| R ² | 0.945 | 0.989 | 0.994 | 0.986 | 0.997 | 0.990 | 0.992 | 0.985 |
| Pente A mol ⁻¹ | 42.42 | 37 | 143.939 | 60.60 | 30.30 | 22.727 | 68.18 | 53.03 |
| Déviatoin standard (× 10 ⁻⁶ (A)) | 0.407 | 0.0447 | 0.5398 | 0.4818 | 0.03 | 0.0633 | 0.4796 | 0.5 |
| DL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 0.288 | 0.0362 | 0.1125 | 0.238 | 0.03 | 0.00835 | 0.211 | 0.2834 |
| QL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 0.961 | 0.12 | 0.375 | 0.7949 | 0.1 | 0.278 | 0.7034 | 0.9447 |

Tableau 9 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination d'acide ascorbique dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| Acide ascorbique | Eau de robinet | Jus d'orange | Jus de pomme | Jus de pomme de terre |
|---|----------------|--------------|--------------|-----------------------|
| Pic | Pic | Pic | Pic | Pic |
| R ² | 0.993 | 0.988 | 0.992 | 0.995 |
| Pente A mol ⁻¹ | 111,4 | 50.88 | 52.63 | 77.19 |
| Déviatiion standard ($\times 10^{-6}$ (A)) | 0.82 | 0.212 | 0.0854 | 0.107 |
| DL ($\times 10^{-7}$ mol l ⁻¹) | 0.221 | 0.125 | 0.0486 | 0.042 |
| QL ($\times 10^{-7}$ mol l ⁻¹) | 0.736 | 0.417 | 0.163 | 0.139 |

I.3. Détection électrochimique de quelques métaux lourds

Tableau 10 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de cuivre dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| Cuivre | Eau de robinet | | Jus d'orange | | Jus de pomme | | Jus de pomme de terre | |
|--|----------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) |
| R ² | 0.969 | 0.992 | 0.914 | 0.991 | 0.983 | 0.887 | 0.978 | 0.985 |
| Pente A mol ⁻¹ | 1258.06 | 1225.8 | 381.1 | 935.48 | 96.77 | 3322.6 | 935.48 | 1129.03 |
| Déviat ion standard (× 10 ⁻⁶ (A)) | 17.29 | 4.832 | 33.2 | 9.83 | 2.804 | 125 | 3.545 | 8.45 |
| DL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 0.4123 | 0.12 | 2.573 | 0.3152 | 0.87 | 1.128 | 0.114 | 0.225 |
| QL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 1.374 | 0.3942 | 8.576 | 1.05 | 2.89 | 3.762 | 0.38 | 0.748 |

Tableau 11 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de mercure dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| Mercure | Eau de robinet | | Jus d'orange | | Jus de pomme | | Jus de pomme de terre | |
|--|----------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) |
| R ² | 0.980 | 0.967 | 0.985 | 0.957 | 0.988 | 0.886 | 0.972 | 0.976 |
| Pente A mol ⁻¹ | 5315.78 | 4684.21 | 642.1 | 336.84 | 789.47 | 736.84 | 1000 | 2000 |
| Déviation standard (× 10 ⁻⁶ (A)) | 61.85 | 160.28 | 0.443 | 2.01 | 0.625 | 2.99 | 2.46 | 11.01 |
| DL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 0.35 | 1.02 | 0.0207 | 0.18 | 0.0238 | 0.122 | 0.0738 | 0.165 |
| QL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 1.16 | 3.42 | 0.069 | 0.597 | 0.0792 | 0.406 | 0.246 | 0.5505 |

II. Analyse par électrode à pâte de carbone modifiée par le phosphate naturel

II.1. Détection électrochimique de quelques produits toxiques

Tableau 12 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de phénol dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| Phénol | Eau de robinet | Jus d'orange | Jus de pomme | Jus de pomme de terre |
|--|----------------|--------------|--------------|-----------------------|
| Pic | Pic | Pic | Pic | Pic |
| R ² | 0.994 | 0.985 | 0.995 | 0.977 |
| Pente A mol ⁻¹ | 147,5 | 80 | 105 | 240 |
| Déviatoin standard (× 10 ⁻⁶ (A)) | 14.25 | 3.48 | 1.439 | 10.18 |
| DL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 2.9 | 1.3 | 0.41 | 1.27 |
| QL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 9.66 | 4.35 | 1.37 | 4.24 |

Tableau 13 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de p-aminophénol dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| p-Aminophénol | Eau de robinet | | Jus d'orange | | Jus de pomme | | Jus de pomme de terre | |
|--|----------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) |
| Pics | | | | | | | | |
| R ² | 0.997 | 0.994 | 0.951 | 0.789 | 0.985 | 0.967 | 0.992 | 0.972 |
| Pente A mol ⁻¹ | 1121.73 | 928.26 | 408.69 | 400 | 152.17 | 65.217 | 67.39 | 139.13 |
| Déviat ion standard (× 10 ⁻⁶ (A)) | 4.363 | 4.81 | 2.7 | 3.41 | 0.509 | 1.08 | 0.0937 | 0.901 |
| DL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 0.116 | 0.155 | 0.198 | 0.256 | 0.1 | 0.496 | 0.0417 | 0.1942 |
| QL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 0.388 | 0.518 | 0.66 | 0.854 | 0.334 | 1.65 | 0.139 | 0.647 |

Tableau 14 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination d'acide 3-nitrophtalique dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| Acide 3-nitrophtalique | Eau de robinet | | | Jus d'orange | | | Jus de pomme | | | Jus de pomme de terre | | |
|---|----------------|-------|-------|--------------|--------|-------|--------------|--------|--------|-----------------------|--------|-------|
| | Pic1 | Pic2 | Pic3 | Pic1 | Pic2 | Pic3 | Pic1 | Pic2 | Pic3 | Pic1 | Pic2 | Pic3 |
| Pics | | | | | | | | | | | | |
| R ² | 0.986 | 0.988 | 0.934 | 0.998 | 0.993 | 0.981 | 0.974 | 0.959 | 0.990 | 0.959 | 0.993 | 0.877 |
| Pente A mol ⁻¹ | 3417 | 2292 | 4084 | 2000 | 1417 | 3084 | 459 | 291.7 | 375 | 3459 | 926.2 | 3709 |
| Déviation standard ($\times 10^{-6}$ (A)) | 18.94 | 6.68 | 60.94 | 4.4 | 6.99 | 45.46 | 2.13 | 0.675 | 0.438 | 32.67 | 194.66 | 54.65 |
| DL ($\times 10^{-7}$ mol l ⁻¹) | 0.166 | 0.088 | 0.448 | 0.066 | 0.148 | 0.442 | 0.14 | 0.0695 | 0.0351 | 0.2834 | 6.285 | 0.442 |
| QL ($\times 10^{-7}$ mol l ⁻¹) | 0.555 | 0.292 | 1.5 | 0.22 | 0.4934 | 1.474 | 0.464 | 0.2314 | 0.117 | 0.9446 | 20.1 | 1.47 |

Tableau 15 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de p-nitroaniline dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| p-Nitroaniline | Eau de robinet | | Jus d'orange | | Jus de pomme | | Jus de pomme de terre | |
|---|----------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) |
| Pics | | | | | | | | |
| R ² | 0.991 | 0.986 | 0.995 | 0.984 | 0.991 | 0.996 | 0.989 | 0.989 |
| Pente A mol ⁻¹ | 308.34 | 305.56 | 352.78 | 205.56 | 194.45 | 138.89 | 128 | 147.22 |
| Déviation standard ($\times 10^{-6}$ (A)) | 0.549 | 0.317 | 0.245 | 1.03 | 0.201 | 0.02713 | 0.507 | 0.174 |
| DL ($\times 10^{-7}$ mol l ⁻¹) | 0.0534 | 0.0312 | 0.0208 | 0.15 | 0.031 | 0.00586 | 0.119 | 0.0355 |
| QL ($\times 10^{-7}$ mol l ⁻¹) | 0.178 | 0.104 | 0.0694 | 0.501 | 0.103 | 0.0195 | 0.396 | 0.118 |

II.2. Détection électrochimique de quelques médicaments

Tableau 16 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de paracétamol dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| Paracétamol | Eau de robinet | | Jus d'orange | | Jus de pomme | | Jus de pomme de terre | |
|--|----------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) |
| R ² | 0.995 | 0.993 | 0.991 | 0.997 | 0.984 | 0.989 | 0.964 | 0.983 |
| Pente A mol ⁻¹ | 113.63 | 98.48 | 90.9 | 113.63 | 15 | 15.15 | 181.81 | 113.63 |
| Déviatoin standard (× 10 ⁻⁶ (A)) | 0.529 | 0.543 | 0.709 | 0.41 | 0.3056 | 0.0886 | 5.57 | 1.64 |
| DL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 0.1396 | 0.1654 | 0.234 | 0.1 | 0.6 | 0.176 | 0.92 | 0.433 |
| QL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 0.4655 | 0.551 | 0.78 | 0.361 | 2.01 | 0.585 | 3.06 | 1.44 |

Tableau 17 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination d'acide ascorbique dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| Acide ascorbique | Eau de robinet | Jus d'orange | Jus de pomme | Jus de pomme de terre |
|--|----------------|--------------|--------------|-----------------------|
| Pic | Pic | Pic | Pic | Pic |
| R ² | 0.994 | 0.980 | 0.969 | 0.993 |
| Pente A mol ⁻¹ | 111.4 | 60.52 | 201.75 | 96.49 |
| Déviat ion standard (× 10 ⁻⁶ (A)) | 0.82 | 0.298 | 2.6 | 0.3 |
| DL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 0.221 | 8.96 | 0.0386 | 0.094 |
| QL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 0.736 | 29.87 | 1.288 | 0.314 |

II.3. Détection électrochimique de quelques métaux lourds

Tableau 18 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de cuivre dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| Cuivre | Eau de robinet | | Jus d'orange | | Jus de pomme | | Jus de pomme de terre | |
|--|----------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) |
| R ² | 0.982 | 0.992 | 0.979 | 0.974 | 0.948 | 0.920 | 0.990 | 0.95 |
| Pente A mol ⁻¹ | 1548.38 | 1290.32 | 419.35 | 153.846 | 516.13 | 1838.71 | 335.48 | 387.1 |
| Déviatiion standard (× 10 ⁻⁶ (A)) | 16.27 | 3.648 | 2.84 | 5.161 | 39.623 | 193.4 | 2.93 | 6.638 |
| DL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 0.3152 | 0.085 | 0.203 | 1 | 2.3 | 3.16 | 0.262 | 0.514 |
| QL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 1.05 | 0.282 | 0.677 | 3.35 | 7.67 | 1.05 | 0.874 | 1.71 |

Tableau 19 : Résultats obtenus à partir des courbes de corrélation pour la détermination de mercure dans l'eau de robinet, le jus d'orange, de pomme et de pomme de terre.

| Mercure | Eau de robinet | | Jus d'orange | | Jus de pomme | | Jus de pomme de terre | |
|--|----------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) | Pic (ox) | Pic (red) |
| R ² | 0.987 | 0.988 | 0.973 | 0.964 | 0.951 | 0.981 | 0.986 | 0.947 |
| Pente A mol ⁻¹ | 1997 | 3263.15 | 352.63 | 352.63 | 736.84 | 526.31 | 736.84 | 1157.89 |
| Déviat ion standard (× 10 ⁻⁶ (A)) | 35.6 | 53.632 | 0.432 | 1.95 | 2.32 | 0.32 | 0.998 | 15.79 |
| DL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 0.535 | 0.493 | 0.0367 | 0.166 | 0.0944 | 0.0182 | 0.0406 | 0.4091 |
| QL (× 10 ⁻⁷ mol l ⁻¹) | 1.78 | 1.643 | 0.122 | 0.553 | 0.315 | 0.0606 | 0.136 | 1.36 |

III. Conclusion

La méthodologie électroanalytique a été appliquée pour détecter quelques produits toxiques, médicaments et métaux lourds, dans des échantillons réels, tels que, l'eau de robinet, les jus d'orange, de pomme et de la pomme de terre. Nous avons noté que la présence d'autres espèces dans la solution à analyser est un facteur qui peut influencer les résultats analytiques. Cette méthode est très simple et facile à mettre en œuvre. Elle est peu coûteuse et applicable sur le terrain.

Conclusion générale

L'intérêt porté à l'environnement est en constante augmentation et la demande de la société pour des recherches concernant les problèmes de pollution, de la détection jusqu'à l'élimination, croit progressivement.

Les normes relatives aux problèmes d'environnement sont de plus en plus sévères. Il a clairement été mentionné qu'un certain nombre 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.

A l'examen de ces données, nous avons réalisé et étudié dans ce travail de thèse, de nouvelles électrodes modifiées à base des phosphates naturels et d'argile pour le contrôle de la qualité de l'eau et de quelques produits agroalimentaires. 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 des traces des polluants organiques et/ou inorganiques en milieux aqueux.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption des substances, telles que, le phénol, p-aminophénol, p-nitroaniline, acide 3-nitrophthalique, paracétamol, acide ascorbique, cuivre et le mercure à la surface des électrodes à pâte de carbone modifiée par l'argile et par le phosphate naturel.

Cette étude a été réalisée par le dosage électrochimique à la surface d'électrode à pâte de carbone. L'argile et le phosphate naturel utilisés dans ce travail ont prouvé une grande efficacité comme modificateurs pour étudier le comportement électrochimique des composés organiques étudiés à la surface d'électrode à pâte de carbone.

Les conditions expérimentales optimisées ont été décrites par la variation de temps de préconcentration, la constitution de la pâte de carbone, 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 reste constante. De même, pour un temps de préconcentration, inférieur à celui nécessaire pour atteindre l'équilibre, l'augmentation de la concentration de la solution analysée a été suivie d'un accroissement du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé.

Nous avons pu constater qu'avec l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par l'argile, la hauteur des pics obtenus pour l'analyse électrochimique du p-aminophénol, cuivre et mercure est plus importante que sur l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par le phosphate naturel, dans les mêmes conditions (Figure 132, 133, 134).

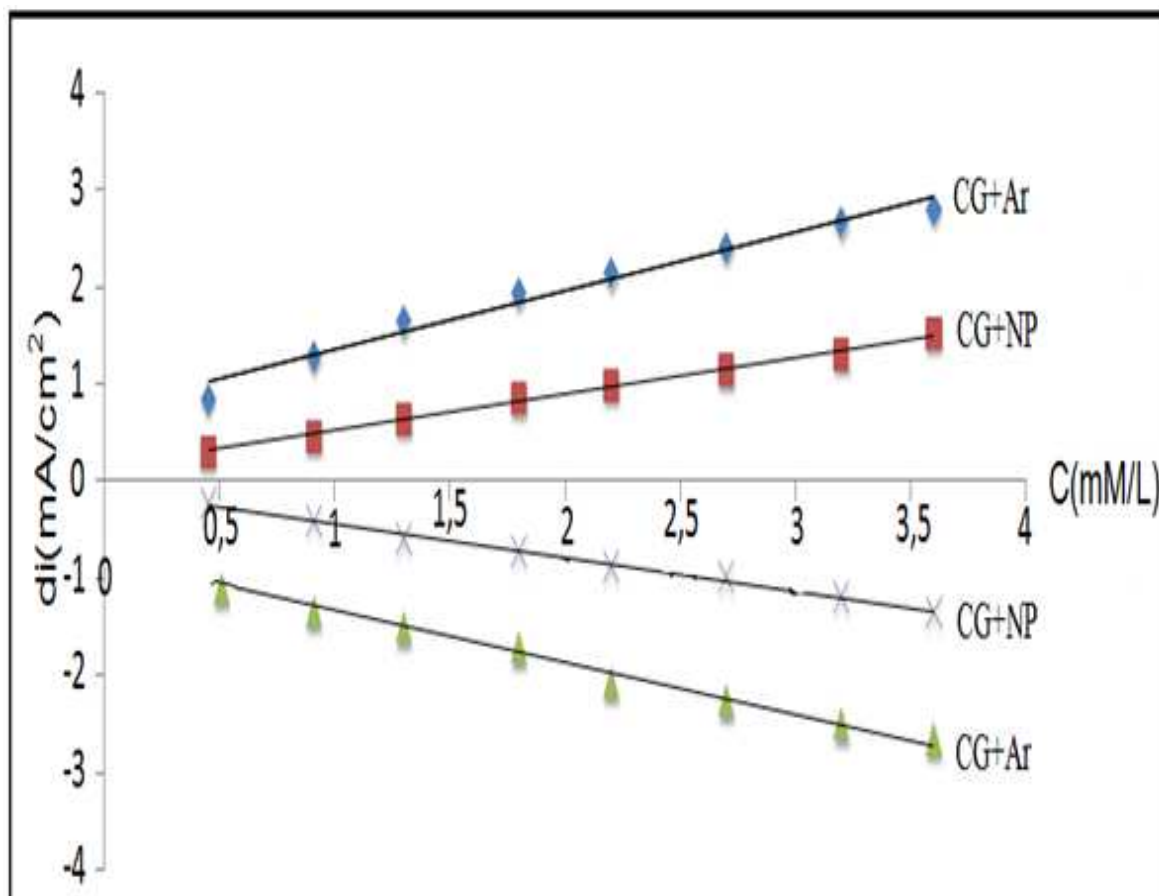


Figure 132: Influence de la concentration du p-AP sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenus par VC sur CPE-Ar et CPE-PN.

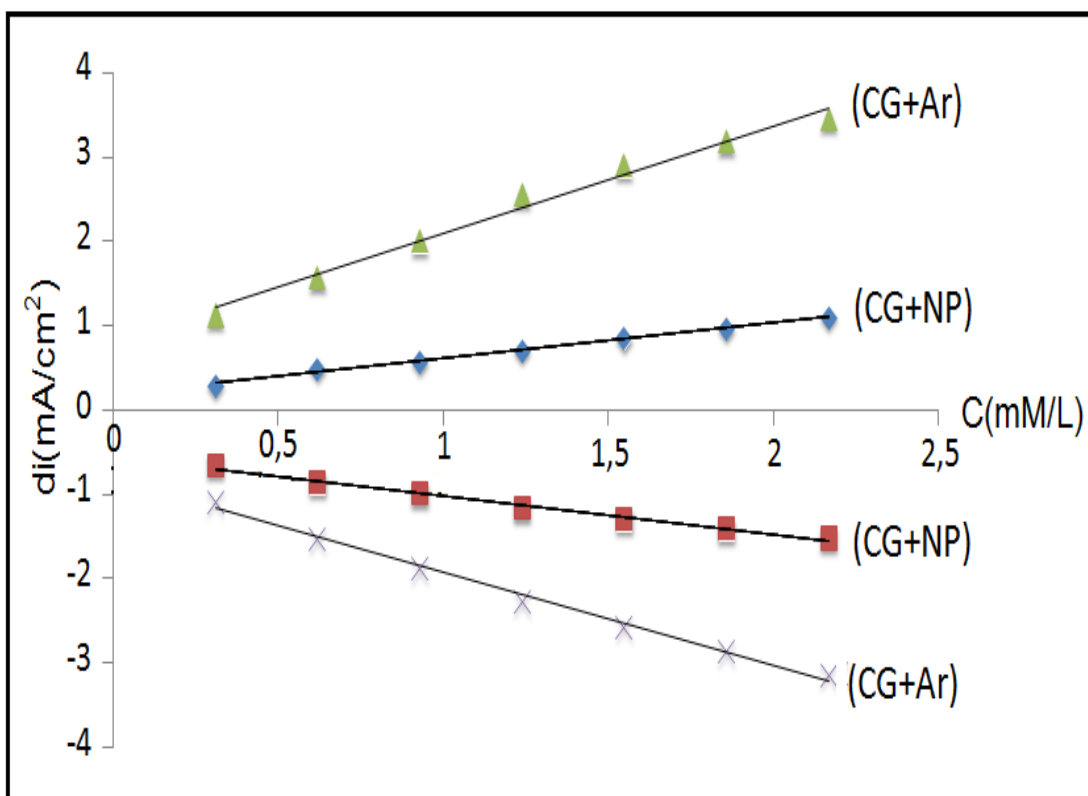


Figure 133: Influence de la concentration du cuivre sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenus par VC sur CPE-Ar et CPE-PN.

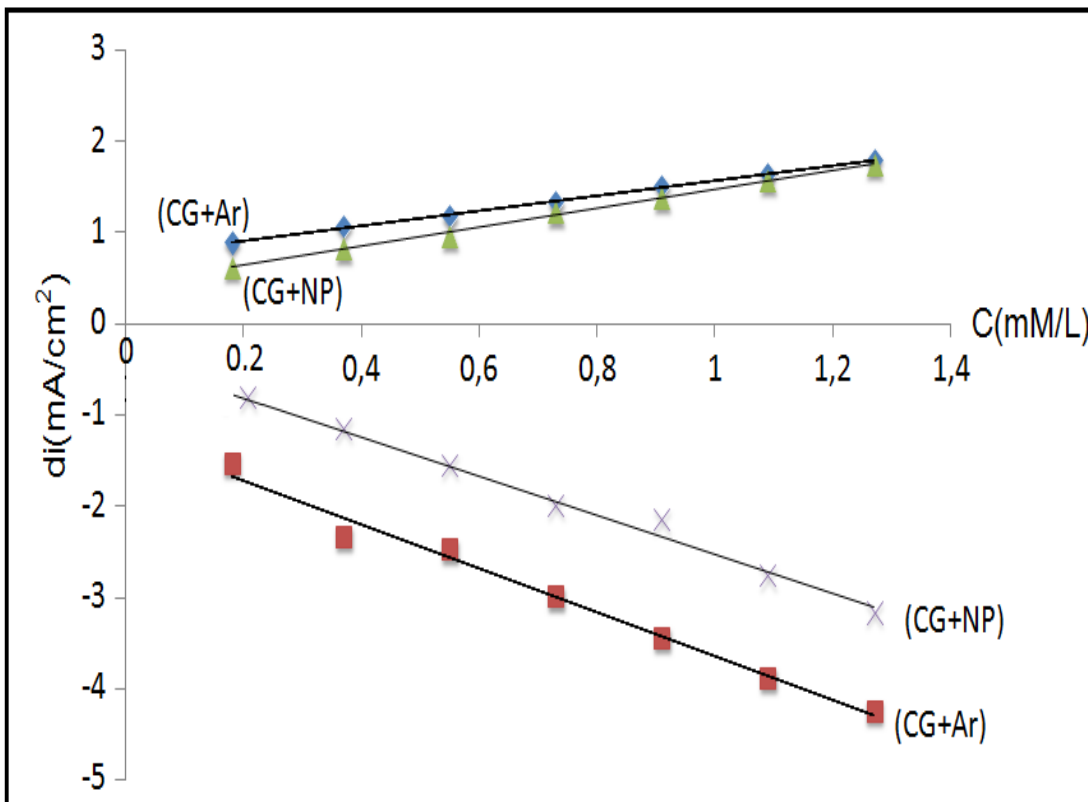


Figure 134: Influence de la concentration du mercure sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenus par VC sur CPE-Ar et CPE-PN.

La hauteur des pics obtenus lors de la détection électrochimique du phénol, paracétamol et acide ascorbique pour l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par le phosphate naturel, est plus importante qu'avec l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par l'argile (Figure 135, 136, 137).

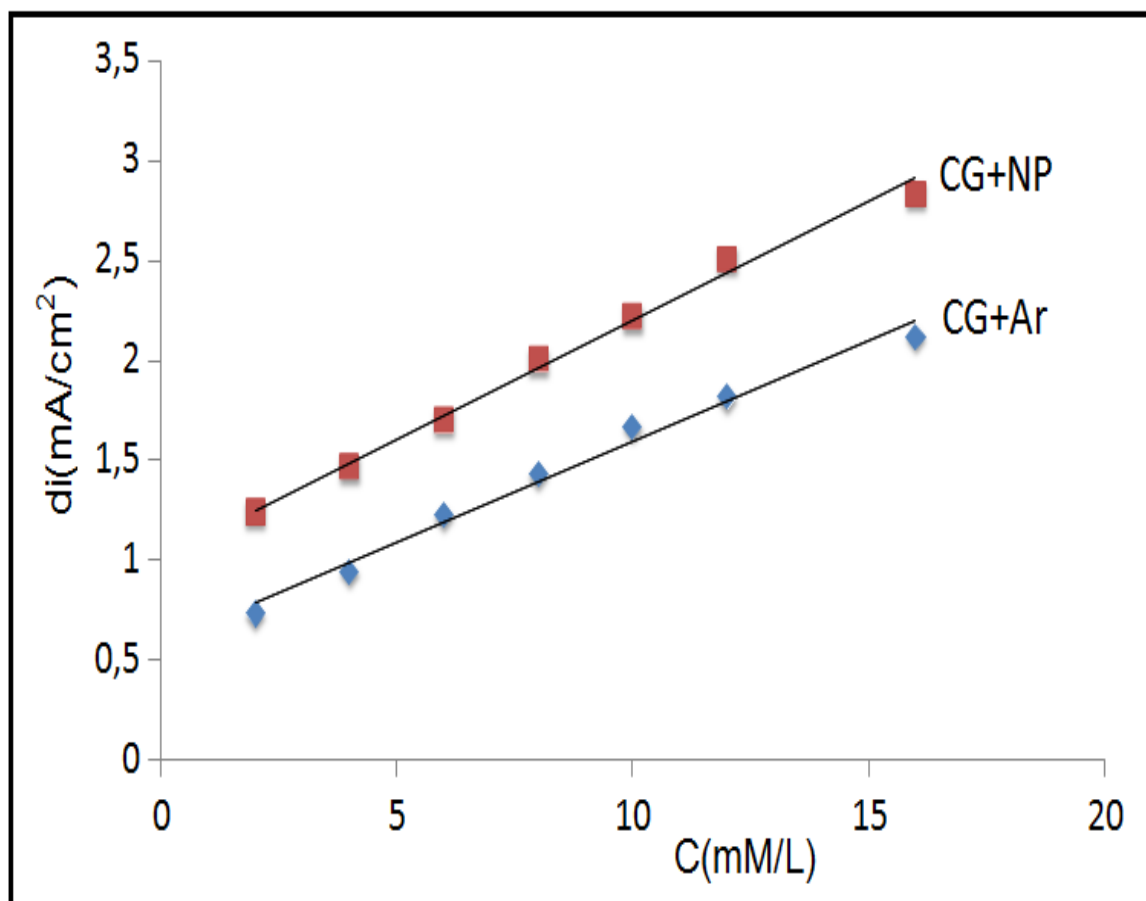


Figure 135 : Influence de la concentration de phénol sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par VC sur CPE-Ar et CPE-PN.

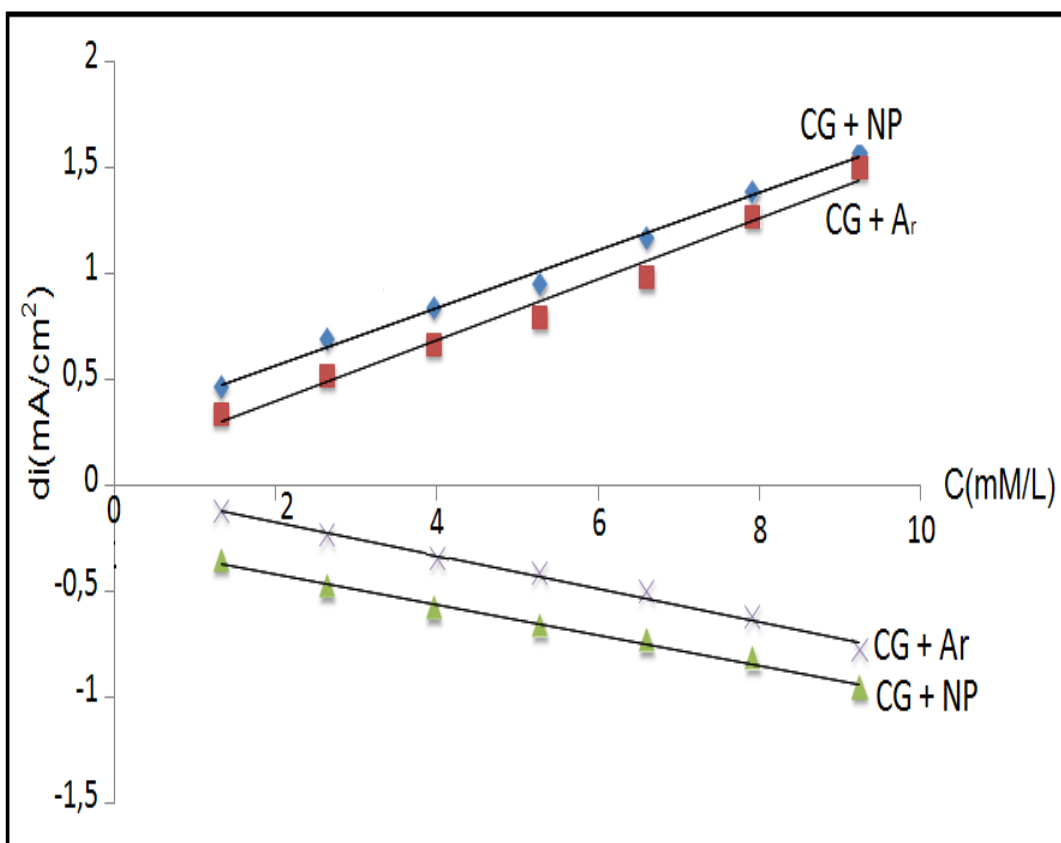


Figure 136 : Influence de la concentration de paracétamol sur l'intensité des pics d'oxydoréduction obtenus par VC sur CPE-Ar et CPE-PN.

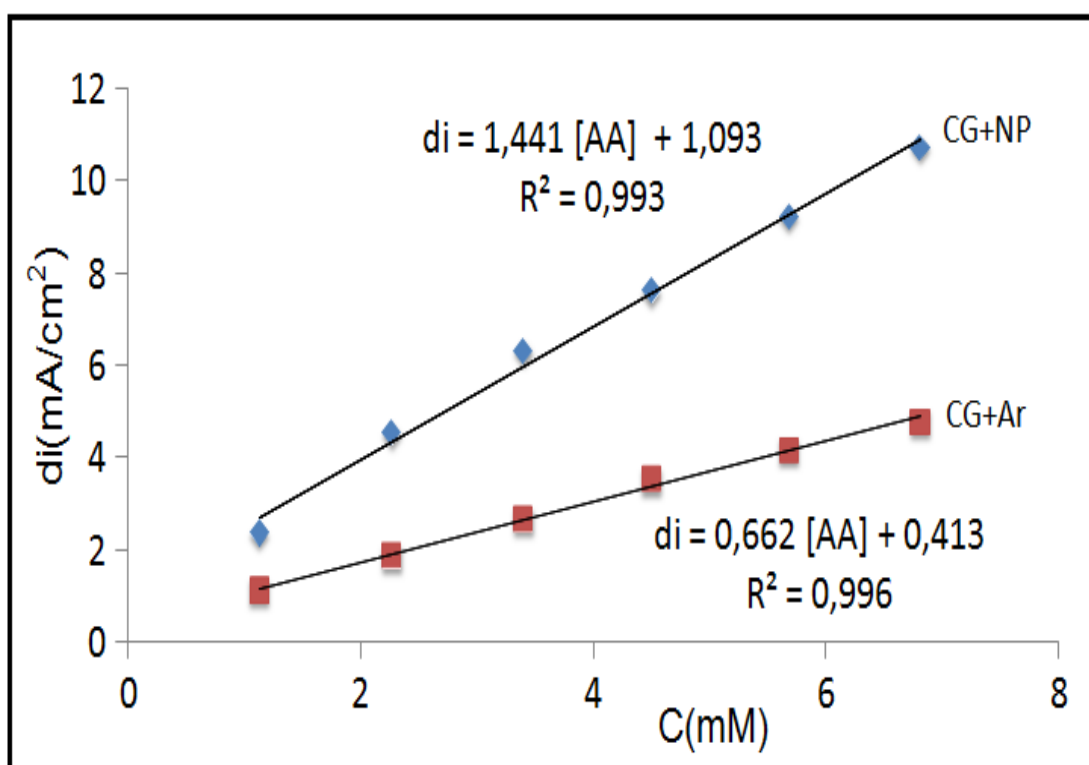


Figure 137: Influence de la concentration d'acide ascorbique sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par VC sur CPE-Ar et CPE-PN.

L'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par le phosphate naturel est plus efficace pour la détermination du p-nitroaniline et d'acide 3-nitrophthalique, que l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par l'argile (Figures 138, 139).

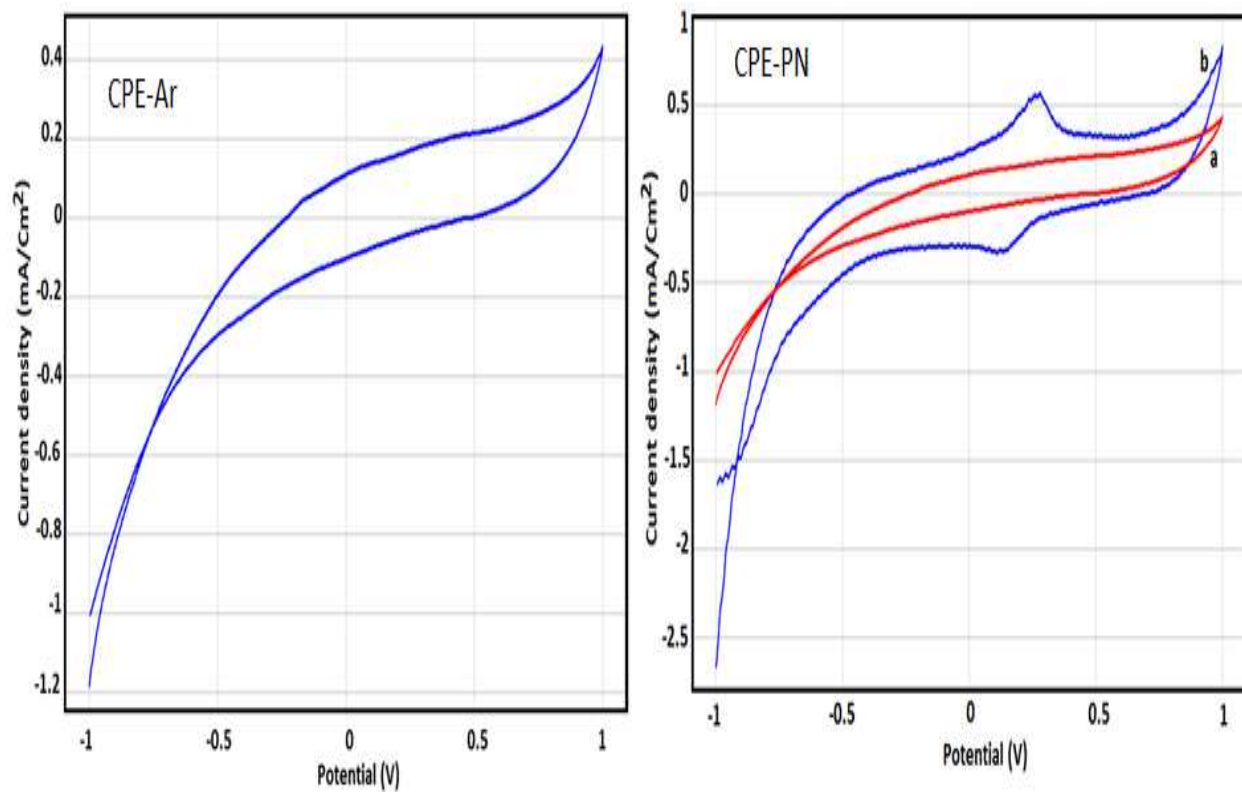


Figure 138 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-Ar en présence de 0,36mM de p-NA et par CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 0,36 mM de p-NA dans 0,1M de Na₂SO₄ (PH=5) avec V=100 mV/S.

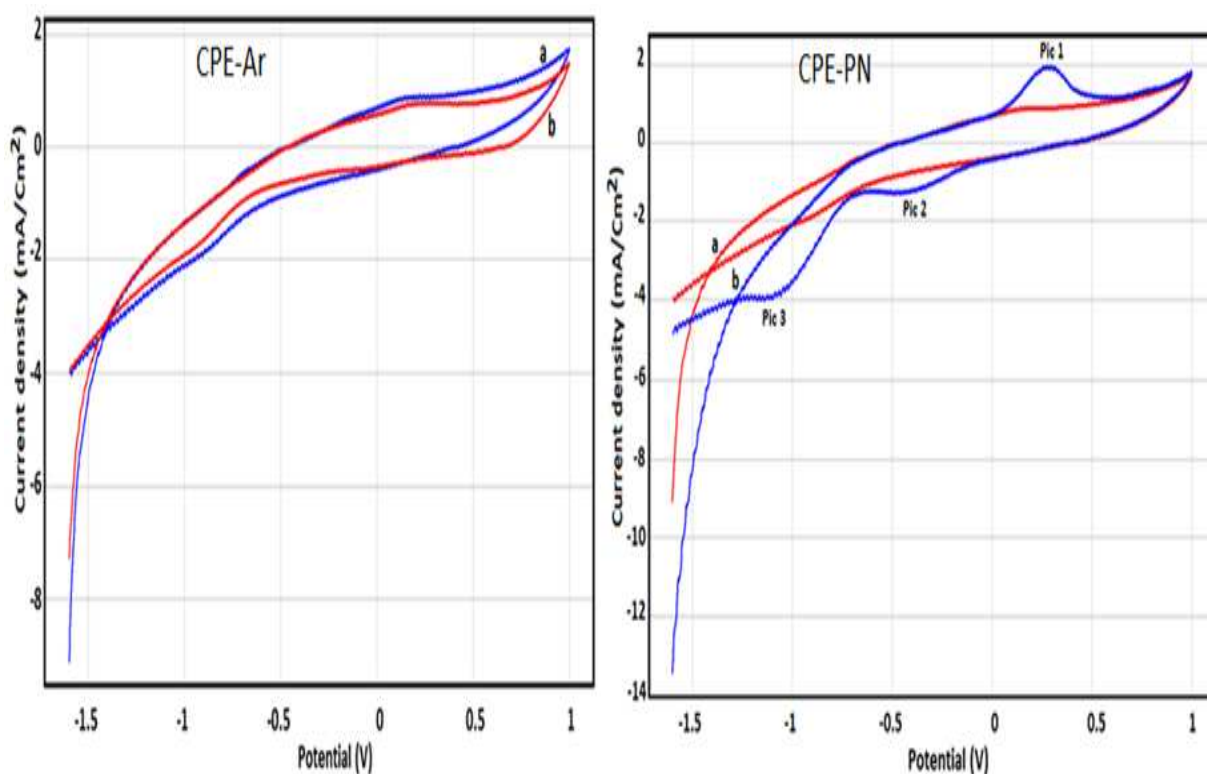


Figure 139 : Voltammogrammes cycliques obtenus pour CPE-Ar et CPE-PN en absence (a) et en présence (b) de 0,71mM de A3N dans 0,1M de Na₂SO₄ (PH=5) avec une vitesse de balayage de 100 mV/S.

Les valeurs de la détection limite et quantification limite obtenues a partir des courbes de calibration des substances étudiées (tableaux 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27) montrent que les électrodes modifiées par les phosphates naturels et par l'argile sont très sensibles à la détection des produits étudiés.

| | CPE-Ar | | CPE-PN | |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Pic | OX | Red | OX | Red |
| DL (mol/l) | $1,79.10^{-7}$ | $3,64.10^{-8}$ | $5,08.10^{-8}$ | $1,69.10^{-7}$ |
| QL (mol/l) | $5,98.10^{-7}$ | $1,21.10^{-7}$ | $1,85.10^{-8}$ | $6,18.10^{-8}$ |

Tableau 20 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration de p-AP pour CPE-Ar et CPE-PN.

| | CPE-Ar | | CPE-PN | |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Pic | OX | Red | OX | Red |
| DL (mol/l) | $1,71.10^{-8}$ | $9,79.10^{-9}$ | $1,07.10^{-8}$ | $5,44.10^{-9}$ |
| QL (mol/l) | $5,71.10^{-8}$ | $3,26.10^{-8}$ | $3,58.10^{-8}$ | $1,81.10^{-8}$ |

Tableau 21 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration du cuivre pour CPE-Ar et CPE-PN.

| Pic | CPE-Ar | | CPE-PN | |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | OX | Red | OX | Red |
| DL (mol/l) | $1,11.10^{-9}$ | $1,05.10^{-8}$ | $1,57.10^{-9}$ | $1,6.10^{-8}$ |
| QL (mol/l) | $3,70.10^{-9}$ | $3,51.10^{-8}$ | $5,23.10^{-9}$ | $5,25.10^{-8}$ |

Tableau 22 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration du mercure pour CPE-Ar et CPE-PN.

| Pic | CPE-Ar | CPE-PN |
|------------|----------------|----------------|
| | OX | OX |
| DL (mol/l) | $3,32.10^{-7}$ | $7,56.10^{-8}$ |
| QL (mol/l) | $1,1.10^{-6}$ | $2,52.10^{-7}$ |

Tableau 23 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration de phénol pour CPE-Ar et CPE-PN.

| Pic | CPE-Ar | | CPE-PN | |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | OX | Red | OX | Red |
| DL (mol/l) | $8,24.10^{-8}$ | $8,11.10^{-9}$ | $2,7.10^{-8}$ | $1,38.10^{-8}$ |
| QL (mol/l) | $2,74.10^{-7}$ | $2,70.10^{-8}$ | $9,02.10^{-8}$ | $4,61.10^{-8}$ |

Tableau 24: Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration de paracétamol pour CPE-Ar et CPE-PN.

| Pic | CPE-Ar | CPE-PN |
|------------|----------------|----------------|
| | OX | OX |
| DL (mol/l) | $1,33.10^{-7}$ | $1,49.10^{-7}$ |
| QL (mol/l) | $4,45.10^{-7}$ | $6,47.10^{-7}$ |

Tableau 25 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration d'acide ascorbique pour CPE-Ar et CPE-PN.

| Pic | CPE-PN | |
|------------|----------------|----------------|
| | OX | Red |
| DL (mol/l) | $1,81.10^{-8}$ | $1,23.10^{-8}$ |
| QL (mol/l) | $6,03.10^{-8}$ | $4,11.10^{-8}$ |

Tableau 26 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration de p-nitroaniline pour CPE-PN.

| | CPE-PN | | |
|------------|----------------|----------------|----------------|
| Pic | OX | Red 1 | Red 2 |
| DL (mol/l) | $1,75.10^{-8}$ | $2,3.10^{-8}$ | $6,73.10^{-8}$ |
| QL (mol/l) | $5,83.10^{-8}$ | $7,68.10^{-8}$ | $2,24.10^{-7}$ |

Tableau 27 : Valeurs de détection limites et quantification limites issus des courbes de calibration d'acide 3-nitrophtalique pour CPE-PN.

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 toxiques et non polluants. Le carbone et les particules du modificateur forment une pâte homogène.