

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة فرحات عباس- سطيف-1
UNIVERSITE FERHAT ABBAS -SETIF-1

THESE

Présentée à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie Electrochimique

Par

TENNAH Farid

THEME

**CONCEPTION D'UNE NOUVELLE ELECTRODE MODIFIEE A BASE
DE COMPOSITE GRAPHITE-MAGNITE EN VUE DE LA DETECTION
DES METAUX LOURDS A L'ETAT DE TRACES
(PLOMB ET CADMIUM)**

Soutenue le 14/07/2018 devant le jury composé de :

ZERROUAL Larbi	Prof.	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Président
OURARI Ali	Prof.	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Directeur de thèse
BENGHANEM Fatiha	Prof.	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Examinatrice
BOUKERROUI Abdelhamid	MCA	Université Abderrahmane Mira Bejaia	Examineur
DAKHOUCHE Achour	MCA	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur
BAHLOUL Ahmed	MCA	Université M. Elbachir Elibrahimi BBA	Examineur

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier mon encadreur le Professeur Ali Ourari pour son soutien durant toutes ces années de thèse au sein du Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR) – département de génie des procédés, faculté de technologie – à l'université Ferhat Abbas Sétif-1. Je le remercie pour sa proposition de ce thème originale, pratique, multidisciplinaire mais aussi pour sa confiance, ses orientations pertinentes, ses qualités humaines, son suivi, sa patience à toute épreuve et lorsque le travail de recherche n'avancait pas comme il devrait. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

L'essentiel de ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du programme national exceptionnel (PNE) à l'Instituto Universitario de Materiales de Alicante (iuma), Espagne, sous la co-direction du Professeur Emilia Morallon que je tiens à remercier pour sa confiance et sa disponibilité ainsi que sa gentillesse durant tout le stage (qui a duré 11 mois) et sous la co-direction du Docteur Ramiro Ruiz-Rosas que je tiens à remercier pour son aide et ses discussions scientifiques intéressantes.

Je tiens aussi à remercier le Professeur Zerroual Larbi de l'université Ferhat Abbas Sétif-1 pour avoir accepté de présider ce jury malgré ses multiples sollicitations. Je remercie aussi le Professeur BENGHANEM Fatiha de l'université Ferhat Abbas Sétif-1, le Docteur BOUKERROUI Abdelhamid de l'université Abderrahmane Mira Bejaia ainsi que le Docteur DAKHOUCHE Achour de l'université Mohamed Boudiaf M'sila et le Docteur BAHLOUL Ahmed de l'université Mohamed Elbachir Elibrahimi Bordj Bou Arreridj pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Avant de terminer, je remercie mon ami d'enfance M. Khemissi, mes amis B. Zohir et K. Mourad ainsi que mes amis et collègues à l'université de BBA : B. Ahmed, M. Hammoudi, L. A/Hakim, B. A/Hakim, G. Hamza, B. Sofiane pour leurs encouragements et soutiens.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mon père et ma mère

A mes frères et sœurs

A ma femme

A mes enfants

Aymen et Amír

Manar et Lina

Table des matières

Table des matières

Liste des abréviations, symboles et synonymes	VIII
Liste des figures	XII
Liste des tableaux	XV

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Les métaux lourds	4
I.1.1 Généralités	4
I.1.2 Production mondiale et nationale	4
I.1.3 Pollution par les métaux lourds	5
I.1.4 Le cadmium	7
I.1.4.1 Généralités et propriétés physicochimiques	7
I.1.4.2 Diagrammes de Pourbaix et spéciation	7
I.1.4.3 Utilisations industrielles	8
I.1.4.4 Sources naturelles et anthropiques	9
I.1.4.5 Le cadmium dans l'environnement	9
I.1.4.6 Modes de contamination et toxicité	10
I.1.5 Le plomb	11
I.1.5.1 Généralités et propriétés physicochimiques	11
I.1.5.2 Diagrammes de Pourbaix et spéciation	12
I.1.5.3 Utilisations industrielles	13
I.1.5.4 Sources naturelles et anthropiques	13
I.1.5.5 Le plomb dans l'environnement	14
I.1.5.6 Modes de contamination et toxicité	14
I.1.6 Procédés d'élimination	16
I.1.7 Méthodes de détermination et normes	16
I.1.8 Les capteurs chimique et électrochimique	18
I.2 La voltampérométrie	19
I.2.1 Généralités	19
I.2.2 Voltampérométrie à balayage linéaire et cyclique	22
I.2.3 Voltampérométrie hydrodynamique	25
I.2.4 Voltampérométrie par impulsion	25
I.2.4.1 Voltampérométrie à échelon	26
I.2.4.2 Voltampérométrie à impulsion normale	26
I.2.4.3 Voltampérométrie à impulsion différentielle	27
I.2.4.4 Voltampérométrie à onde carrée	29

I.2.5	Voltampérométrie par redissolution	31
I.2.5.1	Définition	31
I.2.5.2	Voltampérométrie par redissolution anodique	32
I.2.5.3	Voltampérométrie par redissolution cathodique	33
I.2.5.4	Voltampérométrie par redissolution après adsorption	34
I.2.5.5	Voltampérométrie par redissolution sur les électrodes chimiquement modifiées	35
I.2.6	Les électrodes à pâte de carbone (CPE)	37
I.2.6.1	Définition	37
I.2.6.2	Modification	37
I.2.6.3	Applications	38
I.3	L'argile	39
I.3.1	Définition	39
I.3.2	Composition	39
I.3.3	Structure du feuillet	41
I.3.4	Classification	42
I.3.5	Distances interfoliaire et basale	43
I.3.6	Structure multi-échelle des phyllosilicates	43
I.3.7	Types d'espaces	43
I.3.8	Types de surfaces	44
I.3.9	Charge et densité de charge	45
I.3.10	Capacité d'échange cationique	46
I.3.11	Hydratation et expansion des smectites	48
I.3.12	Les smectites	49
I.3.13	Adsorption des métaux lourds	51
I.4	Conclusion	53

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

II.1	Matériaux et réactifs	54
II.2	Purification de la Maghnite	54
II.3	Spectrométrie de fluorescence X	55
II.3.1	Principe	55
II.3.2	Conditions expérimentales et appareillage	56
II.4	Diffraction de rayons X	56
II.4.1	Principe	56
II.4.2	Conditions expérimentales et appareillage	57
II.5	Thermogravimétrie et ATD	57
II.5.1	Principe	57
II.5.2	Conditions expérimentales et appareillage	59
II.6	Propriétés texturales	59
II.6.1	Principe	59
II.6.2	Conditions expérimentales et appareillage	62
II.7	Spectroscopie infrarouge	62
II.7.1	Principe	62
II.7.2	Conditions expérimentales et appareillage	65

II.8	Microscopie électronique à balayage et microanalyse X	66
II.8.1	Principe	66
II.8.2	Conditions expérimentales et appareillage	67
II.9	Voltampérométrie	67
II.9.1	Préparation de l'électrode de travail	67
II.9.2	Principe de la SWASV	68
II.9.3	Conditions expérimentales et appareillage	69
II.10	Conclusion	69

Chapitre III : Caractérisation physicochimique de la Maghnite

III.1	Analyse par MEB	70
III.2	Analyse par EDS et fluorescence X	70
III.3	Analyse par diffraction de rayons X	72
III.4	Analyse par TG et ATD	74
III.5	Propriétés texturales	75
III.6	Analyse par spectroscopie infrarouge en mode ATR	79
III.7	Conclusion	81

Chapitre IV : Application de la CPE modifiée par la Maghnite-Na à l'électroanalyse

IV.1	Voltampérométrie cyclique du cadmium et du plomb	82
IV.2	Voltampérométrie par redissolution anodique du cadmium	83
IV.2.1	Réponse type par SWASV de Cd^{2+}	84
IV.2.2	Effet du pH de préconcentration	86
IV.2.3	Effet du contenu en Maghnite	88
IV.2.4	Droite d'étalonnage du capteur électrochimique	90
IV.3	Réponse type par SWASV de Pb^{2+}	93
IV.4	Optimisation des paramètres de SWASV pour la détection du plomb	93
IV.4.1	Effet du temps de déposition (t_d)	94
IV.4.2	Effet de la hauteur d'impulsion (P_H)	95
IV.4.3	Effet de la durée d'impulsion (P_W)	95
IV.4.4	Effet de la hauteur d'échelon de potentiel (S_H)	96
IV.4.5	Effet du potentiel de déposition (E_d)	97
IV.4.6	Effet du temps de préconcentration (t_p)	98
IV.4.7	Droite d'étalonnage du capteur électrochimique	99
IV.5	Conclusion	100
Conclusion générale et perspectives		101
Références bibliographiques		103

Liste des abréviations, symboles et synonymes

A	Ampère
A	Surface d'une électrode
A _s	Surface externe d'une argile
AAS	Spectroscopie d'absorption atomique
a, b, c	Paramètres cristallins
aq	Aqueux
AES	Spectroscopie d'émission atomique
ASV	Voltampérométrie par redissolution anodique
ATD	Analyse thermique différentielle
ATR	Réflexion totale atténuée
BET	Isotherme de Brunauer-Emmet-Teller
BiFE	Electrode à film de bismuth
c	Vitesse de la lumière
c	Centi-
cc	cm ³
C	Coulomb
C	Concentration
°C	Degré Celsius
C _{ox}	Concentration de l'espèce oxydante d'un couple
C _{Red}	Concentration de l'espèce réductrice d'un couple
CE	Contre électrode
CEC	Capacité d'échange cationique
CME	Electrode chimiquement modifiée
CMCPE	Electrode à pate de carbone chimiquement modifiée
CPE	Electrode à pate de carbone
CSV	Voltampérométrie par redissolution cathodique
CTAB	Bromure de cetyltriméthylammonium
CV	Voltampérométrie à balayage cyclique
d	Distance interréticulaire
D	Coefficient de diffusion
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité
DPV	Voltampérométrie à impulsion différentielle
DR	Méthode de Dubinin-Radushkevich
DRX	Diffraction de rayons X
DTG	Thermogravimétrie différentielle
E	Potentiel
E _i ou E _d	Potentiel de déposition ou initial
E _p	Potentiel de pic
E _{pa}	Potentiel de pic anodique
E _{pc}	Potentiel de pic cathodique
E _{p/2}	Potentiel de demi-pic
E _{vib}	Energie de vibration
E _{1/2}	Potentiel de demi-vague

E^0	Potentiel standard
$E^{0'}$	Potentiel formel
EA	Electrode auxiliaire
ECS	Electrode au calomel saturé
EDS	Spectrométrie dispersive en énergie
EDTA	Ethylène diamine tétra-acétique
Eq	Equivalent
ER	Electrode de référence
ET	Electrode de travail
ET	Elément trace
ETD	Electrode tournante à disque
ETM	Elément trace métallique
f	Fréquence
F	Constante de Faraday
F-AAS	AAS en mode flamme
G-AAS	AAS en mode four graphite
GCE	Electrode de carbone vitreux
h	Constante de Planck
h, k, l	Indices de Miller
HMDE	Electrode de mercure pendante
I	Courant électrique
I_{lim}	Courant électrique limite
I_{max}	Courant électrique maximal
I_p	Courant de pic
I_{pa}	Courant de pic anodique
I_{pc}	Courant de pic cathodique
ICDD	Centre international des données de diffraction
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif
ICP- MS	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
IR	Infrarouge
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
J	Flux de diffusion
k	Constante de force d'une liaison chimique simple
K	Degré Kelvin
Kg	Kilogramme
L	Ligand
L	Litre
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
LR	Domaine linéaire
LSV	Voltampérométrie à balayage linéaire
m	Mètre
m	Masse
m	Pente de la courbe d'étalonnage
m	Milli-

M	Mol/L
M	Mega-
M/M ⁿ⁺	Métal/Cation
MEB	Microscopie électronique à balayage
MFE	Electrode en film de mercure
ML _n	Complexe
MMT	ou Mt : Montmorillonite
n	Nombre d'électrons échangés
n	Nano-
N	Nombre d'Avogadro
NLDFT	Théorie non locale de la fonctionnelle de densité
NPV	Voltampérométrie à impulsion normale
O	Octaédrique
OCP	Potentiel à circuit ouvert
OMS	Organisation mondiale de la santé
P	Pression
P ₀	Pression relative
P _H	Hauteur d'impulsion
P _w	Largeur ou durée d'impulsion
pcn	Point ou pH de charge nulle
ppm	Partie par million
PAHs	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
pH	Potentiel d'hydrogène
PVC	Polychlorure de vinyle
Q	Quantité d'électricité
s	Seconde
S	Surface spécifique
S _d	Ecart-type
S _H	Hauteur d'échelon
SbFE	Electrode à film d'antimoine
SnFE	Electrode à film d'étain
SCV	Voltampérométrie par échelon
SV	Voltampérométrie par redissolution
SWV	Voltampérométrie à vague (onde) carrée
t	Temps
T	Température
T	Tétraédrique
t _d	Temps de déposition
t _p	Durée d'impulsion
t _p	Temps de préconcentration
tr/min	Tour par minute
TG	Thermogravimétrie
v, v	Vitesse de balayage de potentiel
V	Volt
V	Volume

V_{DR}	Volume de micropore dans la méthode de Dubinin-Radushkevich
V_m	Volume adsorbée de monocouche
V_T	Volume total
x	Pression relative
x	Charge interfoliaire
XRF	Fluorescence de rayons X
$W_{1/2}$	Largeur de pic à mi-hauteur
WDS	Spectrométrie dispersive en longueur d'onde
Å	Angström
Δ	Variation, différence
θ	Angle de diffraction
λ	Longueur d'onde
μ	Micro-
ν	Fréquence de vibration
ν	Viscosité cinématique
$\bar{\nu}$	Nombre d'onde
σ	Surface caractéristique de la molécule d'azote dans un état adsorbé compact
σ	Densité de charge
ω	Vitesse de rotation de l'ETD

Liste des figures

I.1 : Production du mercure et concentrés de zinc, du plomb et du cuivre en Algérie.	5
I.2 : Pollution atmosphérique par émissions de métaux.	6
I.3 : a) Diagramme de Pourbaix E-pH du système Cd-eau à 25°C et b) Spéciation du cadmium sous forme de nitrate à 133 µM.	8
I.4 : a) Diagramme de Pourbaix E-pH du système Pb-eau à 25°C et b) Spéciation du plomb sous forme de nitrate à 133 µM.	12
I.5 : Schéma d'une cellule électrochimique avec montage à trois électrodes.	20
I.6 : Schémas de potentiels appliqués et voltampérogrammes obtenus dans LSV (haut) et CV (bas).	23
I.7 : Schéma montrant les décroissances des courants faradique et capacitif après une impulsion de potentiel.	26
I.8 : Schémas de potentiel appliqué dans la NPV et le voltampérogramme obtenu.	27
I.9 : Schémas de potentiel appliqué dans la DPV et le voltampérogramme obtenu.	28
I.10 : Schémas de potentiel appliqué dans la SWV et le voltampérogramme obtenu.	30
I.11 : Schémas de potentiel appliqué dans l'ASV et le voltampérogramme obtenu.	33
I.12 : Représentation d'un tétraèdre de silicium et d'une couche tétraédrique (T).	40
I.13 : Représentation d'un octaèdre d'aluminium et d'une couche octaédrique (O).	40
I.14 : Modèle cristallographique d'une smectite (montmorillonite).	41
I.15 : Différents types d'espaces poreux.	44
II.1 : Schéma de principe de spectromètres de fluorescence X (EDS et WDS).	55
II.2 : Géométrie expliquant la loi de Bragg.	56
II.3 : Types d'isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.	60
II.4 : Schémas de dispositifs de la spectroscopie infrarouge ATR.	64
II.5 : Schéma de principe d'un MEB.	66
II.6 : Zone d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau.	67
III.1 : Micrographies MEB de la Maghnite brute (haut) et de la Maghnite-Na (bas).	70
III.2 : Spectres EDS de la Maghnite brute (haut) et de la Maghnite-Na (bas).	71
III.3 : Diagrammes DRX de la Maghnite brute (a) et de la Maghnite-Na (b).	73
III.4 : Courbes TG (A), DTG (B) et ATD (C) de la Maghnite brute (a) et de la Maghnite-Na (b) dans l'air à 10 °C / min.	74
III.5 : Caractérisation texturale de la Maghnite brute : a) Isotherme d'adsorption-N ₂ , b) BET, c) DR, d) Alpha-s, e) NLDFT.	76
III.6 : Caractérisation texturale de la Maghnite-Na : a) Isotherme d'adsorption-N ₂ , b) BET, c) DR, d) Alpha-s, e) NLDFT).	77
III.7 : (A) Spectres infrarouge-ATR de la Maghnite brute (a) et de la Maghnite-Na (b), (B) zoom de la région basse du spectre et (C) zoom de la région haute.	80
IV.1 : Voltampérogrammes de CV sur CPE/Maghnite-Na(10%) dans HClO ₄ (0,01 M) à 50 mV/s obtenus à partir de A) Cd ²⁺ 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ et B) Pb ²⁺ 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ .	82

IV.2 : Voltampérogrammes de SWASV a) sur CPE non modifiée (0% de Maghnite-Na) et b) sur CPE/Maghnite-Na(10%) (après préconcentration à partir de 10^{-5} mol L ⁻¹ Cd ²⁺ dans HClO ₄ 0,01M pendant $t_p=5$ mn sous OCP puis détection dans HClO ₄ 0,10 M ne contenant pas de Cd ²⁺ aux valeurs: potentiel initial ou de déposition (E_d) = -1,0 V, temps de déposition (t_d) = 60 s; hauteur d'impulsion (P_H) = 50 mV, largeur d'impulsion (P_W) = 20 ms, hauteur d'échelon (S_H) = 1 mV et vitesse de balayage (v) = 25 mV/s).	84
IV.3 : Schéma explicatif de la préconcentration des Cd ²⁺ sur la Maghnite-Na par échange cationique avec les Na ⁺ interfoliaires.	85
IV.4 : A) Voltampérogrammes de SWASV à différentes valeurs de pH de préconcentration de 10^{-5} mol L ⁻¹ Cd ²⁺ sur CPE/Maghnite-Na(10%) et B) Charge de pic de redissolution. (Détection sous les mêmes conditions que la figure IV.2).	86
IV.5 : A) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE modifiées à différents contenus en Maghnite-Na de 10^{-5} mol de L ⁻¹ Cd ²⁺ au pH de préconcentration optimal de 3,4 et B) Charge de pic de redissolution. (Détection sous les mêmes conditions que la figure IV.2).	89
IV.6 : Voltampérogrammes de SWASV A) du cadmium et B) du plomb sous conditions expérimentales optimisées (pH de préconcentration = 3,4 et teneur en Maghnite-Na dans la CPE = 14% en masse) C) Courbes d'étalonnage de la CPE/Maghnite-Na pour le cadmium (a) et pour le plomb (b). (Détection sous les mêmes conditions que la figure IV.2).	90
IV.7 : Voltampérogrammes de SWASV a) sur CPE non modifiée (0% de Maghnite-Na) et b) sur CPE/Maghnite-Na(14%) (après préconcentration à partir de 10^{-6} mol L ⁻¹ Pb ²⁺ dans HCl 0,001M (pH=3,4) pendant $t_p=5$ mn sous OCP puis détection dans HCl 0,10 M (pH=1,4) ne contenant pas de Pb ²⁺).	93
IV.8 : a) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE/Maghnite-Na(14%) obtenus à partir de 10^{-6} mol L ⁻¹ Pb ²⁺ à différentes valeurs de temps de déposition (t_d) et b) Variation de I_{pic} en fonction de t_d aux valeurs : $E_d=-1,0V$, $P_H=50mV$, $P_W=20ms$ et $S_H=1mV$. (mêmes conditions que la figure IV.7).	94
IV.9 : a) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE/Maghnite-Na(14%) obtenus à partir de 10^{-6} mol L ⁻¹ Pb ²⁺ à différentes valeurs de hauteur d'impulsion (P_H) et b) Variation de I_{pic} en fonction de P_H aux valeurs : $E_d=-1,0V$, $P_W=20$ ms, $S_H=1mV$ et à la valeur optimale déterminée : $t_d=15s$. (mêmes conditions que la figure IV.7).	95
IV.10 : a) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE/Maghnite-Na(14%) obtenus à partir de 10^{-6} mol L ⁻¹ Pb ²⁺ à différentes valeurs de durée d'impulsion (P_W) et b) Variation de I_{pic} en fonction de P_W aux valeurs : $E_d=-1,0V$, $S_H=1mV$ et aux valeurs optimales déterminées $t_d=15s$ et $P_H=50mV$. (mêmes conditions que la figure IV.7).	96

- IV.11 :** a) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE/Maghnite-Na(14%) obtenus à partir de 10^{-6} mol L⁻¹ Pb²⁺ à différentes valeurs de hauteur d'échelon (S_H) et b) Variation de I_{pic} en fonction de S_H à $E_d = -1,0V$ et aux valeurs optimales déterminées ($t_d = 15s$, $P_H = 50mV$ et $P_W = 20ms$). (mêmes conditions que la figure IV.7). 97
- IV.12 :** a) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE/Maghnite-Na(14%) obtenus à partir de 10^{-6} mol L⁻¹ Pb²⁺ à différentes valeurs de potentiel de déposition (E_d) et b) Variation de I_{pic} en fonction de E_d aux valeurs optimales déterminées : $t_d = 15s$, $P_H = 50mV$, $P_W = 20ms$ et $S_H = 8mV$. (mêmes conditions que la figure IV.7). 97
- IV.13 :** a) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE/Maghnite-Na(14%) obtenus à partir de 10^{-6} mol L⁻¹ Pb²⁺ à différentes valeurs de temps de préconcentration (t_p) et b) Variation de I_{pic} en fonction de t_p aux valeurs optimales déterminées : $t_d = 15s$, $P_H = 50mV$, $P_W = 20ms$, $S_H = 8mV$ et $E_d = -0.8V$. (mêmes conditions que la figure IV.7). 98
- IV.14 :** a) Voltampérogrammes de SWASV à différentes concentrations de Pb²⁺ et b) Droite d'étalonnage de l'électrode développée sous conditions optimales: pH de preconcentration=3,4, contenu en Maghnite-Na=14%, temps de preconcentration=4min puis détection aux valeurs : $E_d = -0,8V$, $t_d = 15s$, $P_H = 50mV$, $P_W = 20ms$, $S_H = 8mV$ et $v = 200$ mV/s. 99

Liste des tableaux

I.1 : Teneurs moyennes (T) en (mg/kg) de quelques métaux lourds dans la croûte terrestre et dans les sols du monde ainsi que leurs principaux minerais.	4
I.2 : Production mondiale en métaux lourds et métalloïdes (unité : mille tonne).	5
I.3 : Quelques propriétés physicochimiques du cadmium.	7
I.4 : Quelques propriétés physicochimiques du plomb.	11
I.5 : Normes relatives à quelques métaux lourds dans l'eau potable.	18
I.6 : Classification des phyllosilicates et exemples pour chaque catégorie.	42
I.7 : Valeurs de la CEC des principaux types de phyllosilicates.	47
I.8 : Principaux smectites et cations des couches O et T.	50
III.1 : Composition élémentaire (% en masse) de la Maghnite déterminée par EDS.	72
III.2 : Composition élémentaire sous forme d'oxydes (% en masse) de la Maghnite déterminée par XRF.	72
III.3 : Principales diffractions DRX de la Maghnite	73
III.4 : Principaux résultats thermiques de la Maghnite.	75
III.5.a : Résultats de régression linéaire de la transformée de BET (Figures III.5b et III.6b).	78
III.5.b : Résultats de régression linéaire de la transformée de (DR) Dubinin-Radushkevich (Figures III.5c et III.6c).	78
III.5.c : Résultats de régression linéaire de la transformée de la fonction alfa-s (Figures III.5d et III.6d).	78
III.5.d : Récapitulation des paramètres de texture pour la Maghnite brute et la Maghnite-Na.	79
III.6 : Principales bandes d'absorption infrarouge-ATR de la Maghnite et leurs attributions.	80
IV.1 : Paramètres de CV pour le cadmium et le plomb sur CPE modifiée par 10% de Maghnite-Na	83
IV.2 : Teneur en Maghnite-Na de la CPE étudiée.	88
IV.3 : Paramètres analytiques de l'électrode développée sous conditions expérimentales optimisées : pH de préconcentration=3,4, teneur en Maghnite-Na dans la CPE =14% en masse puis détection sous les mêmes conditions que la figure IV.2.	91
IV.4 : Comparaison des résultats obtenus en utilisant la méthode décrite ici avec ceux rapportés dans la littérature basée sur la SWASV.	92
IV.5 : Paramètres analytiques de l'électrode développée sous conditions optimales: pH de préconcentration=3,4, contenu en Maghnite-Na=14%, temps de préconcentration=4min puis détection par SWASV aux valeurs optimales (Courbe IV.14.b).	100

Introduction générale

Introduction générale

Les métaux lourds sont rejetés dans l'environnement principalement par les activités industrielles et sont connus pour être un poison métabolique général et un inhibiteur d'enzymes. Beaucoup de ces métaux (par exemple, Hg (II), Cu (II), Cd (II), Pb (II), Cr (VI)) sont cancérogènes et sont impliqués dans de nombreuses maladies dont la maladie de Parkinson, la maladie d'Alzheimer, la sclérose, les troubles du développement et l'échec de nombreux organes, même lorsqu'ils sont trouvés à l'état de traces [1, 2].

Plusieurs techniques connues basées principalement sur des principes spectroscopiques telles que la spectroscopie d'absorption atomique (AAS), la spectroscopie d'émission atomique (AES) et la spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS) ont été exploitées avec succès pour la détection des métaux lourds. Cependant, ces méthodes ne sont pas adaptées à l'application sur le terrain en raison du prétraitement complexe des échantillons, des procédures longues, des besoins en personnel spécialisé et des appareillages complexes [3]. Le besoin croissant de métaux lourds dans des applications telles que l'exploitation minière, les cellules solaires, les industries pharmaceutiques et chimiques aggrave leur impact sur la pollution environnementale et augmente la nécessité de nouveaux outils analytiques pour leur détection et quantification.

Les valeurs recommandées pour l'eau potable prescrites par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour le plomb, le cadmium et le mercure sont respectivement de 10, 3 et 6 $\mu\text{g/L}$ [4]. Les méthodes électrochimiques offrent des alternatives intéressantes en termes de sensibilité élevée, de sélectivité vis-à-vis des espèces électroactives, de large domaine linéaire, d'instrumentation portable et à faible coût. L'analyse par redissolution est particulièrement utile pour l'analyse de solutions très diluées. Elle est le plus souvent utilisée dans la détection des ions métalliques par dépôt cathodique suivi d'une redissolution anodique et, par conséquent, est appelé voltampérométrie inverse ou par redissolution anodique (ASV) [5]. La sensibilité de l'ASV est attribuée à son étape de préconcentration-préélectrolyse, dans laquelle des traces de métaux sont accumulées / réduites sur la surface de l'électrode de travail, suivie de l'étape de mesure où les métaux sont réoxydés et dissouts loin de l'électrode. En particulier, les électrodes de travail de mercure (Hg) ont montré une grande sensibilité dans la mesure de la concentration des ions de métaux lourds en utilisant la redissolution anodique avec des techniques polarographiques [6]. Cependant, le mercure et ses composés sont connus pour être très toxiques et des réglementations nationales strictes ainsi que des traités internationaux (Convention de

Minamata sur le mercure en 2013) ont été signés pour réduire leurs niveaux d'émission et de concentration dans l'environnement [7].

Les électrodes à pâte de carbone (Carbon paste electrode ; CPE) ont été introduites par Adams en 1958 [8] et les premières études sur leurs modifications ont commencé en 1964 avec les travaux de Kuwana et ses collègues. Les CPE sont des électrodes prometteuses qui profitent d'un faible courant capacitif, d'une fabrication facile, d'une stabilité à long terme et sont bien connues pour leur compatibilité avec d'autres adsorbants permettant ainsi de développer des mélanges composites conducteurs pour la détection d'ions de métaux lourds [9, 10]. Les matériaux argileux peuvent jouer un rôle important en tant que structure hôte pour les composés inorganiques et organiques en raison de leurs propriétés intrinsèques telles que la stabilité chimique et thermique, l'échange d'ions et la présence sur leurs surfaces interfoliaires de sites actifs hydroxyles [11, 12]. En ce sens, l'argile est l'un des adsorbants qui peuvent être mélangés dans des électrodes à pâte de carbone. Les électrodes modifiées par des argiles (clay modified electrode ; CME) ont d'abord été décrites par Gosh et Bard [13] et sont particulièrement utilisées dans la méthode de préconcentration appliquée à la détection d'espèces cationiques (cations métalliques) ou de molécules organiques (polluants de l'eau et médicaments). Plusieurs applications comme capteurs électrocatalytiques impliquant des médiateurs redox dans les processus de détection électrochimique, des biocapteurs ampérométriques et potentiométriques ont également été rapportés [14]. La bentonite est une argile naturelle et majoritairement montmorillonitique avec une surface spécifique élevée, des sites actifs spécifiques et des propriétés adsorptives attractives [15].

Le but de ce travail a été de développer une électrode à pâte de carbone (CPE) modifiée par une bentonite algérienne (Maghnite) [16], comme nouveau matériau sans mercure désigné de "mercury free", pour réaliser un capteur électrochimique sensible, non toxique et de faible coût pour la détection du cadmium et du plomb en solution aqueuse par voltampérométrie à redissolution anodique en mode onde carrée (square wave anodique stripping voltammetry ; SWASV) où le soluté est d'abord préconcentré (accumulé), sous potentiel à circuit ouvert, par échange d'ions entre les feuillets d'argile puis réduit à un bas potentiel approprié et quantifié lors de son réoxydation (redissolution) par un balayage de potentiel anodique en mode onde carrée après échange du milieu.

Le présent travail s'articule sur quatre chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique concernant les métaux lourds, principalement le cadmium et le plomb ainsi que leurs propriétés et toxicités. Il comprend aussi

une description des principales techniques analytiques de voltampérométrie ainsi que des argiles (phyllosilicates) en général et des smectites en particulier.

Le deuxième chapitre détaille les méthodes physicochimiques utilisées dans l'analyse de la Maghnite brute sans aucun traitement préalable et la Maghnite échangée par le sodium : MEB, microanalyse EDS, fluorescence X, DRX, TG et ATD, BET-N₂ et infrarouge ATR ainsi que la méthode et l'équipement électrochimique utilisés.

Le troisième chapitre comporte la présentation et la discussion des résultats de l'analyse réalisée par les différentes méthodes physicochimiques.

Le quatrième chapitre est constitué de deux parties complémentaires : une première partie qui concerne la caractérisation électrochimique du capteur électrochimique développé par CV et par SWASV ainsi que l'optimisation des principaux paramètres de l'étape de préconcentration que sont le pH de préconcentration et le contenu en Maghnite de l'électrode développée et une deuxième partie qui concerne l'optimisation des paramètres de la technique de détection utilisée (SWASV). Après chaque partie une droite d'étalonnage est réalisée sous les conditions optimales trouvées. Finalement, une conclusion générale est présentée suivie des perspectives du présent travail.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Les métaux lourds

I.1.1. Généralités

L'expression "métaux lourds" désigne l'ensemble des métaux ayant une masse volumique supérieure à 5 g/cm³. Ces métaux sont très utilisés dans divers domaines technologiques et activités industrielles sous forme métallique, alliage ou sel. Selon cette définition, les métaux concernés sont environs au nombre de 40 et certains ne remplissent pas la condition de l'état métallique comme l'As et le Se qui sont des metalloïdes.

Selon leur toxicité à l'homme, on distingue : ceux indispensables au corps humain sous certaines concentrations et qualifiés d'oligo-éléments tels que le Zn, Cu, Mg mais deviennent toxiques à forte dose et ceux qui n'ont aucun rôle biologique connu et sont uniquement toxiques même à très faibles concentrations, s'accumulent dans les tissus biologiques et sont non dégradables tels que le Cd, Hg, Pb et As. Les métaux lourds forment moins de 1 % en masse de la croûte terrestre et y sont souvent présents à de faibles concentrations ; de l'ordre du mg/kg ou ppm (Tableau I.1). Cette appellation tend actuellement à être remplacée par celle d'éléments traces métalliques (ETM).

Tableau I.1 : Teneurs moyennes (T) en (mg/kg) de quelques métaux lourds dans la croûte terrestre et dans les sols du monde ainsi que leurs principaux minerais [17].

Elément et symbole	T (Croûte terrestre)	T (Sols du monde)	Minerais
Arsenic (As)	2	4,7	Arsénopyrite (FeAsS), AsS, minerais de Cu
Cadmium (Cd)	0,1	1,1	Sphalérite (ZnS)
Chrome (Cr)	35	42	Chromite (FeCr ₂ O ₄)
Cuivre (Cu)	14	14	Bornite (Cu ₅ FeS ₄), Chalcocite (Cu ₂ S), Chalcopyrite (CuFeS ₂).
Mercure (Hg)		0,1	Cinabre (HgS), Hg, minerais de Zn
Plomb (Pb)	17	25	Galène (PbS)
Zinc (Zn)	52	62	Sphalérite (ZnS), Smithsonite (ZnCO ₃)

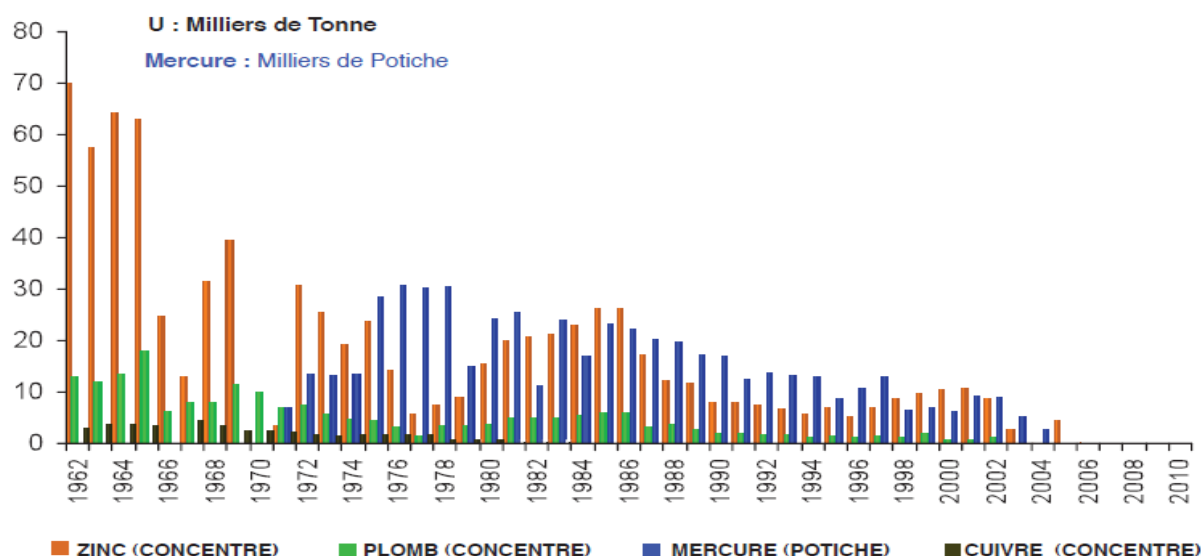
I.1.2 Production mondiale et nationale

Les métaux lourds sont très utilisés dans l'industrie contemporaine et font partie de la matière première du progrès technologique actuel. Le tableau I.2 montre que quelques métaux lourds sont produits à des quantités très élevées comme le chrome, le cuivre, le zinc et le plomb qui dépassent le million de tonnes alors que le reste de métaux est produit à des quantités relativement plus faibles comme le mercure et le sélénium.

Tableau I.2 : Production mondiale en métaux lourds et métalloïdes (unité : mille tonne) [17].

Elément	1994	2004	2010
Arsenic	43	37,5	54,5
Cadmium	18,1	17,2	22,0
Chrome	9570	17000	22000
Cuivre	9430	14500	16200
Mercure	1,7	1,7	1,9
Plomb	2800	3150	4100
Sélénium	1,8	1,5	2,2
Zinc	6810	9100	12000

A côté du fer, la production de l'Algérie en métaux lourds est réduite à quelques gisements exploités depuis l'indépendance et concerne principalement le mercure, le zinc, le plomb et le cuivre. La Figure I.1 donne l'évolution de la production nationale de ces métaux lourds depuis 1962.

**Figure I.1** : Production du mercure et concentrés de zinc, du plomb et du cuivre en Algérie [18].

I.1.3 Pollution par les métaux lourds

La plupart des métaux sont présents naturellement à l'état de traces dans le fond géochimique (sols, eaux), mais des quantités plus ou moins importantes sont également émises dans l'air par des sources d'émission naturelles ou liées aux activités humaines [19]. On distingue deux catégories principales de sources atmosphériques de métaux (Figure I.2):

- Les sources d'origine anthropique liées à l'industrie, au transport et à l'agriculture, l'extraction

de minerais, la métallurgie (industrie du fer et de l'acier et des métaux non ferreux), la combustion de combustibles fossiles (pétrole et charbon dans l'industrie, le chauffage et les transports), la combustion de biomasse ainsi que l'incinération des déchets ménagers et industriels.

- Les sources d'origine naturelle telles que les volcans, l'érosion de la croûte terrestre, les feux de forêt,...

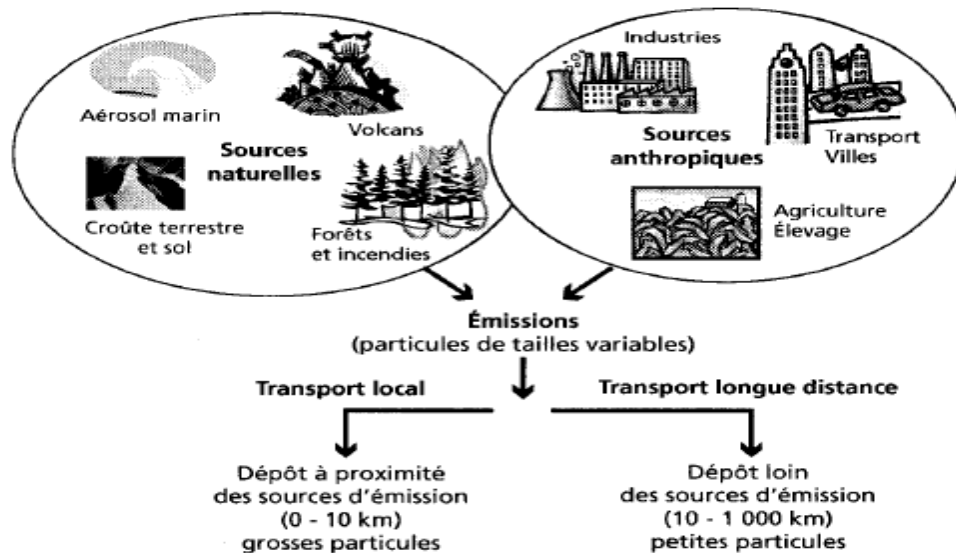


Figure I.2 : Pollution atmosphérique par émissions de métaux [19].

Dans l'atmosphère, la plupart des éléments métalliques se trouvent associés aux particules liquides et solides en suspension dans l'air appelées aussi aérosols transportées sous l'action du vent avant de retomber au sol. Leur dispersion et leur durée de séjour dans l'atmosphère sont fortement influencées par la taille, la forme et la composition chimique des particules. Les très grosses particules (diamètre de 10 à 100 μm) subissent un transport local : ils ont un temps de séjour court dans l'atmosphère et sont déposées à proximité des sources d'émission. Par contre, les particules les plus fines (diamètre de l'ordre du μm) subissent un transport à longue distance : ils restent plus longtemps dans l'atmosphère et peuvent ainsi être transportées par les vents sur de plus longues distances, plus loin des sources d'émission.

D'un autre côté, la pollution des sols par les métaux se fait par déposition des émissions atmosphériques suscitées ou par leur sédimentation sous l'action de pluie, neige, brouillard ainsi qu'à cause de l'utilisation des fertilisants phosphatés contaminés sur les sols agricoles. La pollution de l'eau est directement liée à celle du sol et accentuée par l'érosion fluviale permanente de la croûte terrestre sous l'action de l'eau provoquant la dissolution de roches et minéraux contenant des métaux lourds associés ou adsorbés ainsi que les rejets liquides contaminés des activités industrielles, minières et métallurgiques.

I.1.4 Le cadmium

I.1.4.1 Généralités et propriétés physicochimiques

Le cadmium (Cd) est un métal lourd de masse atomique 112,41 g et de numéro atomique 48, brillant, blanc argenté, très malléable, très ductile. Sa densité est de 8,69, sa température de fusion est de 321 °C et sa température d'ébullition est de 767 °C [20]. Il a été découvert en 1817 par Stromeyer. Le cadmium peut émettre des vapeurs dans l'air même à l'état solide sous sa température de fusion et se transformer rapidement en oxyde (CdO) toxique. A température ordinaire et à sec, le cadmium n'est pas attaqué par l'oxygène mais en présence d'humidité il s'oxyde lentement. Il est facilement attaqué par les acides mêmes les plus faibles. Il se dissout lentement dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués. Les sels de cadmium tels que chlorure, nitrate et sulfate se présentent sous forme de cristaux incolores très solubles dans l'eau, les acides et l'ammoniaque. Le cadmium et ses composés sont très utilisés comme catalyseurs dans un nombre de réactions en chimie organique, en particulier des réactions de polymérisation. Le nitrate de cadmium est un oxydant puissant qui peut réagir violemment avec les substances organiques facilement combustibles et les produits réducteurs.

Tableau I.3 : Quelques propriétés physicochimiques du cadmium [20].

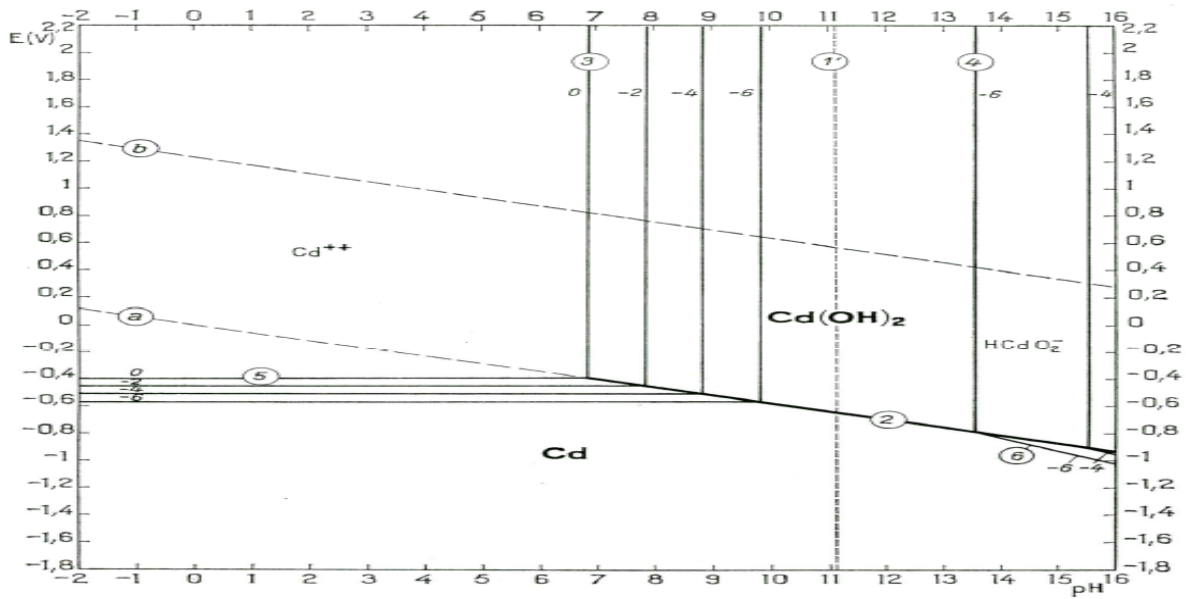
Numéro atomique	48
Masse atomique (g/mol)	112,411
Point de fusion (°C)	321
Point d'ébullition (°C)	767
Masse volumique (g/cm ³)	8,69
Nombres d'oxydation	+II

I.1.4.2 Diagramme de Pourbaix et spéciation

Le diagramme de Pourbaix (Figure I.3a) montre qu'en milieux acide et faiblement alcalin, le cadmium (II) se présente principalement sous forme de Cd^{2+} alors qu'en milieu alcalin, il se présente sous forme de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et HCdO_2^- .

L'étude de la spéciation du cadmium sous forme de nitrate à 133 μM dans NaNO_3 0,01 M (Figure I.3b) montre que le cadmium se présente sous forme prédominante de Cd^{2+} ~ 98 % sur une large gamme de pH jusqu'au faiblement alcalin. La concentration de CdOH^+ augmente jusqu'à ~ 25% tandis que celle de $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ augmente jusqu'à ~18% à pH 10,0. La concentration d'autres espèces de Cd (CdNO_3^+ , ...) est très faible en solution et ne change pas de manière significative sur la gamme de pH [21].

a-



b-

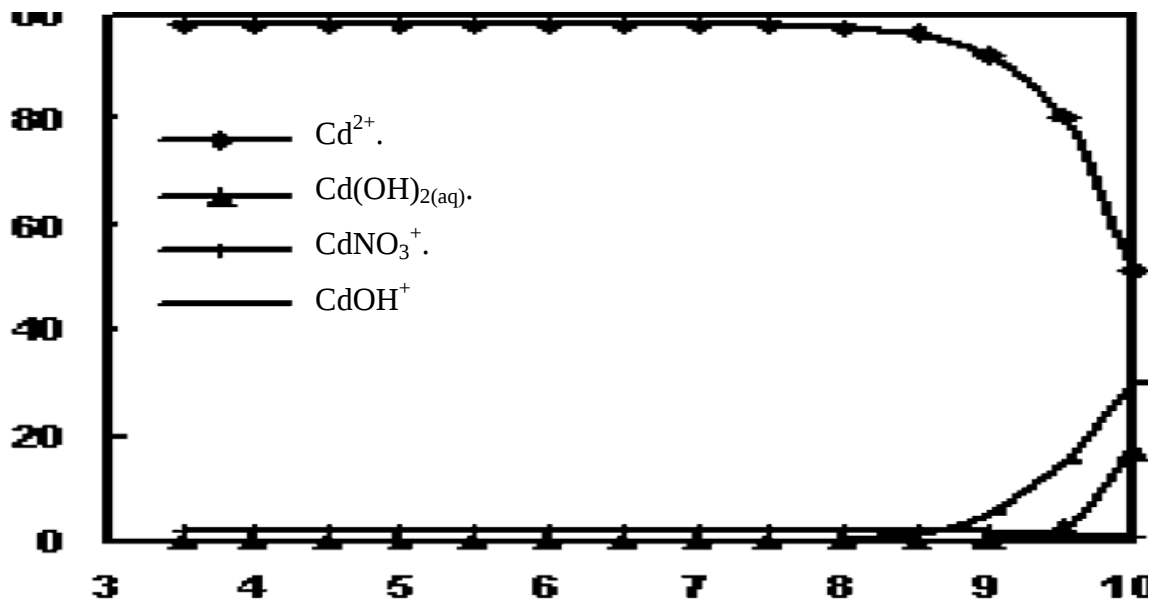


Figure I.3: a) Diagramme de Pourbaix E-pH du système Cd-eau à 25°C et b) Spéciation du cadmium sous forme de nitrate à 133 µM [21].

I.1.4.3 Utilisations industrielles

Les principales utilisations du cadmium sont rencontrées dans [22, 23]:

- Les accumulateurs nickel-cadmium où il est utilisé comme constituant dans la cathode.
- Les pigments à base de cadmium qualifiés de stables et très utilisés avec les matières plastiques, les verres, les céramiques, le papier, l'encre et dans la peinture.
- Les stabilisants pour matières plastiques utilisés afin de retarder les processus de dégradation des plastiques PVC du fait de leur exposition à la lumière et à la chaleur. On les retrouve

incorporés aux PVC utilisés dans les cadres rigides pour fenêtres et portes, les canalisations d'eau et les isolations électriques.

-Les revêtements en cadmium désignés par cadmiage appliqués en surface sur le fer et l'aluminium leur donnent une très bonne résistance à la corrosion. Ces revêtements protecteurs sont aussi utilisés dans les industries électriques, électroniques, aérospatiales, l'industrie automobile, la construction navale, les appareils électroménagers,...

-La synthèse organique où il est utilisé comme catalyseur dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique et dans les réactions de polymérisation.

-Les alliages où il est additionné à de nombreux métaux dans la production d'alliages à haute conductibilité (câbles électriques) ou à bas point de fusion (fusibles électriques),...

I.1.4.4 Sources naturelles et anthropiques

Le cadmium pur ne se trouve pas dans la nature, il est relativement rare. Son taux moyen dans la croûte terrestre est de l'ordre de 0,1 mg/kg de roche. Dans le sol, il se trouve principalement dans les minerais de zinc, de cuivre, de plomb ainsi que dans les phosphates naturels. Il est aussi généré par l'érosion des roches, les émissions volcaniques ainsi que par les feux de forêt [17]. Les sources anthropiques résultent des activités d'utilisation, de transformation du cadmium ainsi que leurs déchets et rebuts gazeux, liquides ou solides et peuvent être résumées dans [22-24]:

-L'industrie du zinc et extraction du cadmium.

-Les industries de transformation qui utilisent le cadmium telles que les accumulateurs Ni-Cd ; les pigments pour céramiques, matières plastiques et peintures ; les stabilisants pour matières plastiques.

-L'incinération des déchets contenant du cadmium, la combustion du charbon et du fuel, l'épandage des boues de station d'épuration.

-Les engrais à base de phosphates suite à leur utilisation sur les sols agricoles.

I.1.4.6 Le cadmium dans l'environnement

Les principaux composés à base de cadmium retrouvés dans le sol sont des sels et des hydroxydes : $\text{Cd}_3(\text{PO})_4$, CdCO_3 et $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Le cadmium peut se trouver aussi adsorbé sur la surface de la plupart des minéraux argileux, des carbonates ou des hydroxydes de fer ou de manganèse et son comportement est fortement contrôlé par le pH et par la présence d'autres anions comme les carbonates, sulfates et chlorures. Les sols les plus contaminés sont les sols agricoles où la contamination provient de l'utilisation des engrais d'origine animale et engrais

phosphatés contenant du cadmium ainsi que des précipitations atmosphériques (pluies ou poussières) souillées. La capacité de rétention des sols en cadmium dépend du pH, de la fraction organique, des autres métaux présents dans le sol comme le zinc et le calcium. Un sol est dit contaminé dès que sa concentration en Cd dépasse 1 mg/kg. Le cas le plus célèbre de contamination des sols par le cadmium est apparu des 1912 au Japon après qu'une mine produisant du zinc avait déversé ses déchets dans les rivières qui irriguaient des champs de riz provoquant chez la population une maladie osseuse appelée itai-itai [22-24].

Le cadmium est un constituant naturel des eaux de surfaces et des eaux souterraines où il se trouve en très faibles quantités associé à des hydroxydes, des chlorures, des sulfates. Les principales sources de contamination de l'eau par le cadmium sont les activités industrielles comme la sidérurgie, la métallurgie, le cadmiage, le raffinage du zinc ainsi que les engrais phosphatés utilisés dans l'agriculture. Dans les rivières, les concentrations de cadmium sont relativement faibles car la majeure partie est liée à des particules solides très fines et termine dans les sédiments. Le cadmium peut être transporté par les eaux de rivière qui participent à la contamination des mers et océans ou des sols lors des crues et lors de l'irrigation des terres agricoles. En milieu aquatique, le cadmium existe sous forme dissoute, lié à des colloïdes ou lié aux matières en suspension telles que le limon, l'hydroxyde de fer. Dans l'eau potable, le cadmium provient des rejets industriels et de la corrosion des conduites galvanisées [22-24].

Le cadmium présent dans l'air provient principalement des émissions volcaniques et des émissions anthropiques générées par la production des métaux non ferreux, du zinc, du cuivre et du plomb ; l'incinération des déchets, la combustion du charbon et le transport routier. Le cadmium est très volatil dès qu'il est chauffé au-dessus de 400 °C. Le cadmium dans l'air est présent principalement sous forme particulaire submicronique sous plusieurs formes, dont le cadmium élémentaire, les sulfures et sulfates, les oxydes, les hydroxydes et les chlorures.

I.1.4.7 Modes de contamination et toxicité

Le cadmium pénètre dans le corps principalement par les voies digestives et les poumons par le biais de l'alimentation, le tabagisme ainsi que par l'air ambiant. Le cadmium ingéré par l'homme provient principalement des plantes cultivées sur les terres agricoles contaminées par le cadmium soit directement soit indirectement par les animaux qui ont consommé ces végétaux ainsi que par l'utilisation d'articles galvanisés ou de matières plastiques contenant du cadmium dans les systèmes de distribution d'eau (impuretés de cuivre et de zinc dans les soudures). La contamination par les cigarettes, qui présentent des concentrations importantes en cadmium,

entraîne des contaminations fortes pour les fumeurs et pour les non-fumeurs par respiration de l'air pollué.

Le cadmium absorbé est transporté par le sang puis distribué dans les organes où il s'accumule principalement dans les reins, les poumons et le tissu osseux. L'exposition chronique peut causer une intoxication cadmique caractérisée par des lésions rénales suite à son accumulation sélective dans les tubules rénaux, des désordres osseux incluant l'ostéomalacie et l'ostéoporose, des effets respiratoires chroniques de bronchite chronique ainsi que de fibrose pulmonaire, des effets cardio-vasculaires et hypertension ainsi que des effets sur le système reproducteur [25].

I.1.5 Le plomb

I.1.5.1 Généralités et propriétés physicochimiques

Le plomb (Pb) est un métal de couleur grise bleue, mou, de nombre atomique égal à 82, de masse atomique 207,2 g et de densité 11,35. Sa température de fusion est de 327 °C et sa température d'ébullition est de 1749 °C [20]. C'est l'un des métaux les plus anciennement connus.

Tableau I.4 : Quelques propriétés physicochimiques du plomb [20].

Numéro atomique	82
Masse atomique (g/mol)	207,2
Point de fusion (°C)	327
Point d'ébullition (°C)	1749
Masse volumique (g/cm ³)	11,35
Nombres d'oxydation	0, +II, +IV

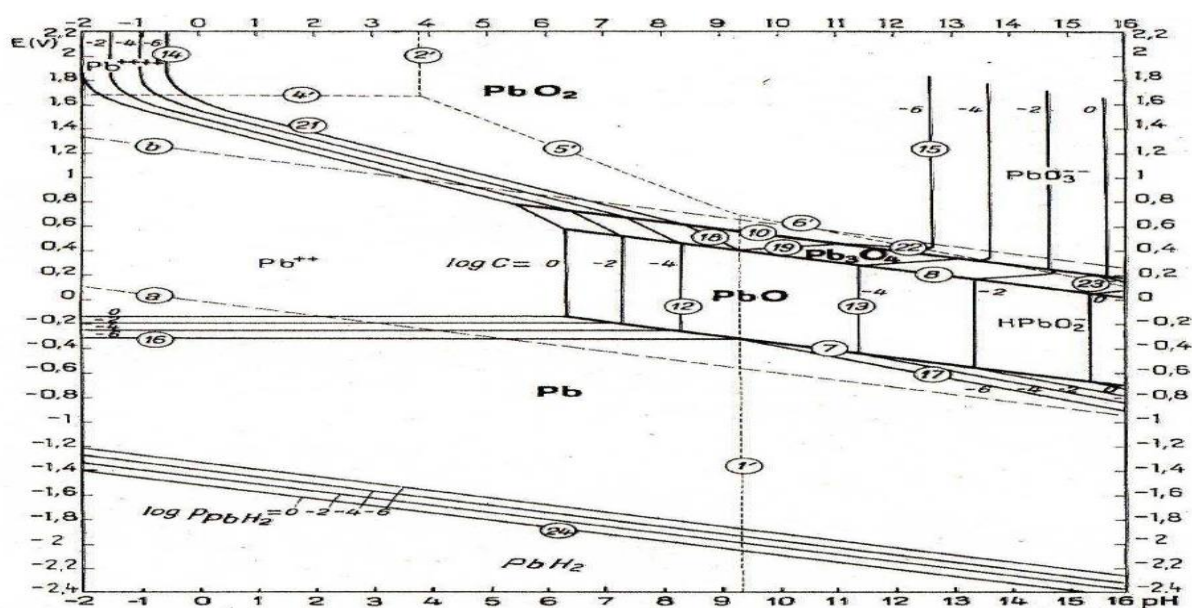
Il est insoluble dans l'eau et possède une bonne résistance à l'action des acides sulfurique, phosphorique et chromique mais il est sensible à l'action de l'acide nitrique, des hydracides, des acides organiques ainsi que des bases. Il est pratiquement insensible à la corrosion atmosphérique, grâce à la formation d'une pellicule protectrice d'oxyde d'hydrate et de carbonate de plomb. Le plomb est caractérisé par son caractère lithophile (affinité pour la silice et les phases minérales) et par son caractère chalcophile (affinité pour le soufre). Le plomb est principalement rencontré sous formes d'oxydes et de sels de plomb naturels ou synthétisés tel que la galène ou mono sulfure de plomb (PbS), la cérusite ou carbonate anhydre de plomb (PbCO₃), la litharge ou monoxyde de plomb (PbO), le bioxyde de plomb (PbO₂), le minium ou

sesquioxyde de plomb (Pb_3O_4), l'anglésite ou sulfate de plomb (PbSO_4), le dichlorure de (PbCl_2) ainsi que le plomb tétraéthyle $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ et le plomb tétraméthyle $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ [22].

I.1.5.2 Diagramme de Pourbaix et spéciation

Le diagramme de Pourbaix (Figure I.4a) montre qu'en milieu acide, le plomb (II) se présente principalement sous forme de Pb^{2+} alors qu'en milieu alcalin, il se présente sous forme de PbO et HPbO_2^- .

a-



b-

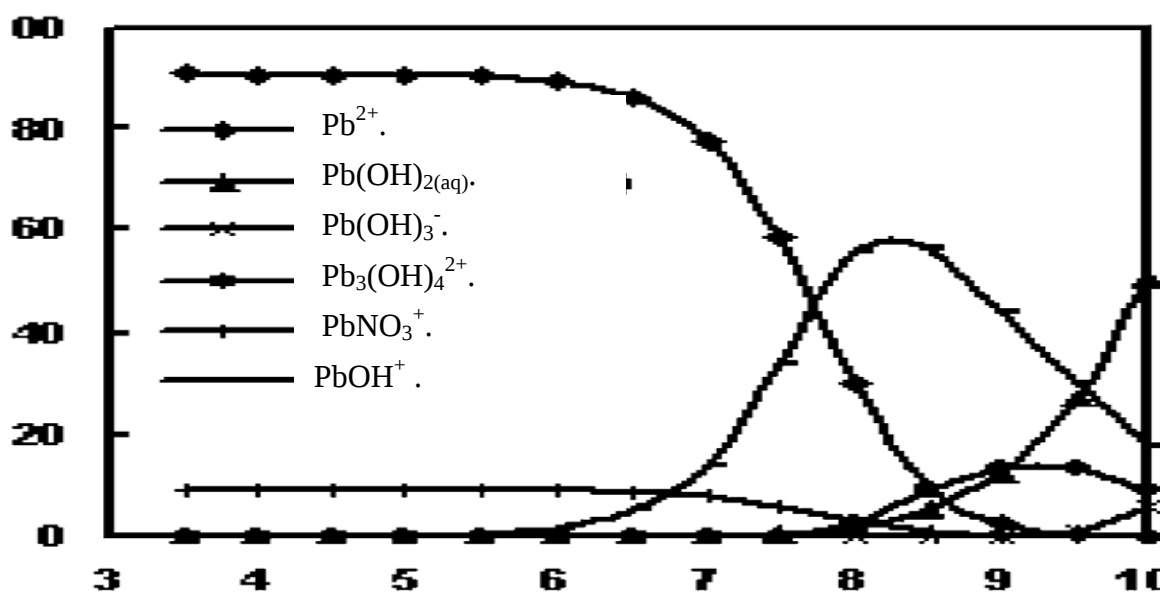


Figure I.4 : a) Diagramme de Pourbaix E-pH du système Pb-eau à 25°C et b) Spéciation du plomb sous forme de nitrate à 133 µM.

L'étude de la spéciation du plomb sous forme de nitrate à 133 μM dans NaNO_3 0,01 M (Figure I.4b) montre que le plomb se présente sous forme prédominante de $\text{Pb}^{2+} \sim 90 \%$ jusqu'au pH neutre puis diminue. A côté de Pb^{2+} , l'espèce nitrate PbNO_3^+ est aussi présente de manière assez faible $\sim 10 \%$ puis diminue dans le même domaine. L'espèce PbOH^+ augmente de manière croissante jusqu'à $\sim 60 \%$ à pH de 8,5 puis diminue à $\sim 20 \%$ pour un pH de 10. L'espèce Pb(OH)_2 augmente de manière croissante jusqu'à $\sim 50 \%$ à pH de 10. Les concentrations d'autres espèces (Pb(OH)_3^- et $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$) sont très faibles en solution et ne changent pas de manière significative sur la gamme de pH [21].

I.1.5.3 Utilisations industrielles

En raison de sa disponibilité et de son extraction relativement facile, le plomb a été l'un des premiers métaux utilisés par l'homme dans la production de la monnaie, les canalisations d'eau, le fil à plomb et l'imprimerie. Actuellement, le plomb est utilisé dans plusieurs domaines et sous plusieurs formes : élémentaire, composés inorganiques, composés organiques et alliages [26]:

- Le plomb élémentaire dans les batteries électriques (batteries au plomb), les ustensiles de pêche, les panneaux de protection contre l'exposition aux rayons X dans le milieu médical (imagerie médicale et radiothérapie) et les projectiles (munitions).
- Le chromate de plomb et la cérusite (carbonate de plomb basique) comme pigments dans les peintures, l'oxyde de plomb (minium) dans la protection contre la corrosion, le sulfure de plomb comme brillant dans l'émaillage pour céramique.
- Les alliages de plomb dans les soudures et les projectiles.
- Le tétraéthyle et tétraméthyle de plomb dans les carburants pour moteurs à essence pour augmenter leurs qualités antidétonantes.

I.1.5.4 Sources naturelles et anthropiques

Le plomb est présent dans toutes les roches de la surface des continents à l'état de traces de l'ordre de 17 mg/kg. Le plomb natif est très rare.

Les sources naturelles concernent principalement ses minerais tels que la galène ou sulfure de plomb (PbS) et la cérusite ou carbonate anhydre de plomb (PbCO_3), le sulfate de plomb ou anglésite, etc. Le plomb provient aussi des émissions volcaniques, de l'érosion éolienne des roches, des retombées atmosphériques et des pluies acides.

Les sources anthropiques résultent des activités de production, de transformation et d'utilisation du plomb ainsi que leurs déchets et rebuts gazeux, liquides ou solides contenant le plomb et ses

composés qui peuvent être résumées dans [27]:

- Les rejets de l'industrie de fabrication et de recyclage des batteries au plomb ;
- Les rejets des activités d'extraction minière de plomb, de sous-produits de l'extraction minière du zinc et des métaux précieux sous forme de galène, anglésite et cérusite ou sous-produits d'activités métallurgiques sous forme de métal à l'état élémentaire, de l'arséniate de plomb ou de sulfate de plomb ;
- Les rejets d'unités d'incinération des déchets industriels et ménagers ou de centrales thermiques travaillant au charbon (ou le plomb peut exister en tant qu'impureté naturelle) qui dégagent les fumées pouvant contenir du plomb sous forme d'oxydes ou d'halogénures de plomb.

I.1.5.5 Le plomb dans l'environnement

Les concentrations de plomb dans l'environnement sont les plus élevées à proximité des zones de trafic routier, des sites urbains et industriels ou d'activités minières, etc,...

Dans l'atmosphère, le plomb est présent sous formes inorganiques ionisées ou complexes souvent adsorbées sur des particules en suspension dans l'air qui peuvent être transportés par les vents, déposés sur les sols et la végétation ou lessivés par les précipitations.

Dans l'eau, la plupart des composés inorganiques du plomb (II) sont peu solubles ou insolubles (sulfure, carbonate, sulfate) alors que les composés halogénés du plomb (chlorure, bromure) ou les acétates de plomb sont plus solubles. La quantité de plomb dissoute en solution sera fonction principalement du pH et de la température. Dans le milieu aquatique, le plomb a tendance à migrer vers les sédiments par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure) et par réaction avec les ions hydriques et les oxydes de manganèse. Les dérivés insolubles de plomb peuvent aussi s'adsorber sur des matières en suspension ou dans les végétaux aquatiques par absorption d'eau.

Dans le sol, le plomb est connu pour sa très faible mobilité, il demeure dans les couches superficielles du sol et présente aussi une faible absorption par les plantes. La mobilité et la biodisponibilité du plomb dans les sols sont contrôlées principalement par le pH, la texture du sol ainsi que les teneurs en argile et en matière organique. Dans les sols faiblement acides et alcalins, il a tendance à s'accumuler dans les horizons de surface et plus précisément dans les horizons riches en matière organique à cause de sa grande affinité vis à vis du plomb. Le plomb est principalement associé aux substances humiques, aux argiles, aux oxydes de manganèse, aux oxydes de fer, aux hydroxydes d'aluminium. Le plomb non adsorbé est principalement sous forme de carbonate de plomb pour des pH proches de la neutralité et d'hydroxyde dans des conditions plus alcalines [28].

I.1.5.6 Modes de contamination et toxicité

Le plomb est principalement absorbé par l'homme par voie digestive et par voie pulmonaire à travers l'ingestion d'aliments ou d'eau contaminés ainsi que par l'inhalation de poussières pouvant contenir du plomb :

- Ingestion d'aliments contenant du plomb comme les légumes ou fruits contaminés par déposition de poussières de plomb, des produits d'origine animale contaminés par bioconcentration dans les tissus (surtout les reins et le foie) ainsi que des produits contaminés lors de la production ou de la conservation des denrées (récipients au plomb : mauvais étains ou céramiques).

- Ingestion d'eau de boisson après son passage dans des canalisations contenant des matériaux susceptibles de libérer du plomb tels que les alliages de cuivre, l'acier galvanisé, les soudures à l'étain et même le PVC stabilisé avec des sels de Pb.

- Inhalation de poussières fines émises dans l'atmosphère à partir de sources générant du plomb (activité industrielle et trafic routier) ainsi que des fumées de cigarettes pouvant contenir également de très faibles quantités de plomb.

- L'inhalation de poussières de peintures dans les immeubles anciens et l'ingestion d'écailles de peintures anciennes pouvant contenir du plomb déposées par exemple sur le sol en habitat ou en extérieur particulièrement par les enfants [28].

Après absorption pulmonaire ou digestive, le plomb passe dans le sang et sera distribué principalement vers les os ainsi que le système nerveux central et périphérique, le foie ou les reins. Le plomb est réputé pour n'avoir aucun rôle métabolique et un caractère purement toxique. L'exposition au plomb et à ses composés peut provoquer une intoxication connue sous le nom de saturnisme révélée par les mesures de plomb sanguin ou plombémie supérieure à 100 µg/L de sang. Le plomb touche le système nerveux où il est responsable de troubles comportementaux et une diminution des capacités fonctionnelles pendant l'enfance mais également plus tard au cours de la vie. Les effets les plus graves, observés même à de faibles niveaux d'exposition sont les troubles du développement neurologique chez les enfants dont l'exposition au plomb entraîne une baisse du quotient intellectuel (QI) même avec des plombémies inférieures à 100 µg/L. Le plomb exerce également des effets nocifs sur, entre autres, les systèmes nerveux, cardiovasculaire, rénal, gastro-intestinal, hématologique, reproducteur [29] et les composés du plomb sont généralement classés reprotoxiques, nocifs par inhalation et dangereux pour l'environnement. Le plomb a été interdit dans la confection des tuyaux de distribution d'eau potable en Suisse dès 1914. Les peintures au plomb ont été interdites en France dès 1948 [30].

Il n'existe pas de concentration de plomb dans le sang qui soit sans danger mais il a été observé qu'à mesure que l'exposition au plomb augmente, la diversité et la gravité des symptômes s'accroissent également. Même des concentrations sanguines aussi faibles que 50 µg/L peuvent affecter l'intelligence de l'enfant et entraîner des problèmes comportementaux et des difficultés d'apprentissage [31].

I.1.6 Procédés d'élimination

Les principaux procédés utilisés dans l'élimination des ions métalliques à partir de solutions aqueuses sont : l'osmose inverse, l'électrodialyse, l'ultrafiltration, l'échange d'ions et la précipitation chimique [32].

-**L'osmose inverse** dans lequel les métaux lourds sont séparés par une membrane semi-perméable sous l'action d'une pression supérieure à la pression osmotique causée par les métaux dissous. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est coûteuse.

-**L'électrodialyse** où les ions métalliques sont séparés grâce à l'utilisation de membranes semi-perméables et sélectives (anioniques ou cationiques) sous l'action d'un potentiel électrique qui provoque une migration des cations et anions vers les électrodes respectives. Les anions ne peuvent traverser qu'une membrane anionique et les cations ne peuvent traverser qu'une membrane cationique. En plaçant plusieurs membranes en parallèle laissant passer alternativement les ions positifs et les ions négatifs, on peut éliminer certains ions de l'eau. Dans certains compartiments il y a concentration des ions et dans d'autres les ions sont éliminés. L'inconvénient de cette méthode est la formation d'hydroxydes métalliques qui obstruent des membranes.

-**L'ultrafiltration** réalisée à travers des membranes ayant des pores de très faible diamètre pour la séparation des matières dissoutes ou en suspension. Le principal inconvénient de ce processus est la génération des boues.

-**L'échange d'ions** où les ions métalliques de solutions diluées sont échangées avec des ions positifs ou négatifs des groupements fonctionnels basiques et acides formant la résine d'échange. Les inconvénients comprennent le coût élevé et l'élimination partielle de certains ions.

-**La précipitation chimique** réalisée par l'addition de coagulants tels que l'alun, la chaux, les sels de fer et d'autres polymères organiques aux ions dissouts. La grande quantité de boue contenant des composés toxiques produits au cours du processus est le principal inconvénient.

-**L'adsorption** sur charbon actif en poudre utilisé sous formes de filtres permet de réduire de façon satisfaisante les ions toxiques ou indésirables : l'argent et le mercure sont totalement enlevés de l'eau à traiter et les concentrations en plomb, cuivre, etc. sont abaissées en-dessous

des valeurs spécifiées dans les normes. Les origines du charbon actif peuvent être minérales ou végétales.

A côté de ces procédés établis, d'autres techniques d'élimination sont étudiées dans la littérature telle que l'adsorption sur certaines plantes et argiles. La phyto-remédiation utilise le pouvoir adsorbant de certaines plantes pour nettoyer les sols, les sédiments et l'eau contaminés par des métaux. L'adsorption sur les argiles est basée sur leur capacité d'échange ionique élevée. Les inconvénients comprennent la durée relativement longue requise pour l'enlèvement des métaux et la régénération plus ou moins difficile de l'adsorbant pour une adsorption ultérieure.

I.1.7 Méthodes de détermination et normes

Les méthodes les plus couramment utilisées pour la détermination des métaux lourds sont des méthodes spectrométriques et électrochimiques [33, 34] :

-La spectrométrie de fluorescence X basée sur l'exposition de l'échantillon à un faisceau de RX ayant suffisamment d'énergie pour que ses atomes puissent être ionisés et la mesure du spectre de fluorescence X émis caractéristique des éléments ainsi que des concentrations massiques en éléments présents dans l'échantillon. Elle offre l'avantage d'une analyse adaptée à des matrices complexes, rapide, non destructive, multi-élémentaire à l'exception des éléments très légers.

-La spectrométrie d'absorption atomique mode four et mode flamme (F-AAS et G-AAS), basée sur la minéralisation de l'échantillon, son injection dans un système d'atomisation (par flamme ou électrothermique) et la mesure, à une longueur d'onde déterminée émise par une lampe à cathode creuse spécifique à l'élément à doser, de l'absorbance de la lumière produite par l'échantillon. En pratique, elle présente l'inconvénient d'une détection mono-élémentaire et de ne pas pouvoir doser tous les éléments.

-La spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES) basée sur la minéralisation de l'échantillon, sa nébulisation puis passage de l'aérosol dans un plasma à très haute température entraînant l'excitation des atomes et la mesure des longueurs d'onde spécifiques émises par l'échantillon. Elle offre la possibilité de détecter simultanément un grand nombre d'éléments. Le seuil de cette technique est de l'ordre de 0,1 mg/L.

-La spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) basée sur la minéralisation de l'échantillon, sa nébulisation et passage de l'aérosol dans un plasma à très haute température entraînant l'ionisation des atomes. Les ions générés sont analysés par un système de détection masse. Elle offre comme, l'ICP-AES, la possibilité d'une analyse multi-élémentaire. Le seuil de cette technique est très bas et de l'ordre de 1 µg/L.

-La **voltampérométrie par redissolution (SV)** utilisée dans les capteurs électrochimiques et basée sur la déposition de l'ion métallique dissout sur une électrode de mercure (HMDE) puis la redissolution du métal précédemment déposé pour sa quantification. Elle nécessite un appareillage moins cher, possède une limite de détection comparable aux méthodes précédentes, permet l'analyse des métaux sous différents nombre d'oxydation (Cr(III) et Cr(VI), As(III) et As(V), Fe(II) et Fe(III)) cependant elle ne permet pas l'analyse des métaux du 1^{er} et 2^{eme} groupe et utilise le mercure toxique qui doit être récupéré.

Le tableau I.5 regroupe les normes relatives à quelques métaux lourds dans l'eau potable fixées par l'organisation mondiale de la santé (OMS) [4], l'union européenne (UE) [35] ainsi que celles de l'Algérie [36] pour les eaux superficielles et souterraines.

Tableau I.5: Normes relatives à quelques métaux lourds dans l'eau potable.

Elément	Valeurs limite de l'UE (µg/L)	Valeurs de référence de l'OMS (µg/L)	Algérie (µg/L)	
			Eaux superficielles	Eaux souterraines
Arsenic	10	10	100	10
Cadmium	5	3	5	5
Chrome	50	50	100	50
Cuivre	2000	2000	2000	50
Mercure	1	6	10	6
Nickel	20	70	-	-
Plomb	10	10	50	10
Sélénium	10	10	50	10

I.1.8 Les capteurs chimique et électrochimique

Un **capteur chimique** est un dispositif qui transforme une information chimique concernant la concentration d'un composant dans un échantillon en un signal analytique exploitable [37]. Il est caractérisé par un ensemble de paramètres [38]: limite de détection (LOD), limite de quantification (LOQ), sensibilité, sélectivité, temps de réponse, durée de vie, interférents,...Un capteur chimique contient deux composants essentiels interconnectés en série [39, 40]: un récepteur et un transducteur.

-Le récepteur est une couche de nature chimique qui peut interagir directement avec les molécules de l'espèce cible principalement par adsorption, échange d'ions et équilibre de partition ou par réaction chimique. Le récepteur transforme les changements chimiques

résultants de cette interaction, par une variation d'une ou de plusieurs de ses propriétés physiques, en une forme d'énergie mesurable par le transducteur.

-Le transducteur transforme l'énergie provenant du récepteur, portant l'information chimique relative à la concentration d'un composant dans un échantillon, en un signal électrique analytique.

Selon le principe de fonctionnement du transducteur, on distingue plusieurs types les capteurs chimiques [37]: optiques, électriques, magnétiques, thermométriques, piézoélectriques et électrochimiques.

Un capteur électrochimique comporte un transducteur qui se présente sous forme d'une électrode qui transforme l'effet d'une interaction électrochimique espèce cible-électrode en un signal électrique analytique proportionnel à la concentration de l'espèce cible. Ce type comprend plusieurs sous-groupes [41]: voltampérométriques, potentiométriques, conductimétriques, biocapteurs,...

-Les capteurs conductimétriques où la conductivité d'une solution contenant l'espèce cible est mesurée ;

-Les capteurs potentiométriques où le potentiel de l'électrode est mesuré sous courant nul : électrodes redox, électrodes spécifiques ;

-Les capteurs voltampérométriques où le courant électrique traversant l'électrode est enregistré en fonction du potentiel appliqué. Les capteurs ampérométriques sont un sous-groupe de capteurs voltampérométriques où le courant électrique est enregistré à un potentiel déterminé (correspondant au palier limite de diffusion de l'espèce cible) ;

-Les biocapteurs où un réactif bio-spécifique est immobilisé sur une électrode qui convertit l'événement de reconnaissance biologique, basée principalement sur la taille de l'espèce cible, en un signal quantitative (ampérométrie ou potentiométrie).

Le paragraphe suivant comporte la description de la voltampérométrie qui est à la base des capteurs voltampérométriques. Il décrit son principe, ses techniques, ses lois et principalement la voltampérométrie par redissolution très utilisée dans la détection des ETM.

I.2 La voltampérométrie

I.2.1 Généralités

La voltampérométrie désigne un ensemble de techniques électrochimiques dans lequel le courant électrique circulant dans une cellule électrochimique est mesuré alors que le potentiel appliqué aux électrodes dans la cellule est varié [42]. Dans la voltampérométrie, les mesures électrochimiques sont généralement réalisées dans une cellule contenant l'espèce électroactive à

étudier dissoute en faible concentration dans un solvant approprié tel que : l'eau, l'acétonitrile, le diméthylformamide,... Dans la cellule est aussi dissout un composé inerte en concentration au moins cent fois supérieure que celle de l'espèce étudiée et dont le rôle principal est l'augmentation de la conductivité de la solution et appelé sel support : le chlorure de potassium, le nitrate de potassium, le perchlorate de lithium en solution aqueuse ou des perchlorates ou fluoborates d'ammoniums quaternaires en solution organique.

Les études de voltampérométrie sont rendues possibles grâce à l'utilisation d'un circuit électrique appelé montage à 3 électrodes: électrode de travail (ET), électrode auxiliaire (EA) ou contre électrode (CE) et électrode de référence (ER). Ce circuit électrique (Figure I.5) est contrôlé par un potentiostat relié à un microordinateur et piloté par un logiciel dédié. L'électrode de travail est le siège de la réaction électrochimique désirée et pouvant être une électrode de platine, électrode de mercure pendante (HMDE), électrode en film de mercure (MFE), électrode de carbone vitreux (GCE), électrode à pate de carbone (CPE), électrode chimiquement modifiée (CME),...L'électrode auxiliaire ou contre électrode assure le passage du courant vers l'électrode de travail. L'électrode de référence (ER) permet le contrôle du potentiel de l'électrode de travail et présente un potentiel constant et indépendant de la composition de la solution.

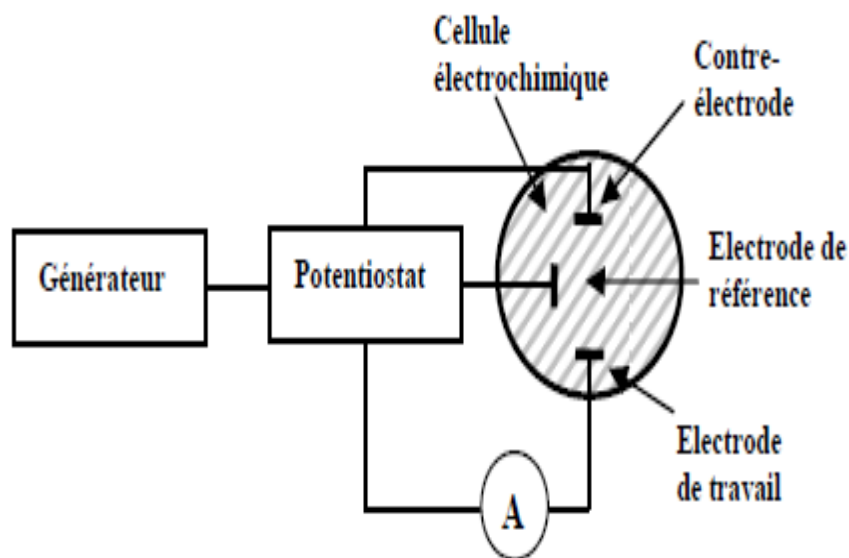


Figure I.5: Schéma d'une cellule électrochimique avec montage à trois électrodes.

Au sein de la solution, trois modes de transport de matière peuvent être observés [43]: diffusion, migration et convection. La diffusion est due au gradient de concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution et a lieu d'une région de forte concentration vers une région de faible concentration. La migration est due au gradient de potentiel (champ électrique) régnant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. La convection peut être naturelle ou forcée: la convection naturelle est due à un gradient de densité (température) au sein de la solution et la

convection forcée est due à un mouvement mécanique, généralement de rotation de l'électrode de travail ou d'agitation de la solution.

Une réaction électrochimique simple comporte souvent deux étapes : une étape de transfert de charge (d'électrons) proprement dite entre l'espèce électroactive et la surface de l'électrode et une étape de transport de matière entre la surface de l'électrode de travail et le sein de la solution. Le contrôle de la réaction électrochimique est déterminé par l'étape la plus lente dite limitante et qualifié de mixte lorsque les deux étapes ont des vitesses sont de même grandeur. Lorsque le transfert de charge est l'étape la plus rapide, la réaction électrochimique est contrôlée par l'étape de transport de matière, le système est dit réversible ou nernstien et son comportement est décrit par l'équation de Nernst qui donne la relation entre le potentiel d'une électrode et les concentrations à la surface des électrodes, des espèces oxydée (Ox) et réduite (Red) qui tiennent part à cette réaction [44]:



$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \quad (\text{I.2})$$

Dans cette équation, $E^{0'}$ est le potentiel formel du couple (Ox/Red). Les mesures électrochimiques sont en général menées sous contrôle de la diffusion. Durant une réaction électrochimique, l'espèce électroactive est produite ou consommée à la surface de l'électrode et un gradient de concentration se développe entre la région à l'interface et le sein de la solution provoquant la diffusion. La migration des ions est supprimée par l'addition d'un électrolyte inerte en concentration élevée relativement à la concentration de l'espèce étudiée. La diffusion naturelle est évitée par la réalisation des mesures électrochimiques en un temps assez court. La vitesse de diffusion peut être exprimée par les lois de diffusion de Fick ou la première loi stipule que le flux d'espèce (J) qui diffuse d'une région de la solution vers la surface de l'électrode est donné par la relation:

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{I.3})$$

Ou D désigne le coefficient de diffusion de l'espèce electroactive et $(\partial C/\partial x)$ désigne le gradient de concentration. Ce flux de matière est à l'origine du courant électrique observé et est relié au courant par la loi de Faraday. Pour une électrode plane :

$$I = \frac{dQ}{dt} = -nFAJ = -nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{I.4})$$

n : le nombre de moles de matière qui subit l'oxydation ou la réduction ; F : la constante de Faraday ; Q : charge électrique échangée.

$(\partial C/\partial x)_{x=0}$: le gradient de diffusion à la surface de l'électrode.

En général, $(\partial C/\partial x)_{x=0}$, est une fonction du temps et de la manière dont le potentiel de l'électrode est varié. La variation de la concentration avec le temps et l'espace est décrite par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (I.5)$$

La relation $I = f(E)$ donnant la variation du courant en fonction du potentiel sont obtenus par l'application des lois de la diffusion.

Dans une réaction électrochimique, le courant enregistré est la somme de deux types de courant: le courant faradique et le courant capacitif. Le courant faradique est une mesure directe de la vitesse de la réaction redox ; il obéit aux lois de Faraday et résulte d'un changement dans l'état d'oxydation de l'espèce électroactive alors que le courant capacitif résulte de la charge ou décharge de la double couche électrique se comportant comme une capacité (condensateur).

La voltampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à soumettre l'électrode de travail à une variation de potentiel et à mesurer le courant électrique observé. Ce courant électrique résulte d'un transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte d'espèces présentes en solution qui subissent des réactions de réduction ou d'oxydation. En pratique, on représente le courant mesuré en fonction du potentiel imposé à l'espèce étudiée, via l'électrode de travail, et les courbes obtenues sont appelées voltampérogrammes. La voltampérométrie est une méthode très puissante, très utilisée dans l'électroanalyse et l'étude des mécanismes réactionnels. L'analyse d'un voltampérogramme permet d'accéder à des informations et grandeurs analytiques, cinétiques et thermodynamiques. Selon le mode de variation du potentiel, on peut distinguer plusieurs types de techniques de voltampérométrie : à balayage linéaire, cyclique, par impulsion, par redissolution,...

I.2.2 Voltampérométrie à balayage linéaire et cyclique

-La voltampérométrie à balayage linéaire (Linear scan voltammetry ; LSV) est une technique dans laquelle on impose à l'électrode de travail une variation continue de potentiel sous forme d'une rampe de potentiel de vitesse constante entre deux potentiels choisis (E_1 et E_2) et on enregistre le courant observé en fonction du potentiel imposé. En général, le potentiel initial (E_1) est choisi de telle façon qu'aucune réaction n'a lieu (potentiel à l'abandon) et le balayage est effectué dans un seul sens jusqu'au potentiel final (E_2), choisi de telle façon que la réaction soit contrôlée par le transport de matière. Le voltampérogramme obtenu présente un pic caractéristique de la réaction de l'espèce initialement présente en solution (Figure I.6 haut).

-La **voltampérométrie cyclique** (Cyclic voltammetry ; CV) est une technique similaire à la LSV où le potentiel appliqué est d'abord balayé du potentiel E_1 vers E_2 (balayage aller) puis inversé pour retourner au potentiel initial E_1 (balayage retour) réalisant ainsi un cycle. Lors du balayage aller, le voltampérogramme présente un pic caractéristique de la réaction de l'espèce initialement présente en solution et lors du balayage retour, la réponse du système étudié dépend de la cinétique de transfert de charge ; dans le cas d'un système réversible, on observe souvent pic retour caractéristique de la réaction de l'espèce produite lors du balayage aller (Figure I.6 bas).

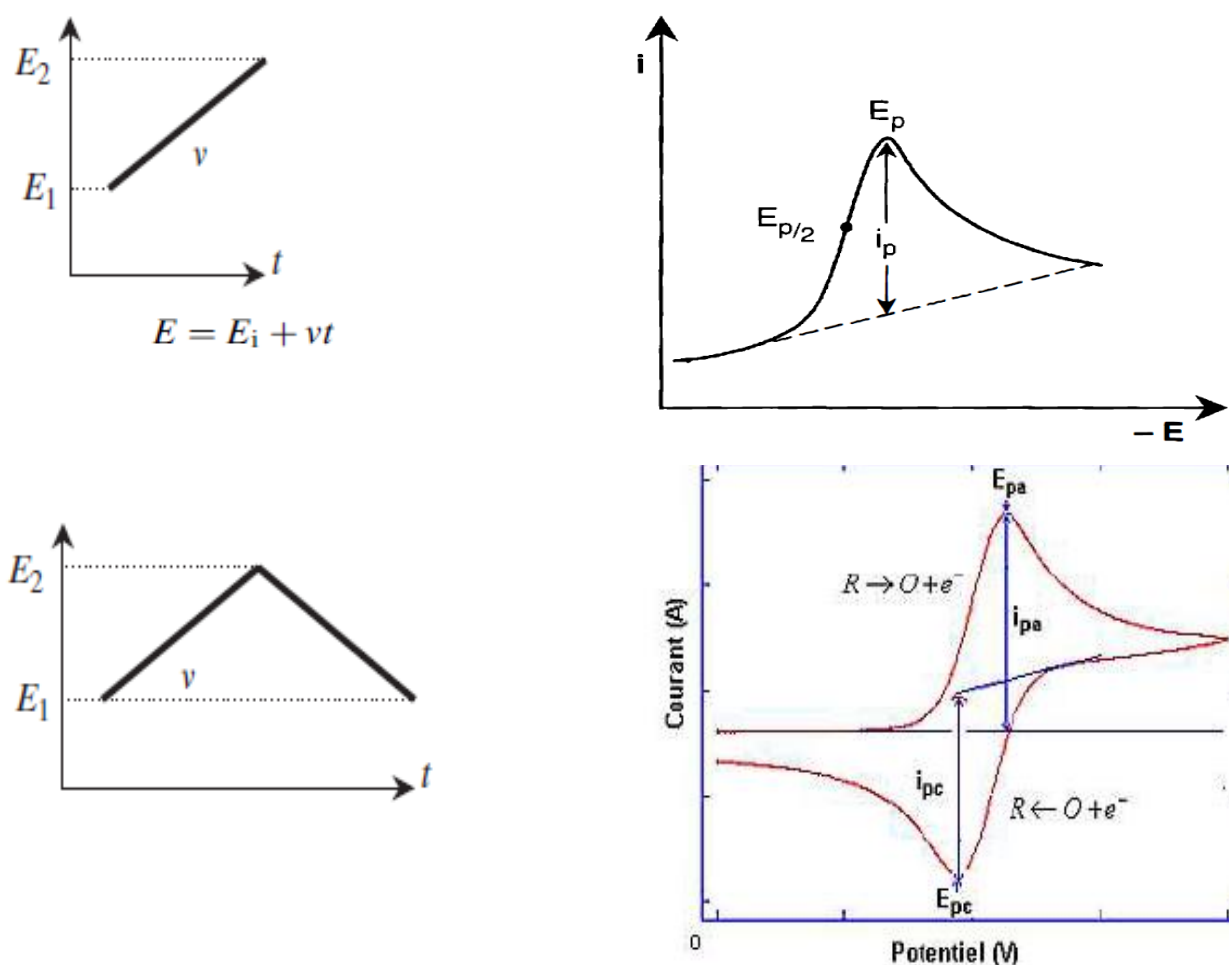


Figure I.6: Schémas de potentiels appliqués et voltampérogrammes dans LSV (haut) et CV (bas).

Les mesures électrochimiques sont réalisées en solution quiescente et le transfert de matière est assuré par la diffusion. Le paramètre principal de cette technique est la vitesse de balayage qui peut être variée du mV/s à 1 V/s [42-45].

Dans le cas simple d'un système redox réversible à 25 °C, le courant de pic obtenu est donné par la relation de Randless-Sevcik (1958) [41-53]:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C \quad (\text{I.6})$$

avec

I_p : courant de pic (A),

n : nombre d'électrons transférés,

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

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^2/s),

v : vitesse de balayage de potentiel (V/s),

C : concentration de l'espèce (mol/cm^3).

- La CV et la LSV permettent de caractériser un système réversible par les critères communs suivants :

- Le courant faradique de pic (I_p) est directement proportionnel à la concentration (C) de l'espèce redox et aussi proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel ($v^{1/2}$).

- Le potentiel de pic (E_p) est indépendant de la vitesse de balayage (v).

- La différence entre les potentiels de pic et de demi-pic est constante et donnée par :

$$E_p - E_{p/2} = \frac{59}{n} \text{ mV} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \quad (\text{I.7})$$

- Pour la CV seule, des relations supplémentaires sont utilisées :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} \text{ mV} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \quad (\text{I.8})$$

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad (\text{I.9})$$

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} = E^{0'} \quad (\text{I.10})$$

La déviation à l'un de ces critères indique que le système étudié n'est pas réversible. La CV est très utilisée dans la caractérisation des systèmes redox (détermination de $E_{1/2}$), dans l'analyse qualitative de la cinétique et l'étude des mécanismes réactionnels (si plusieurs pics apparaissent, alors le processus comporte plusieurs étapes électroniques, etc.). Sa limite de détection est de l'ordre de 10^{-5}M [45]. Dans cette technique, le courant capacitif est directement proportionnel à la vitesse de balayage de potentiel (v) alors que le courant faradique est proportionnel seulement à la racine carrée $v^{1/2}$. Une utilisation de vitesse de balayage élevée conduit à une augmentation du courant capacitif devant le courant faradique d'où l'observation d'une perturbation du courant faradique dans sa forme et sa limite de détection [44]. Une variante de la CV consiste à la création d'une convection hydrodynamique au sein de la solution par la mise en rotation de l'électrode de travail et la technique ainsi appliquée est appelée voltampérométrie hydrodynamique.

I.2.3 Voltampérométrie hydrodynamique

C'est une technique similaire à la LSV et CV dans laquelle on impose à l'électrode de travail une rampe de potentiel de faible vitesse pendant qu'elle est mise en rotation à vitesse constante. L'électrode de travail se présente sous forme de disque et appelée électrode tournante à disque (ETD). Le transport de matière est assuré par la diffusion et la convection et sa vitesse peut être contrôlée via la vitesse de rotation de l'ETD, ce qui permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion et donc l'intensité du courant faradique. Dans le voltampérogramme obtenu, le courant se présente sous forme sigmoïde dont la valeur maximale ou limite est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution.

Dans le cas simple d'un système redox réversible à 25 °C, le courant maximal ou limite obtenu est donné par la relation de Levich (1947) [41-53]:

$$I_{lim} = 0.620 n F A D^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} \nu^{-\frac{1}{6}} C \quad (I.11)$$

avec

I_{lim} : courant limite ou maximal (A),

F : constante de Faraday (C/mol),

ν : viscosité cinématique de la solution (cm²/s),

ω : vitesse de rotation de l'ETD (rad/s),

Les paramètres n , F , A , D , C ont la même signification que dans l'équation 6.

I.2.4 Voltampérométrie par impulsion

La voltampérométrie par impulsion (pulsed voltammetry) est une méthode introduite par Barker et Jenkin (1952) [45] où le potentiel imposé à l'électrode de travail est une combinaison de balayage et d'impulsion de potentiel, le tout dans le but principal est d'augmenter la sensibilité de la technique. Dans le voltampérogramme obtenu, le courant se présente sous forme sigmoïde où de pic dont la valeur maximale ou de pic est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution. La voltampérométrie par impulsion exploite la différence entre les vitesses de décroissance des courants capacitif et faradique suite à une impulsion de potentiel (Figure I.7) où le courant capacitif décroît de manière exponentielle alors le courant faradique décroît comme une fonction $1/(t^{1/2})$. La vitesse de décroissance du courant capacitif est alors très rapide devant celle du courant faradique. Une fois l'impulsion est appliquée, le courant capacitif devient rapidement négligeable et après un temps très court, le courant mesuré est seulement de nature faradique. Ainsi la mesure du courant à la fin de l'impulsion permet donc une discrimination et une séparation entre courant faradique et courant capacitif [45].

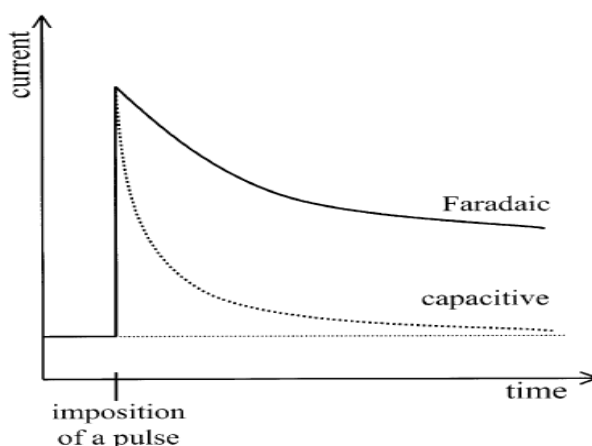


Figure I.7 : Schéma montrant les décroissances des courants faradique et capacitif après une impulsion de potentiel [47].

Selon la forme du signal de potentiel imposé, on distingue plusieurs techniques de voltampérométrie par impulsion:

Voltampérométrie à échelon (Staircase voltammetry ; SCV).

Voltampérométrie à impulsion normale (Normal pulse voltammetry ; NPV).

Voltampérométrie à impulsion différentielle (Differential pulse voltammetry ; DPV).

Voltampérométrie à vague (onde) carrée (Square wave voltammetry ; SWV).

I.2.4.1 Voltampérométrie à échelon

La voltampérométrie par échelon (Staircase voltammetry ; SCV) est la plus simple des techniques de voltampérométrie par impulsion, elle fut proposée par Barker (1966). La SCV est une technique où on impose à l'électrode de travail une rampe de potentiel en escalier composée d'une succession d'échelons de potentiel (step), de faible incrémentation (ΔE_s) et de faible durée (t_s). Le courant est mesuré à la fin de chaque échelon où le courant capacitif aurait diminué jusqu'à une valeur négligeable devant le courant faradique. Le signal de SCV combine donc la séparation du courant capacitif et la vitesse relativement élevée de la LSV. Dans le voltampérogramme obtenu, le courant se présente sous forme sigmoïde dont la valeur maximale est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution. La SCV converge vers la LSV pour les échelons de très faible hauteur ($< 5\text{mV}$) [45].

I.2.4.2 Voltampérométrie à impulsion normale

La voltampérométrie à impulsion normale (Normal pulse voltammetry ; NPV) est une technique inventée par Barker (1958) dans laquelle on impose à l'électrode de travail, à partir d'un potentiel initial (E_i ou E_{base}) où aucune réaction faradique n'a lieu, une succession

d'impulsions (pulse), d'incrémentation constante (ΔE_p) et de courte durée (t_p). Lorsque l'électrode de travail est portée à un potentiel proche du potentiel redox du système étudié, le réactif est converti en produit et à la fin de chaque impulsion, elle est remise au potentiel initial pour un temps d'attente (t_w) relativement assez long où le produit généré durant l'impulsion est transformé de nouveau en son réactif initial ce qui permet de renouveler les concentrations initiales à la surface de l'électrode de travail avant l'application de l'impulsion suivante. Le courant est mesuré à la fin de chaque impulsion permettant ainsi une élimination du courant capacitif et une mesure du courant faradique seul [47, 48].

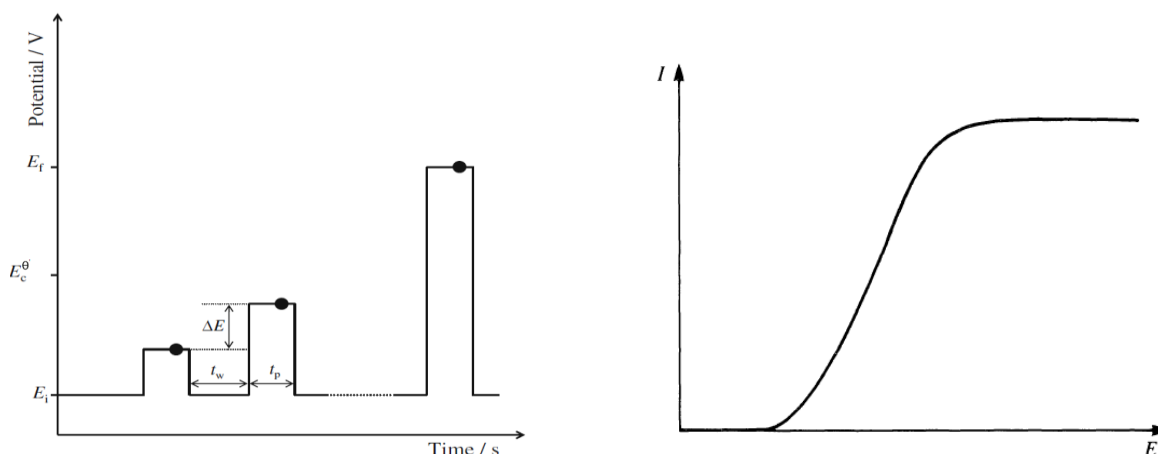


Figure I.8 : Schémas de potentiel appliqué et de voltampérogramme obtenu dans la NPV.

Dans le voltampérogramme obtenu (Figure I.8), le courant se présente sous forme sigmoïde dont la valeur maximale est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution.

Dans le cas simple d'un système redox réversible à 25 °C, le courant limite obtenu dans la NPV est donné par la relation [41-53]:

$$I_{lim} = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t_p^{1/2}} \quad (I.12)$$

avec

I_{lim} : courant limite(A),

t_p : durée d'impulsion (s),

Les paramètres n , F , A , D , C ont la même signification que dans l'équation 6. Sa limite de détection est de l'ordre de $10^{-6}M$.

I.2.4.3 Voltamperométrie à impulsion différentielle

La voltampérométrie à impulsion différentielle (Differential pulse voltammetry ; DPV) est une technique proposée par Barker et Gardner dans laquelle on applique à l'électrode de

travail une impulsion (pulse), de hauteur (P_H) et de durée (P_W), surimposée à une rampe de potentiel en escalier (step) d'incrément de potentiel (S_H) et de durée (S_T) relativement longue. La DPV est caractérisée par des impulsions de forte hauteur et de courte durée surimposées à la fin de chaque incrément de potentiel. Le courant est mesuré deux fois: immédiatement avant l'impulsion, donnant un courant (I_1) et à la fin de l'impulsion, donnant un courant (I_2) puis la différence entre les deux courants ($\Delta I = I_2 - I_1$) est enregistrée en fonction du potentiel imposé. Dans le voltampérogramme obtenu (Figure I.9), le courant se présente sous forme de gaussienne dont la valeur maximale est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution [48].

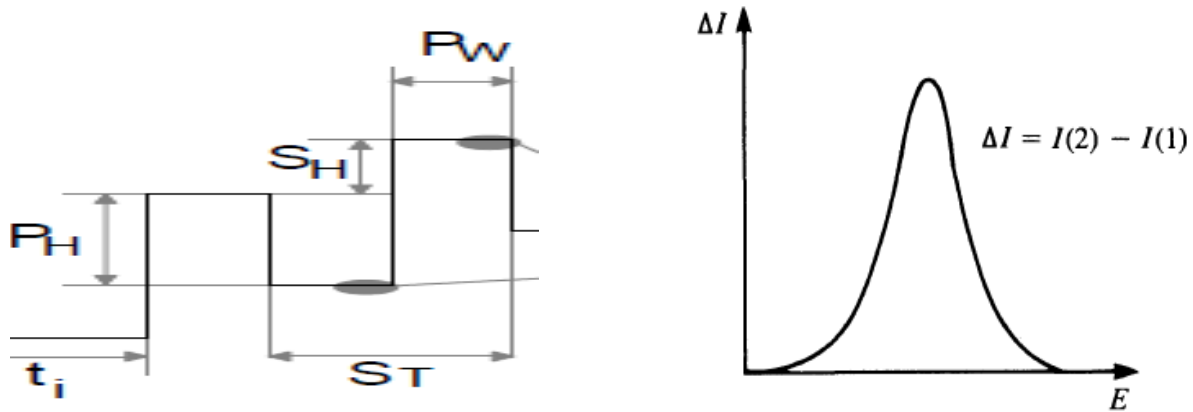


Figure I.9 : Schémas de potentiel appliqué et de voltampérogramme obtenu dans la DPV.

Dans le cas simple d'un système redox réversible, le courant net de pic obtenu dans la DPV est donné par la relation [41-53]:

$$\Delta I_p = \frac{nFA D^{\frac{1}{2}} C * \Phi_p}{\pi^{\frac{1}{2}} t_p^{1/2}} \quad (I.13)$$

$$\Phi_p = \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \quad \sigma = \exp\left(\frac{nF \Delta E_p}{RT 2}\right)$$

Avec

ΔI_p : courant net de pic (A),

ΔE_p : hauteur d'impulsion (V),

t_p : durée d'impulsion (s),

Φ_p : fonction qui dépend de ΔE_p et dont la valeur tend vers l'unité pour des grandes valeurs de ΔE_p . Les paramètres n , F , A , D , C ont la même signification que dans l'équation 6.

Dans la DPV, le potentiel de pic (E_p) est relié au potentiel de demi-vague du système redox ($E_{1/2}$) ainsi qu'à la hauteur de l'impulsion imposée (ΔE_p) par la relation :

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E_p}{2} \quad (\text{I.14})$$

Dans cette équation, le signe (–) pour une oxydation où le potentiel de pic est décalé vers les valeurs négatives par rapport à $E_{1/2}$ et le signe (+) pour une réduction où le potentiel de pic est décalé vers les valeurs positives par rapport à $E_{1/2}$.

Pour une réaction idéalement réversible, la largeur de pic à mi-hauteur ($W_{1/2}$) est donnée par la relation:

$$W_{1/2} = \frac{90,4}{n} \quad (\text{I.15})$$

Ainsi, pour une réaction réversible à un seul électron, $W_{1/2}$ est égale à 90,4 mV et pour une réaction réversible à 2 électrons, $W_{1/2}$ est égal à 45 mV.

En pratique, la DPV est réalisée à une vitesse de balayage de potentiel faible (5-20 mV/s), des impulsions de hauteur 25-50 mV et une durée d'impulsion faible d'environ 50 ms. La DPV peut être utilisée dans l'analyse simultanée de plusieurs espèces électroactives et montre une bonne résolution où des pics séparés par 50 mV peuvent être mesurés. La nature des impulsions et la mesure différentielle de courant est à l'origine de sa grande sensibilité qui peut être de l'ordre de 10^{-8} M (1 µg/L).

I.2.4.4 Voltampérométrie à onde carrée

La voltampérométrie à onde carrée (Square wave voltammetry ; SWV) fut inventée par Barker (1952) puis modifiée par Osteryoung (1987). C'est une technique particulière de voltampérométrie par impulsion qui consiste à appliquer à l'électrode de travail une variation de potentiel en forme d'onde carrée d'amplitude (P_H) surimposée à une rampe de potentiel en escalier d'incrémentation (S_H) et de durée (S_T). Une période de l'onde carrée comporte une impulsion aller et une impulsion retour et correspond (se confond) à la durée de la rampe en escalier (S_T). La durée d'une impulsion est alors ($P_W = S_T/2$) et la fréquence de l'onde carrée est $f = 1/(2 \times P_W) = 1/S_T$. Le courant est mesuré deux fois dans chaque période de l'onde carrée : à la fin de l'impulsion aller (direct) donnant un courant (I_1) et à la fin l'impulsion retour (inverse) donnant un courant (I_2) puis la différence de courant ($\Delta I = I_1 - I_2$) est enregistrée en fonction du potentiel imposé. Lorsque le potentiel imposé est proche du potentiel redox du système étudié, l'impulsion retour provoque la réaction inverse de celle produite durant l'impulsion aller.

Dans le voltampérogramme obtenu, le courant se présente sous forme de pic symétrique centré sur le potentiel redox formel du système redox et dont la valeur maximale est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution [45, 48, 49].

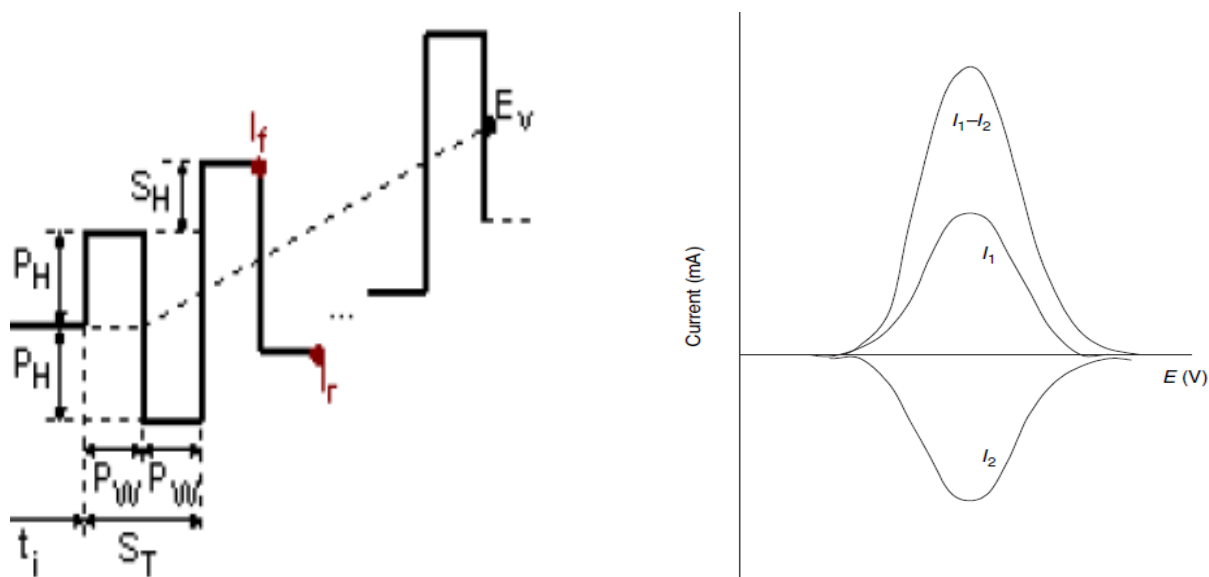


Figure I.10: Schémas de potentiel appliqué et de voltampérogramme obtenu dans la SWV.

Dans le cas simple d'un système redox réversible, le courant net de pic obtenu est donné par la relation d'Osteryoung (1987) [41-53]:

$$\Delta I_p = \frac{nFA D^{\frac{1}{2}} C * \Phi_p}{\pi^{\frac{1}{2}} t_p^{1/2}} \quad (\text{I.16})$$

avec

ΔI_p : courant net de pic (A),

t_p : durée d'impulsion (s),

Φ_p : fonction qui dépend de (S_H , P_H et du nombre d'électrons échangés : n).

Les paramètres n , F , A , D , C ont la même signification que dans l'équation 6.

Dans la SWV, le potentiel de pic (E_p) se confond au potentiel de demi-vague du système redox ($E_{1/2}$) :

$$E_p = E_{1/2} \quad (\text{I.17})$$

Dans la SWV, les deux composantes (I_1 et I_2) (Figure I.10) peuvent être utilisées séparément pour l'analyse et la différence de courant ΔI résulte en un courant net plus grand que ses deux composantes du fait que les deux signaux sont de signes opposés, ce qui augmente la sensibilité de la SWV par rapport à la DPV, basée sur la différence de ses deux composantes positives. Le grand avantage de la SWV par rapport à la DPV est sa vitesse où des valeurs de l'ordre de 500 mV/s peuvent être atteintes permettant ainsi d'enregistrer un voltampérogramme complet en quelques secondes. Dans la SWV à grande vitesse, des réactions lentes telles que la réduction d'oxygène dissout engendrent un courant faradique très faible et dans ce cas, l'élimination de l'oxygène par barbotage d'azote ou d'argon n'est pas toujours nécessaire pour

l'obtention d'un bon signal dans le domaine de potentiel négatif. De nombreuses applications électroanalytiques de la SWV directe cités dans la littérature concernent la détection de Bi(III), Cu(II), Pb(II), Ti(I), In(III), Cd(II), Zn(II), Fe(III/II), Ni(II),... [47]. La SWV possède une limite de détection similaire à la DPV, de l'ordre de 10^{-8} M. Les limites de détections des techniques voltampérométriques par impulsion (DPV et SWV) peuvent être augmentées grâce à l'utilisation des techniques par redissolution (indirectes).

I.2.5 Voltampérométrie par redissolution

I.2.5.1 Définition

La voltampérométrie par redissolution (stripping voltammetry :SV) est une méthode électroanalytique utilisée avec succès principalement dans la détection de métaux lourds dissouts en solution à l'état de traces. Elle remonte aux travaux de Zbinden (1931) de détection du cuivre à faibles concentrations sur une électrode de platine et aux travaux de Kemula (1950) sur la HMDE [50]. La sensibilité élevée de la SV est due à l'étape de préconcentration/accumulation de la substance analysée sur l'électrode de travail qui est suivie par l'étape de détection proprement dite dans laquelle la substance accumulée est quantifiée. L'étape de préconcentration peut être réalisée par plusieurs méthodes [47]:

- Electrodéposition d'ions de métaux sur une électrode solide inerte ;
- Réduction d'ions de métaux sur une électrode de mercure ;
- Précipitation de sels solubles de mercure (ou sels d'argent) sur une électrode de mercure (ou d'argent) ;
- Précipitation d'oxydes de métaux, hydroxydes et autres sels insolubles sur la surface d'électrodes de métaux nobles ;
- Adsorption de substances organiques électroactives ;
- Adsorption de complexes d'ions de métaux avec des ligands organiques ;
- Complexation en surface d'ions de métaux ;
- Réactions d'échange d'ions sur des électrodes modifiées.

Historiquement les métaux lourds ont été détectés principalement sur les électrodes de mercure (HMDE, MFE) car ce dernier présente une surtension d'hydrogène élevée qui élargit son domaine cathodique de manière spectaculaire et présente une surface reproductible, facilement renouvelable, parfaitement lisse ainsi qu'une sensibilité élevée [45]. Sur une électrode de mercure, la SV comporte en général deux étapes distinctes, l'accumulation/préconcentration et la détection par redissolution. Lors de l'étape d'accumulation, la solution est mise sous agitation afin d'améliorer le flux de diffusion. Lors de la deuxième étape de détection, l'agitation

de la solution est arrêtée et l'ion en solution est quantifié par redissolution du composé, formé précédemment lors de la première étape, généralement par un balayage de potentiel. L'étape d'accumulation peut être de nature électrolytique ou non-électrolytique (adsorptive) [50]:

-L'accumulation électrolytique est obtenue par réduction, sous circuit ouvert ou potentiel contrôlé, du cation métallique détecté sous forme d'amalgame sur l'électrode de mercure. Elle est suivie de la redissolution du métal réduit par sa réoxydation électrochimique réalisée grâce à un balayage de potentiel approprié.

-L'accumulation non-électrolytique (adsorptive) est utilisée alternativement pour les métaux qui ne sont pas susceptibles de dépôt électrolytique, pas facilement oxydés au cours de l'étape de redissolution ou donnant des pics d'oxydation chevauchants avec d'autres espèces cibles ou interférentes lorsqu'elles sont accumulées par électrolyse. Elle est obtenue principalement par addition dans la solution échantillon d'un ligand complexant sélectif possédant des propriétés tensioactives. Cette accumulation non-électrolytique est suivie de la réduction du cation métallique dans le complexe adsorbé (ou éventuellement par la réduction du ligand dans le complexe) puis de la redissolution grâce à un balayage de potentiel approprié.

La SV comporte plusieurs techniques : la voltampérométrie par redissolution anodique (anodic stripping voltammetry ; ASV), la voltampérométrie par redissolution cathodique (cathodic stripping voltammetry ; CSV) et la voltampérométrie par redissolution après adsorption (Adsorptive stripping voltammetry ; AdSV). Sur le voltampérogramme obtenu, le courant de redissolution se présente sous forme de pic symétrique dont la valeur maximale est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution. Le potentiel de pic redissolution est caractéristique du métal détecté [51].

I.2.5.2 Voltampérométrie par redissolution anodique

La voltampérométrie par redissolution anodique (ASV) est une technique extrêmement sensible utilisée avec succès pour la détection des cations métalliques tels que le plomb, cadmium, cuivre, zinc,... à l'état de traces sur électrode de mercure (HMDE ou MFE).

Dans l'étape d'accumulation, l'électrode de mercure est maintenue à un potentiel plus bas que le potentiel de réduction du cation à déterminer qui est ainsi réduit, concentré dans l'électrode de mercure sous forme d'amalgame et sa concentration augmentée par rapport à celle du cation au sein de la solution.

L'étape de détection par redissolution est réalisée par un balayage de potentiel dans le sens positif selon un mode choisi (DPV, SWV,...) où le métal amalgamé est réoxydé et le cation métallique redissout loin de l'électrode de travail. Le courant généré lors de cette réoxydation est

mesuré et utilisé dans la quantification du cation en solution (Figure I.11). Les deux étapes d'accumulation et de redissolution peuvent être décrites par les deux équations suivantes [45]:

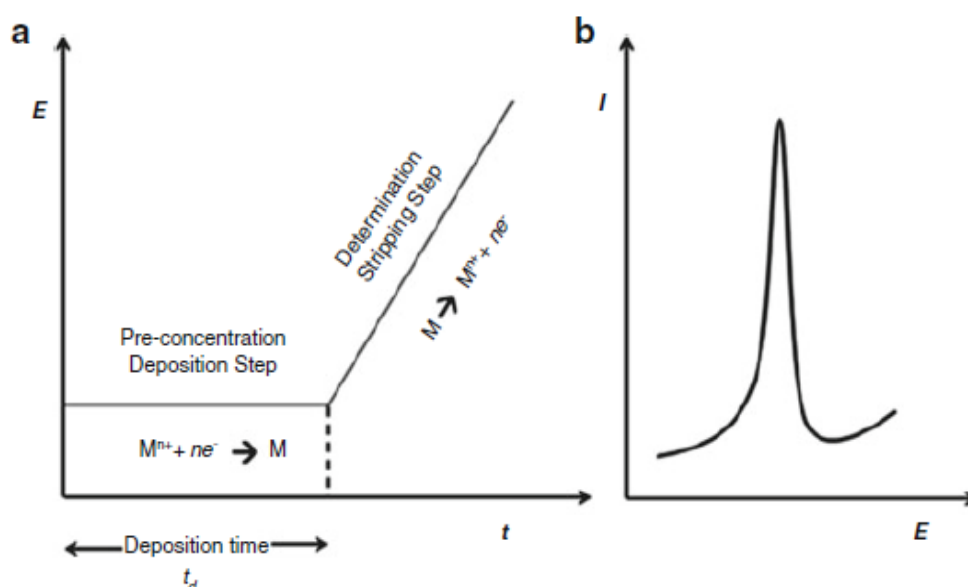
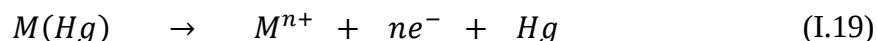
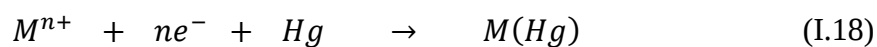


Figure I.11 : Schémas de potentiel appliqué et de voltampérogramme dans l'ASV [51].

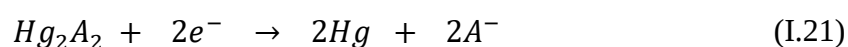
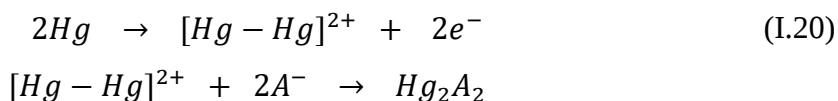
De nombreux exemples représentatifs de détection de métaux par l'ASV sur HMDE sont cités dans la littérature [45] : antimoine, cadmium, cuivre, plomb, thallium, ... L'ASV montre une limite de détection très basse de l'ordre de 10^{-10} M mais présente souvent quelques interférences courantes telles que : le recouvrement des pics de redissolution dans le cas de présence simultanée de métaux ayant des potentiels d'oxydation proches, l'inhibition de la déposition de métaux en cas de présence de substances organiques tensioactives qui s'adsorbent sur la surface de l'électrode de mercure ainsi que la formation de composés intermétalliques (Cu-Zn,...) qui affectent la taille du pic de redissolution et sa position.

I.2.5.3 Voltampérométrie par redissolution cathodique

La voltampérométrie par redissolution cathodique (CSV) est l'image miroir de l'ASV. Elle est utilisée pour la détection d'anions inorganiques sur l'électrode de mercure (HMDE ou MFE). Dans l'étape d'accumulation, l'électrode de mercure est d'abord maintenue à un potentiel suffisamment anodique et oxydant pour le mercure (du mercure élémentaire en mercure +I)

permettant la préconcentration de l'anion détecté sous forme de sel peu soluble de mercure (+I), c'est à dire de l'ion $[Hg-Hg]^{2+}$.

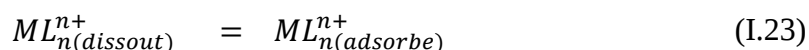
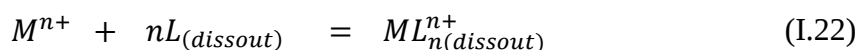
L'étape de détection par redissolution est réalisée par un balayage de potentiel, dans un mode choisi (DPV, SWV), vers le sens négatif où le sel mercurique est réduit en mercure métallique et l'anion redissout. Le courant généré lors de cette réduction est mesuré et utilisé dans la quantification de l'anion en solution. Ces deux étapes de d'accumulation et de détection par redissolution peuvent être décrites par les équations suivantes [52]:



De nombreux exemples représentatifs de détection d'ions par la CSV sur HMDE sont cités dans la littérature [45]: iode, sélénium,... La CSV est aussi utilisée pour la détection d'anions inorganiques tels que [52]: les ions halogénures (iodures, chlorures, bromures), cyanures et sulfures ainsi que de substances organiques telles que les thiols, les thioamides, les pénicillines, ... Elle montre une limite de détection très basse de l'ordre de 10^{-10} M.

I.2.5.4 Voltampérométrie par redissolution après adsorption

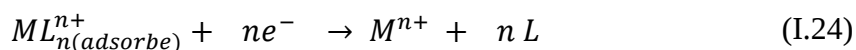
La voltampérométrie par redissolution après adsorption (AdSV) est une méthode de redissolution similaire à la SV sauf que l'étape d'accumulation ou préconcentration du soluté sur la surface de l'électrode de mercure (HMDE, MFE) est obtenue par adsorption. Le cation métallique est adsorbé sous forme complexée avec un agent complexant approprié introduit dans la solution. Le ligand est introduit dans la solution pour permettre la formation du complexe de métal dissout dans solution suivi de l'adsorption physique de ce complexe sur la surface de l'électrode qui peut être décrite par les équations [53]:



Parmi les systèmes ligands/métaux détectés cités dans la littérature, on trouve [47]: catéchol (Cu, Fe, Ge, Ga, Sb, Sn, U, V), cupferron (Sm, Tb, Tl), diméthylglyoxime (Co, Ni, Pd), 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (Al, As, Cd, Ni, Se, Zn), o-cresolphthalexon (Ce, La, Pr), 4-(2-Pyridylazo) resorcinol (Bi, Tl, U), 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diéthylaminophenol (Bi, Cu, Fe, Nb, Tl, V), 8-hydroxyquinoline (Cd, Cu, Mo, Pb, U, In), solochrome violet RS (Al, Ba, Ca, Cs,

Dy, Fe, Ga, Ho, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sr, Tl, V, Y, Yb, Zr), thiocyanate (Cu, Nb, Tc), thymolphthalexon (Ba, Ca, Mg, Sr).

L'étape de détection et quantification est réalisée par la redissolution du complexe formé (redissolution du métal ou du ligand) sous l'effet d'un balayage de potentiel dans un mode choisi (DPV, SWV) et peut être décrite par l'équation [53] :



Le courant de pic de redissolution est directement proportionnel à la concentration du substrat en solution et la sensibilité dépend principalement du choix du ligand utilisé. Elle montre une limite de détection extrêmement basse de l'ordre de 10^{-11} - 10^{-12} M (ng/L) tout à fait comparable à la G-AAS et ICP-MS.

L'AdSV permet le dosage d'un grand nombre d'éléments [45,52] : chrome, fer, nickel, platine, titane, uranium, zinc,..., cadmium, cuivre, étain, aluminium, gallium, thorium, sélénium, germanium,... L'AdSV présente en particulier, des possibilités intéressantes pour la détection des éléments qui ne donnent pas d'amalgames [52]: fer, cobalt, nickel, titane, molybdène, tungstène, antimoine, vanadium, uranium,... Il faut souligner que l'accumulation non-électrolytique (AdSV) sur l'électrode de mercure est aussi utilisée dans la détection de composés organiques électroactifs possédant des propriétés tensioactives qui sont adsorbées directement sur la surface de l'électrode de mercure et déterminées du fait du large domaine de potentiel négatif offert [47]:

Milieu acide : berbérine, bromazépam, caprolactame, dopamine, fenthion, paracétamol,...

Milieu neutre : amethoptérine, fenitrothion, nitrobenzène, probucol,...

Milieu basique : buprenorphine, carnosine, méthyl parathion, morphine, nogalamycine, noscapine.

L'AdSV présente un grand intérêt pour l'analyse des traces dans le domaine pharmaceutique (dans les eaux et liquides biologiques) et le domaine des médicaments (dosage des traces de principes actifs: tranquillisants, antibiotiques, antiulcéreux, vitamines, hormones,...) [52]. Malheureusement ces électrodes de mercure sont actuellement interdites dans la plupart des pays à cause de la toxicité avérée du mercure.

I.2.5.5 Voltampérométrie par redissolution sur les électrodes chimiquement modifiées

La détection des cations métalliques sur les autres électrodes de travail classiques (platine, GC,...) peut être réalisée par accumulation électrolytique (électrodéposition) des cations métalliques détectés sous forme de film mince de leurs métaux respectifs. Néanmoins, elle est généralement caractérisée par une faible sensibilité ainsi que par la présence de pics de

redissolution anodiques difficiles à interpréter qui sont dus principalement à la formation facile de composés intermétalliques sur la surface de l'électrode de travail. Le cas le plus intéressant a été celui de l'électrode d'or utilisée dans la détection de quelques métaux lourds tels que le mercure et l'arsenic. Actuellement, la SV est principalement orientée vers les électrodes chimiquement modifiées (CME) où l'électrode de travail est modifiée en surface ou en volume avec un agent modifiant approprié capable de liaison avec le cation détecté afin d'améliorer sa sensibilité et sélectivité. Elle est principalement réalisée sur des CME à base de carbone

(carbone vitreux, pâte à carbone) ou sur les nouvelles électrodes dites "green" [50]:

- Les GCE modifiées principalement en surface par un modifiant en film qui facilite l'accumulation des cations métalliques telles que les couches minces de métaux (mercure ou or), polymères conducteurs (polyaniline, acétate de cellulose, Nafion), ligands organiques (éthers couronnes et EDTA), argiles et échangeurs d'ions.

- Les CPE modifiées principalement en surface par un film/couche mince de métaux ou modifiées en volume par des substances organiques (couronnes, calixarènes), résines ou échangeurs d'ions et argiles (montmorillonite et vermiculite).

- Les nouvelles électrodes métalliques de faible toxicité dites "green" à base de bismuth et principalement les électrodes à film de bismuth (bismuth film electrode : BiFE) introduite en 2000 et consistant en une couche mince de bismuth électrodéposée sur une surface conductrice (métaux nobles, différentes formes de carbone) ou sur des matériaux polymériques (Nafion). Après le succès des électrodes de bismuth, des électrodes à film d'antimoine (antimony-film electrode : SbFE) ainsi que des électrodes à film d'étain (tin-film electrode : SnFE) ont été introduites et présentées comme des matériaux d'électrode sans mercure "mercury free" pour la détection des métaux en solution à l'état de traces. Comparées à l'électrode de mercure (HMDE, MFE), toutes ces électrodes présentent un désavantage identique qui est la limitation de leur domaine anodique puisque ces métaux de remplacement sont oxydés à des potentiels plus négatifs que le mercure.

Sur les CME, l'accumulation est principalement de nature adsorptive et a lieu par interactions électrostatiques (lorsque le modifiant est un échangeur d'ion ou une argile) ou par complexation (lorsque le modifiant est un ligand complexant). Le modifiant se lie aux cations métalliques dissouts qui seront ainsi accumulés sur l'électrode dans leur état oxydé natif. L'accumulation est suivie par la réduction potentiostatique des cations métalliques accumulés et d'une étape de redissolution par un balayage de potentiel approprié. L'accumulation des cations métalliques peut être aussi électrolytique dans le cas de CME "green" modifiées par des couches minces de bismuth, antimoine et étain et se présente alors sous forme d'alliage de ces éléments.

I.2.6 Les électrodes à pate de carbone (CPE)

I.2.6.1 Définition

Une électrode chimiquement modifiée (CME) est une électrode qui est modifiée dans le but de doter l'électrode de nouvelles propriétés chimiques et électrochimiques grâce à un modifiant chimique sélectionné. Les électrodes peuvent être modifiées principalement par quatre approches : chimie-sorption, liaison covalente, film polymère et mélange composite [54]. Une électrode à pate de carbone (CPE) est une électrode chimiquement modifiée de type composite où le modifiant chimique est mélangé avec le matériau matrice d'une électrode. La CPE classique est une électrode à l'état de pâte à base de carbone, inventée par R. N. Adams en 1958. Elle est obtenue par le mélangeage mécanique de graphite et d'un liant approprié. La première pate à carbone a été un mélange de graphite et de bromoforme utilisée dans l'étude de l'oxydation de l'iode dans H_2SO_4 .

Le graphite est utilisé sous forme de poudre de dimension micrométrique. Il doit être de grande pureté et de faible propriété d'adsorption. D'autres matériaux carbonés sont aussi utilisés dans la formation de la pâte : carbone activé, carbone vitreux, noir d'acétylène, nanoparticules de carbone (nanotubes, nanofibres, fullerène et graphène) [55].

Le liant est une substance qui assure la connexion physique des particules individuelles de graphite pour former une masse uniforme. C'est en général une substance organique liquide, chimiquement inerte, électroinactive, de faible volatilité et de solubilité négligeable dans l'eau dont le plus populaire est le Nujol (utilisé aussi comme solvant en IR). D'autres substances sont aussi utilisées : hydrocarbures (aliphatiques, aromatiques et halogénés), huile silicone ou plus récemment les liquides ioniques ou même des matériaux polymériques (résines époxy, méthacrylate, styrène-acrylonitrile et polyester) [55].

I.2.6.2 Modification

Selon la composition de la CPE, on distingue les CPE non modifiées et modifiées [55]:

- Les CPE non modifiées constituées uniquement d'un mélange binaire (pâte) de graphite en poudre et du liant;
- Les CPE modifiées constituées d'un mélange ternaire (pâte/modifiant) de graphite en poudre, du liant et d'un agent modifiant additionnel dont le rôle est de donner de nouvelles caractéristiques à la CPE (capacités d'accumulation ou préconcentration et propriétés électrocatalytiques) afin d'améliorer la sensibilité et la sélectivité de l'électrode. Le modifiant peut être de nature chimique ou biologique donnant ainsi les CPE chimiquement modifiées (CMCPE) et les CPE biologiquement modifiées respectivement.

La modification chimique des CPE a été relancée suite aux travaux réussis de Ravichandran et Baldwin (1981). Elle est obtenue par le mélange direct d'un agent modifiant de nature chimique avec les composants de la pâte à carbone. Le modifiant peut être dissout dans le liant, mélangé avec les deux composants de la pâte ou avec la pâte déjà préparée. Les modifiants chimiques peuvent être [10, 55]:

- Des espèces inorganiques (bleu de Prusse et ses dérivés, polyoxometallates, argiles et zéolites, oxydes de métaux, matériaux par sol-gel, métaux) ;
- Des composés organiques et organométalliques (ligands organiques, macrocycles ou éthers couronne) ;
- Des catalyseurs organiques (composés de quinone, phénothiazine, phenooxazine, phenazine et ses dérivés) ;
- Des complexes organométalliques (ferrocène et ses dérivés, complexes de phtalocyanines, de porphyrines ainsi que les complexes de bases de Schiff) ;
- Des surfactants (bromure de cetyltriméthylammonium ; CTAB) ainsi que modifiants amphiphiles et lipophiles ;
- Des polymères organiques, macromolécules et résines complexantes (Nafion, Dowex ou Amberlite, polyvinylpyrrolidone, polyéthylène glycol, polyaniline et polypyrrole...)
- Des nanomatériaux...

La modification biologique des CPE a été relancée suite aux travaux de Matuszewski et Trojanowicz (1988) qui ont réalisé une incorporation directe d'une enzyme (glucose oxydase) dans une pâte à carbone utilisée comme biocapteur ampérométrique du glucose. Ces CPE biologiquement modifiées sont aussi désignées de CP-biosensors. Les modifiants biologiques peuvent être [10, 55] : des enzymes (oxydases, déshydrogénases, hydrolases), acides nucléiques, tissus, cellules ainsi que d'autres diverses biomolécules (cytochrome C, hémoglobine, myoglobine, cyclodextrines et chitosane).

I.2.6.3 Applications

Les CPE sont utilisées dans les études électrochimiques de recherche qualitative et de détection de substances cibles en solution par les techniques connues : voltampérométrie, ampérométrie et potentiométrie. La préconcentration d'une espèce cible sur une CPE est produite principalement par le modifiant et peut être réalisée par adsorption (zéolites, argiles, sépiolites, chitine et acides humiques), échange d'ions, formation de sel insoluble ou par complexation. Les travaux de recherche qualitative sur les CPE ont porté principalement sur les mécanismes des réactions d'oxydation et/ou réduction aux électrodes de composés organiques substitués

(électrochimie organique) et ont concerné: les hydrocarbures, amines aromatiques, phénols, quinones, catéchols, naphthols, indoles et acides carboxyliques substitués [55].

Les travaux d'analyses sur les CPE ont porté sur la détection de nombreuses espèces chimiques [9, 10, 14, 55] :

-Détection d'ions et de molécules inorganiques: métaux nobles (Au, Ag), métaux lourds (Cu, Hg, Pb, Cd, Zn, Tl, Sn, In, Bi et Sb), métalloïdes (As, Se), métaux des groupes du fer, du manganèse du chrome et du vanadium, métaux des groupes III et IV, métaux alcalins et alcalino-terreux, cations non métalliques et molécules inorganiques (NH_4^+ , O_2 , N_2H_4 , H_2O_2), anions non métalliques (Cl^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_3^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , NO_3^- ,...);

-Détection de substances organiques polluantes : phénols, quinones, acides carboxyliques, amines aromatiques, nitro-aromatiques, composés halogénés, colorants, surfactants ; hydrocarbures aromatiques polycycliques (amino-PAHs et nitro-PAHs) ;

-Détection de produits pharmaceutiques et médicaments : paracétamol, phénothiazines ;

-Détection de composés biologiques qualifiés d'importants : alcools, aldéhydes, cétones (pyruvate), acides (glycolate, lactate et acides organiques), composés aminés (acides aminés), composés phénoliques, antioxydants, glucides (glucose), enzymes, coenzymes, protéines, hormones, phytohormones, neurotransmetteurs, acides nucléiques, vitamines,...

I.3 L'argile

I.3.1 Définition

L'argile est une roche aluminosilicate sédimentaire, composée principalement de particules de minéraux de dimensions micrométriques ($\leq 2 \mu\text{m}$), anisotropes, possédant une structure en feuillet, qui passe à l'état plastique en présence d'eau et durcit sous l'effet de la chaleur. Ces minéraux argileux sont aussi appelés des phyllosilicates, du grec phyll qui signifie feuille. Ils constituent la partie altérée des roches qui affleurent à la surface de l'écorce terrestre, ils sont riches en aluminium et en silicium et proviennent principalement de la décomposition du feldspath et des minéraux ferromagnésiens contenus dans les roches éruptives provoquée par des processus d'altérations chimique et physique activés par l'eau de pluie et l'action du vent [56]. En plus des minéraux argileux, l'argile contient des minéraux associés non-phyllosilicates. Ce sont des carbonates, des feldspaths, du quartz ainsi que des oxydes et des hydroxydes de fer et d'aluminium qui peuvent modifier certaines propriétés des argiles dont la couleur, la plasticité et le comportement lors du séchage et de la cuisson.

I.3.2 Composition

Les phyllosilicates sont des minéraux de la famille des silicates (aluminosilicates) ayant une structure en forme de feuillets. Chaque feuillet est constitué d'une superposition de couches planes siliceuse (couche T) et alumineuse (couche O) liées entre elles [57]:

-**La couche tétraédrique (T)** est constituée de tétraèdres réguliers (SiO_4^{4-}) (Figure I.12) dont l'atome de silicium occupe le centre et les atomes d'oxygène occupent les sommets. Dans chaque tétraèdre, on distingue deux types d'oxygène : l'oxygène apical et les oxygènes basaux. L'oxygène apical est celui du sommet du tétraèdre et les oxygènes basaux sont ceux de la surface basale triangulaire. Les tétraèdres sont liés les uns aux autres par la mise en commun des trois oxygènes basaux et l'assemblage de six tétraèdres forme une cavité hexagonale dite siloxane. En réalité ces cavités présentent une géométrie ditrigonale à cause des distorsions du réseau cristallin engendrées par l'ajustement des couches O et T.

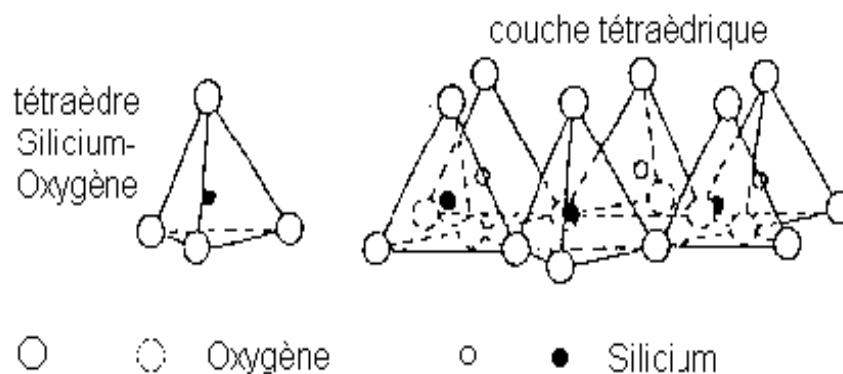


Figure I.12 : Représentation d'un tétraèdre de silicium et d'une couche tétraédrique (T).

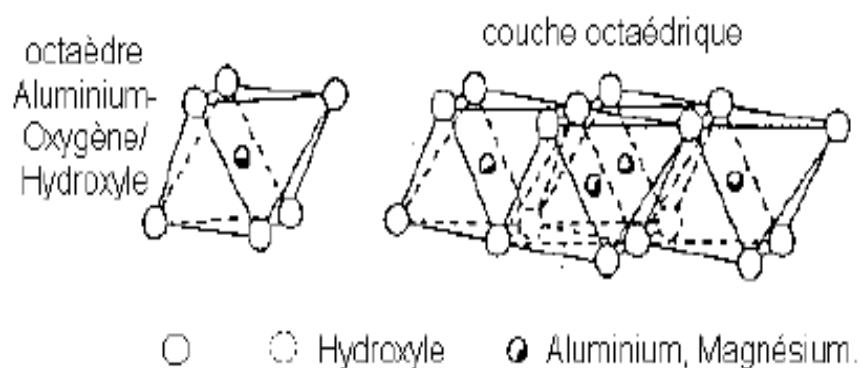


Figure I.13 : Représentation d'un octaèdre d'aluminium et d'une couche octaédrique (O).

- **La couche octaédrique (O)** est constituée d'octaèdres (AlO_6^{3-}) (Figure I.13) dont l'atome d'aluminium occupe le centre et les atomes d'oxygène occupent les sommets. Ces octaèdres sont couchés sur une face triangulaire et liés entre eux par la mise en commun de leurs six sommets.

Dans une couche octaédrique, 3 sites de cavités hexagonales sont disponibles pour un cation. Selon l'occupation de ces sites, on distingue deux types de couches O : dioctaédrique et trioctaédrique.

-**La couche dioctaédrique** : si 2 de ces 3 positions sont occupées par un cation trivalent (la troisième cavité étant vacante).

-**La couche trioctaédrique** : si toutes les 3 positions sont occupées par un cation divalent.

I.3.3 Structure du feuillet

Dans un feuillet, les couches tétraédriques et octaédriques sont liées entre elles via la mise en commun d'atomes d'oxygène. Selon le mode de leur superposition, on peut distinguer les trois principales familles ou types d'argiles : TO, TOT et TOTO.

- **Les argiles de type TO (1:1)** où une couche octaédrique et une couche tétraédrique sont superposées l'une sur l'autre. Dans ce type, l'une des 2 surfaces externes du feuillet consiste en un plan d'atomes d'oxygène basaux de la couche T (siloxanes) alors que l'autre surface est composée de groupes OH de la couche O. Dans le plan intermédiaire, les atomes d'oxygènes qui ne sont pas partagés par les couches T et O sont sous forme de groupes hydroxyles. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite et de la serpentine.

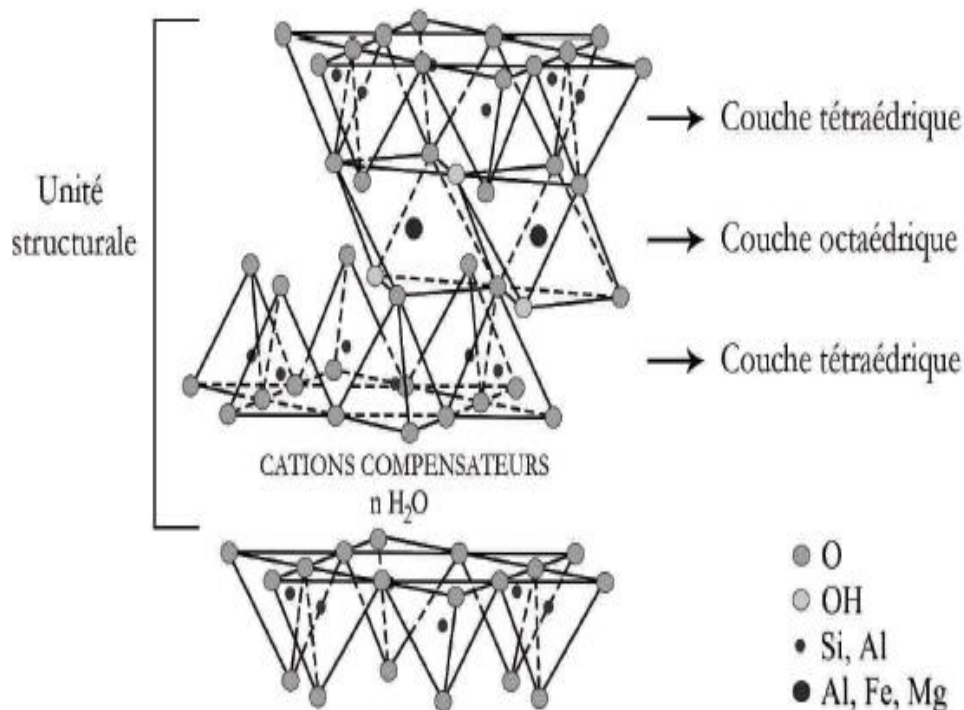


Figure I.14 : Modèle cristallographique d'une smectite TOT (montmorillonite).

- **Les argiles de type TOT (2:1)** où une couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques disposées en opposition. Dans ce type, les 2 surfaces externes du feuillet

sont identiques et formées de 2 plans d'atomes d'oxygènes basaux des 2 couches T. Ce type correspond aux groupes des prophyllites, smectites (Figure I.14), vermiculites et micas.

- **Les argiles de type TOTO (2:1:1)** où trois couches de type TOT sont superposées à une couche octaédrique O. Ce type correspond au groupe des chlorites.

I.3.4 Classification

Les minéraux argileux sont classés principalement à partir des critères du type de feuillet (1 :1, 2 :1 ou 2 :1 :1) et du type de la couche O (di- ou trioctaédrique). Le groupe 2 :1 est subdivisé selon la valeur de la charge interfoliaire (Tableau I.6).

Tableau I.6: Classification des principaux phyllosilicates plans et exemples pour chaque catégorie [58].

Type de feuillet	Espèce et charge interfoliaire	Groupe	Caractère di ou tri-octaédrique	
			Dioctaédrique	Trioctaédrique
1 :1	Sans ou seulement H ₂ O ($x \approx 0$)	Serpentine -kaolin	Kaolinite Dickite	Lizardite Amesite
2 :1	Sans ($x \approx 0$)	Talc -pyrophyllite	Pyrophyllite	Talc
	Cation échangeable hydraté ($x \approx 0,2 - 0,6$)	Smectite	Montmorillonite Beidellite	Saponite Hectorite
	Cation échangeable hydraté ($x \approx 0,2 - 0,9$)	Vermiculite	Vermiculite dioctaédrique	Vermiculite Trioctaédrique
	Cation monovalent non hydraté ($x \approx 0,85 - 1,0$)	Mica	Muscovite	Annite
	Cation monovalent ou divalent non hydraté ($x \approx 0,6 - 0,85$)		Wonesite	Illite
	Cation divalent non hydraté ($x \approx 1,8 - 2,0$)		Margarite	Clintonite
	Feuillet hydroxyde ($x = \text{variable}$)	Chlorite	Donbassite	Nimite

I.3.5 Distances interfoliaire et basale

Les phyllosilicates présentent deux distances caractéristiques que sont les distances inter - foliaire et basale.

La distance interfoliaire est la distance entre 2 feuillets adjacents. Pour le type TO, c'est la distance entre deux couches T et O de deux feuillets voisins. Pour le type TOT, c'est la distance entre deux couches T de deux feuillets voisins.

La distance basale, notée d_{001} , correspond à l'épaisseur d'un feuillet (TO, TOT et TOTO) additionnée de la distance interfoliaire souvent appelée unité structurale. Elle est une dimension caractéristique de l'empilement des feuillets et varie selon le type d'argile:

Pour le type TO, la distance basale est d'environ 7 Å.

Pour le type TOT, la distance basale est comprise entre 10 et 18 Å.

Pour le type TOTO, la distance basale est d'environ 14 Å.

I.3.6 Structure multi-échelle des phyllosilicates

Les phyllosilicates présentent une structure qui s'étend sur plusieurs échelles: couche, feuillet, cristal, particule et agrégats.

-**La couche** est l'agencement plan de tétraèdres SiO_4^{4-} ou d'octaèdres AlO_6^{3-} .

-**Le feuillet** est la superposition de couches de tétraèdres et d'octaèdres. Le feuillet est l'unité structurale de base définissant la nature minéralogique et le type d'argile. Il montre une anisotropie très importante. Il est assimilable à une plaquette de dimensions latérales de l'ordre du micron et d'épaisseur de l'ordre d'un nanomètre.

-**Le cristal** est une superposition de quelques feuillets empilés parallèlement à leur plan de base et maintenus par les forces électrostatiques attractives. Le cristal présente une épaisseur de quelques nanomètres et caractérisé par sa distance basale notée d_{001} .

-**La particule** est l'empilement epitaxiale de plusieurs cristaux sur leur face 001.

-**L'agrégat** est le groupement aléatoire de cristaux ou de particules. Ce groupement est de taille micronique et principalement produit par des faibles liaisons créées par des oxydes de fer ou de la matière organique [59].

I.3.7 Types d'espaces ou de pores

Selon l'organisation de la phase solide dans des argiles, on distingue trois types d'espaces : interfoliaire, interparticulaire et interagrégat [60].

-**L'espace interfoliaire** sépare deux feuillets adjacents dans un empilement. Dans les smectites, il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations. Son épaisseur moyenne est de quelques nm.

-**L'espace ou pore interparticulaire** sépare les particules argileuses. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm.

-L'**espace ou pore interagrégat** correspond à l'espace entre les agrégats argileux, de dimension micrométrique (Figure I.15).

La forme et la distribution des espaces poreux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et des contraintes auxquelles elle est soumise. L'espace poral interparticulaire et interagrégats sont susceptibles de diminuer fortement sous compactage.

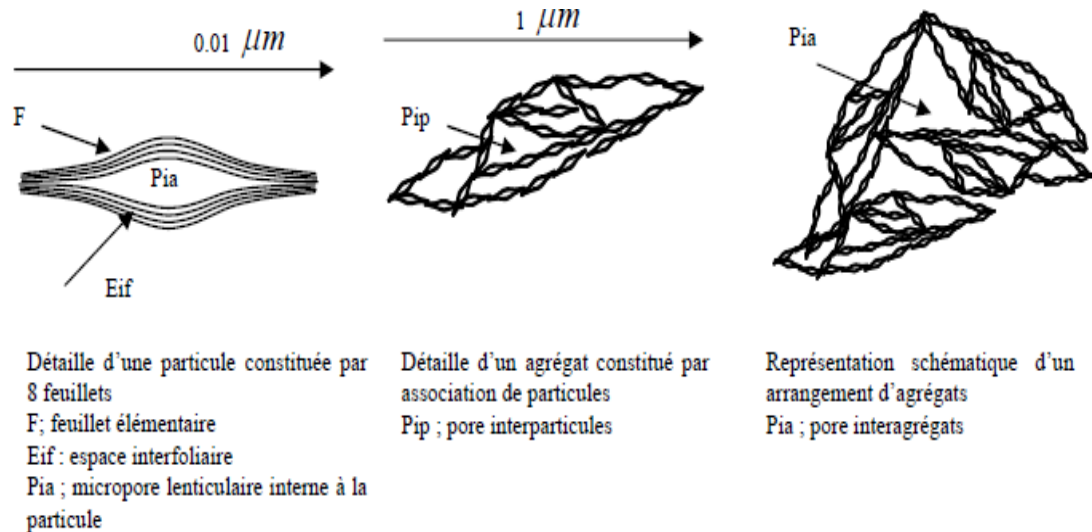


Figure I.15 : Les différents types d'espaces poreux [60].

I.3.8 Types de surfaces

Les phyllosilicates présentent plusieurs types surfaces: siloxane, hydroxyle, basale, latérale, interne, externe et totale [61, 62] :

-**La surface siloxane** formée par les atomes d'oxygène basaux des tétraèdres de la couche T (liaisons Si-O-Si). Elle est formée des cavités ditrigonales.

-**La surface hydroxyle** formée par les groupes hydroxyles des octaèdres de la couche O (liaisons O-Al-OH).

-**La surface basale** correspond à la surface de plus grande dimension. Dans les phyllosilicates TOT, elle comporte un seul type : surface siloxane. Dans les phyllosilicates TO, elle comporte les deux types de surface: siloxane et hydroxyle.

-**La surface latérale** correspond à la surface de plus faible dimension. Dans les phyllosilicates TO et TOT, elle est composée par les atomes oxygène terminaux de la couche T et les groupes hydroxyles terminaux de la couche O. L'importance de la surface latérale dépend du type d'argile et précisément du rapport dimension latérale/basale. Dans les smectites caractérisées par des dimensions basales élevées et une hauteur relativement négligeable, sa contribution est relativement faible alors que dans les kaolinites caractérisées par des agrégats de hauteur plus élevée, sa contribution peut être relativement importante.

- **La surface interne** correspond à la surface interfoliaire.
- **La surface externe** correspond à la somme des surfaces basale et latérale.
- **La surface totale** correspond à la somme des surfaces interne et externe.

I.3.9 Charge et densité de charge

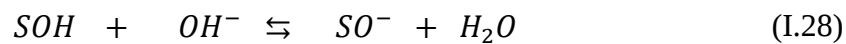
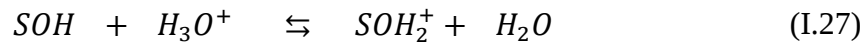
Les phyllosilicates TOT présentent à leurs surfaces deux types de charge : une charge permanente structurelle et une charge variable dependante du pH.

-**La charge permanente** est une propriété spécifique de l'argile au moment de sa formation et qui ne peut être altérée par son environnement ultérieur. En général c'est une charge négative qui résulte du processus de substitution isomorphique des ions Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche T ou d'ions Al^{3+} par Mg^{2+} (ou encore Mg^{2+} par Li^{+}) dans la couche O. Cette substitution crée un déficit de charge positive et donc un excès de charge négative. La charge créée engendre une réactivité qui dépend de l'étendue et la position de la substitution isomorphique dans le feuillet. Si la substitution a lieu dans la couche O (montmorillonite), la charge négative créée est distribuée sur 18 atomes d'oxygènes basaux des deux surfaces, soit sur 9 atomes d'oxygènes basaux sur chaque couche T. Si la substitution a lieu dans la couche T (saponite et beidellite), la charge négative créée est localisée sur 3 atomes d'oxygènes basaux d'un seul côté de surface. Le site de charge négative est situé dans les cavités ditrigonales de la surface basale. La plus grande densité de charge associée aux phyllosilicates ayant une substitution T va permettre une réactivité de surface plus forte que ceux présentant une substitution O [56].

La neutralité électrique de la structure cristalline TOT est réalisée par l'adsorption de cations alcalins ou alcalino-terreux de compensation (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} et K^{+}) du milieu environnant qui sont intercalés dans l'espace interfoliaire ou abrités dans les cavités ditrigonales des deux couches T opposées. Dans les phyllosilicates TOT de charge faible (smectites), les cations de compensation forment des sites hydrophyls provoquant l'expansion de la couche interfoliaire et donc du cristal. La distance basale d_{001} peut alors varier de 10 à 18 Å. Les phyllosilicates TOT de charge négligeable (talc,rophyllite) ne présentent aucune ou uniquement une très faible substitution isomorphique et une surface siloxane neutre sans adsorption de cations dans l'espace interfoliaire. La distance basale reste approximativement constante avec un d_{001} égale à 9,0 Å. Dans les phyllosilicates TOT possédant une charge négative élevée (chlorites), les cations interfoliaires sont fortement attirés aux deux couches T opposées empêchant ainsi toute possibilité d'expansion de la couche interfoliaire par adsorption de molécules polaires (eau, ...). La distance basale reste aussi presque constante avec un d_{001} égale à 14 Å. Il faut noter que la charge permanente peut être aussi positive suite à la substitution

isomorphique d'ions Mg^{2+} par Fe^{3+} dans la couche O créant un excès de charge positive qui est alors équilibrée par des anions adsorbés du milieu environnant. Les surfaces qui présentent une charge permanente sont dites surfaces à charge permanente ou constante [56].

-La charge dépendante du pH résulte de l'interaction de la surface de l'argile et de son environnement et aussi appelée charge protonique car elle résulte de la protonation et de la déprotonation des groupes hydroxyles de surface ou/et terminaux (ΞSOH ou ΞS représente un métal lié à la structure cristalline). Elle peut être positive, négative ou neutre selon le pH du milieu environnant. En milieu acide, l'excès de protons engendre une charge positive dont la densité diminue quand le pH croît. En milieu basique, les groupements hydroxyles captent les protons H^+ des sites de bordure pour former des molécules H_2O . La charge est créée lors de la dissociation des groupes silanol ($SiOH$) et aluminol ($AlOH$) selon les réactions :

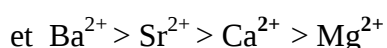
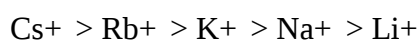


Où S pouvant être : Si^{4+} , Al^{3+} ou Mg^{2+} . La neutralité de ce type de charge pH dépendante est possible par l'adsorption d'ions du milieu environnant.

Dans les phyllosilicates, la contribution de la charge variable à la charge totale dépend du type d'argile et principalement du rapport surface latérale/surface basale. Dans le cas des smectites, la surface latérale est faible devant la surface basale, la charge pH dépendante ne représente que 10 à 20% de la charge totale. Dans la kaolinite, où les particules forment des agrégats plus larges, la surface latérale peut alors devenir plus grande devant la surface basale. Dans ce dernier cas la charge permanente est relativement faible et la charge totale est attribuée à la charge pH dépendante. Les surfaces qui présentent une charge pH dépendante sont dites surfaces à charge variable. La charge est exprimée en Coulomb et la densité de charge, notée (σ) est définie comme la charge par unité de surface et exprimée en (C/m^2) [61, 62].

I.3.10 Capacité d'échange cationique

Les cations interfoliaires dans les smectites compensent la charge négative permanente et sont échangeables avec d'autres cations présents dans le milieu extérieur. Lors de l'échange cationique, l'argile montre une préférence pour les gros cations sur les petits cations inorganiques. Pour les smectites, cette préférence suit l'ordre suivant [61]:



Cette propriété d'échange peut être quantifiée grâce à la grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC). La CEC d'une smectite est définie comme la quantité de cations pouvant être échangés avec le milieu extérieur (solution) à un pH déterminé. Elle est traditionnellement exprimée en millieq (meq/100 g d'argile séchée). L'unité recommandée par l'IUPAC est le cmol(+)/kg d'argile ou $1 \text{ cmol}(+)/\text{kg} = 1 \text{ meq}/100 \text{ g}$. La CEC est généralement réalisée à pH = 7 car sa valeur varie avec le pH puisque les H^+ peuvent entrer en compétition avec les autres cations pour se fixer sur les sites d'échange. La CEC d'une argile est liée à la charge du feuillet (Tableau I.7). Elle lui est équivalente quand tous les cations de compensation sont échangeables.

Tableau I.7: Valeurs de la CEC des principaux types de phyllosilicates [61].

Minéraux	CEC (cmol/kg)
Kaolinite	3-15
Illite	10-40
Vermiculite	130-210
Montmorillonite	70-120
Chlorite	10-40

La méthode de détermination de la CEC consiste au déplacement des cations interfoliaires par un cation indice dissout en solution à une concentration connue suivit de la détermination de la concentration des cations ainsi adsorbés par les techniques telles que la SAA, la spectrophotométrie ou par titrage. Le choix d'une technique dépend de la nature du cation de compensation, de la disponibilité de l'échantillon et du type d'argile. Pour la montmorillonite : la saturation par Na^+ ou Ca^{2+} est très utilisée et permet de réaliser un échange total. D'autres ions indices sont aussi très utilisés tels NH_4^+ , la cobaltihexamine et les complexes d'éthylène diamine de Cu^{2+} . L'échange entre les cations interfoliaires et les cations en solution environnante est réversible, diffusionnel, stoechiométrique et sélectif. Il faut aussi noter que le cation interfoliaire de compensation peut être déplacé par des molécules organiques cationiques : les amines, les pyridines et bleu de méthylène. Les molécules organiques polaires quand à elles peuvent déplacer les molécules d'eau adsorbée sur les surfaces externes et internes de l'argile [61]. Il faut noter que selon le type de charge de l'argile, on peut distinguer trois types de CEC:

CEC_p : CEC attribuée aux charges permanentes.

CEC_v : CEC attribuée aux charges variables.

CEC_t : CEC totale produite par les charges permanentes et les charges variables.

I.3.11 Hydratation et expansion des smectites

Les smectites sont capables de retenir jusqu'à la moitié de leur mass en eau. Cette forte capacité d'adsorption d'eau dépend de plusieurs paramètres : du taux d'humidité, de la charge interfoliaire et de la nature du cation interfoliaire échangeable qui sert de site hydrophylle. Selon le taux d'humidité qui règne dans le milieu environnant, l'eau occupe progressivement l'espace poral disponible et on peut distinguer trois niveaux d'hydratation ou trois types d'eau : **L'eau intraparticulaire** ou l'eau interne aux particules argileuses c-a-d l'eau interfoliaire plus l'eau contenue dans la microporosité à l'état condensée.

L'eau interparticulaire : l'eau comprise entre les particules argileuses.

L'eau interagrégats : l'eau comprise entre les agrégats, c-a-d l'eau contenue dans les pores micrométriques. Elle circule librement (eau libre).

L'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire est organisée en couches dont le nombre peut varier de 0 à 4 inversement avec la charge de l'argile :

-Une argile ayant une charge faible, comprise entre 0,3 et 0,6, absorbe 2 à 3 couches (montmorillonite, saponite, beidellite, ...).

-Une argile ayant une charge moyenne, comprise entre 0,6 et 0,8, absorbe une seule couche (vermiculite).

-Une argile ayant une charge élevée, absorbe 1 à 2 couches (saponite à forte charge).

A un taux d'humidité et une charge déterminés, le nombre de couches d'eau absorbées dépend de la nature du cation interfoliaire. L'état d'hydratation maximale d'une smectite dépend de la nature du cation qui sature l'espace interfoliaire [56, 59, 61]:

Il est infini pour Na^+ et Li^+ ;

Il correspond à 3 couches d'eau pour Ca^{2+} , Mg^{2+} et Ba^{2+} ;

Il correspond à 2 couches d'eau pour K^+ dans la montmorillonite et une couche dans les autres smectites ;

L'adsorption d'eau dans les espaces micellaires des smectites entraîne une augmentation du volume de l'argile qualifiée alors de gonflable et une augmentation de la valeur de l'espace basal d_{001} . L'expansion totale est égale à la somme des expansions individuelles de chaque couche absorbée. Pour une montmorillonite saturée par Na^+ ou Ca^{2+} (MMT-Na et MMT-Ca), la distance basale d_{001} varie de 9,6 Å (0 couche d'eau) à 12,5 Å (1 couche d'eau), 15,5 Å (2 couches d'eau) et 18,8 Å (3 couches d'eau) à raison de 2,5Å par couche d'eau [56, 59, 61].

L'adsorption de l'eau commence par la solvation initiale du cation interfoliaire échangeable et la formation des enveloppes d'hydratation suit de l'occupation du reste de l'espace interfoliaire. Ces cations sont fortement hydratés et ne forment pas de liaisons

chimiques avec la surface adsorbante mais à travers des interactions électrostatiques décrites par la loi de Coulomb. Dans l'espace interfoliaire, le cation est hydraté à l'état de complexe de deux types [62]:

- Le cation est directement lié à la surface de l'argile sur un côté et à un certain nombre de molécules d'eau de l'autre côté. C'est la structure de complexe à sphère d'hydratation interne.
- Le cation est complètement entouré de molécules d'eau. C'est la structure de complexe à sphère d'hydratation externe.

De même que l'eau d'hydratation provoque l'expansion des smectites, d'autres molécules polaires ont pu être intercalés dans l'espace interfoliaire. Il s'agit entre autre des alcools (méthanol, propanol,...). Dans, les phyllosilicates neutres (kaolinite (TO), pyrophyllite (TOT), talc...) ne présentent pas d'expansion, le d_{001} reste constant à 7,0 Å et 9,2 Å respectivement. Dans les phyllosilicates ayant une charge interfoliaire élevée (micas, chlorite), la capacité d'adsorption est due uniquement aux surfaces externes et non à leur espace interfoliaire, leur distance basale d_{001} ne varie pas aussi et reste 10,0 et 14,0 Å respectivement [61, 62]. Il est intéressant de noter que dans les smectites qui présentent des charges négatives faibles (0,6 à 0,3), les molécules d'eau de la sphère d'hydratation liées aux cations interfoliaires montrent des propriétés physiques et chimiques différentes de celle de l'eau en volume. Elles sont fortement polarisées par les cations interfoliaires, faiblement liées aux couches O et s'organisent dans une structure aux propriétés thermodynamiques proches de celle de l'eau solide (glace) [59, 61].

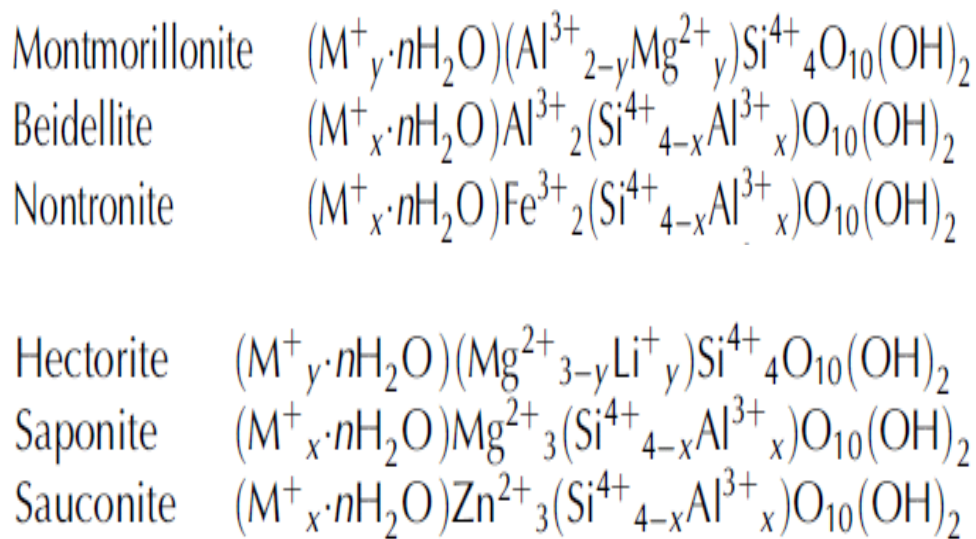
I.3.12 Les smectites

Les smectites sont constituées de 2 couches planes de silice tétraédrique qui enveloppent une couche d'aluminium octaédrique et sont désignées par TOT ou 2 : 1. L'espace interfoliaire est occupé de molécules d'eau et de cations. Les smectites ont pour formule théorique, sans tenir compte des cations interfoliaires, $(OH)_4Si_8Al_4O_{20}.nH_2O$ où n est le nombre de couches d'eau dans l'espace interfoliaire. La composition théorique, sous formes d'oxydes est alors SiO_2 66,7% ; Al_2O_3 28,3% et H_2O 5% avec un rapport idéal SiO_2/Al_2O_3 compris entre 2,2 et 2,8. La formule théorique ci-dessus donne aux smectites une charge neutre, en réalité les smectites possèdent une charge structurelle négative engendrée par la substitution isomorphique de Si^{4+} dans la couche T et de Al^{3+} dans la couche O. La substitution des ions Si^{4+} et Al^{3+} crée les divers smectites connues : lorsque l'ion de substitution dans la couche O est trivalent, la smectite est dite dioctaédrique et lorsque l'ion de substitution est divalent, la smectite est trioctaédrique (Tableau I.8).

Tableau I.8: Principaux smectites et cations des couches O et T.

Couches	Smectites dioctaédriques			Smectites trioctaédriques		
	MMT	Beidellite	Nontronite	Hectorite	Saponite	Sauconite
T	Si	Si et Al	Si et Al	Si	Si et Al	Si et Al
O	Al et Mg	Al	Fe	Mg et Li	Mg	Zn

Parmi les smectites dioctaédriques, on trouve la montmorillonite (MMT), la beidellite, la nontronite et parmi les smectites trioctaédriques, on trouve la hectorite, la saponite, la sauconite. Les principales smectites dioctaédriques et trioctaédriques ont pour formules générales [61]:



La charge négative faible des smectites est compensée par des cations adsorbés du milieu extérieur dans l'espace interfoliaire tels que Na^+ , Ca^{2+} ,... Selon la nature du cation adsorbé majoritaire, il existe à l'état naturel deux types principaux de montmorillonites : sodique (MMT-Na) et calcique (MMT-Ca). Les cations de compensation peuvent être déplacés par d'autres cations et sont qualifiés d'échangeables. Les molécules d'eau enveloppent les cations qui constituent des sites hydrophylliques. Elles sont disposées en couches dont le nombre dépend du taux d'humidité et du cation échangeable. En général, la MMT-Na présente une couche d'eau dans l'espace interfoliaire et montre une distance basale d_{001} d'environ 12,2 Å. La MMT-Ca présente deux couches d'eau dans l'espace interfoliaire et montre une distance basale d_{001} d'environ 14,2 Å.

I.3.13 Adsorption des métaux lourds

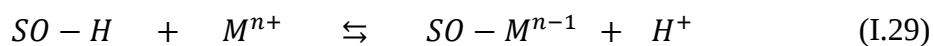
L'adsorption est le phénomène d'adhérence des molécules d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide dissout (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant). Elle peut être de nature physique ou chimique :

-L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire de l'absorbat et correspond à un processus de fixation réversible. Elle se fait grâce aux forces de Van der Waals et aux forces d'interactions électrostatiques.

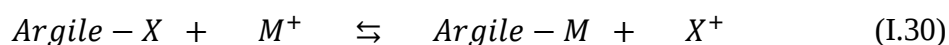
-L'adsorption chimique se produit avec formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant et correspond à un processus de fixation souvent irréversible et permanente.

L'argile présente une large diversité d'adsorption d'espèces inorganiques, organiques et biologiques tels que les ions métalliques, alkylammoniums, pesticides (paraquat, diquat), acides aminés, peptides...L'argile présente en particulier une grande affinité pour les ions de métaux lourds supérieure à celle pour les cations alcalins et alcalinoterreux. L'adsorption des cations de métaux lourds par l'argile est un processus complexe et multiple. Elle dépend principalement de la nature de l'argile, de la nature du cation et du pH de la solution externe incluant: complexation de surface, échange ionique, précipitation de surface et incorporation [61, 63] :

La complexation de surface constitue une adsorption spécifique qui a lieu principalement sur les sites latéraux. Elle comprend la formation de liaisons directes entre les cations métalliques et les groupes OH terminaux de surface et/ou les atomes d'oxygène dont la force est intermédiaire entre les liaisons ioniques et covalentes:



L'échange d'ions est une substitution où l'ion métallique (M^+) dissout dans la solution externe remplace un cation dans l'espace interfoliaire (X^+) et dépend de la charge et de la taille relative des éléments métalliques échangés:



La précipitation a lieu si le produit de solubilité caractéristique de la nouvelle phase solide contenant le cation métallique est atteint et demande que le cation soit présent à des teneurs assez élevées.

L'incorporation de l'élément métallique dans un autre minéral majeur ou solide déjà existant dans l'argile.

L'adsorption des ions métalliques a lieu sur les différents sites de l'argile et peut dépendre de chaque ion selon le pH de la solution, la force ionique et les ions présents dans la

solution. Ainsi, Le cadmium est souvent adsorbé comme cation non complexé sur les sites interfoliaires sur un large domaine de concentrations. D'un autre côté l'adsorption du cuivre est affectée par le pH et par la présence d'ions Cl^- où le complexe CuCl^- peut se former. Les phases d'hydroxyde d'ions métalliques peuvent précipiter spécialement quand le pH est alcalin ou les concentrations des cations métalliques sont plus ou moins élevées. Le pH ambiant possède aussi une grande influence sur l'adsorption car il affecte la nature du cation. En général, les pH élevés favorisent l'adsorption à travers la formation d'hydroxycations comme c'est le cas pour le plomb alors qu'une élévation du pH tend à diminuer la capacité d'adsorption dans le cas du mercure.

Pour les bentonites, la préférence d'adsorption pour les cations métalliques par échange cationique suit l'ordre suivant : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

L'affinité relative des argiles peut aussi varier selon la concentration du cation. Par exemple l'illite présente une capacité supérieure à celle de la MMT pour le Cu^{2+} à concentrations élevées alors que cet ordre est inversé à faible concentrations. La propriété de l'argile à retenir les cations métalliques peut être augmentée par des modifications appropriées par polyamine, chlorobenzène, hydroxycations et par pontage [61].

L'adsorption des métaux sur la montmorillonite est quantifiée par des modèles empiriques et mécanistiques [63]:

Les modèles empiriques permettent de quantifier l'adsorption à travers des isothermes d'adsorption expérimentales décrivant la relation entre les concentrations en éléments en phase solide (argile) en fonction de celles en phase liquide. Les principales isothermes sont celles du modèle de Langmuir (1918) et du modèle de Freundlich (1906).

Les modèles mécanistiques sont des modèles thermodynamiques ou qui font appel à des notions supplémentaires d'interactions électrostatiques. Les principaux sont le modèle d'échange d'ions développé par Bolt (1982) et le modèle de complexation de surface développé par Schindler et al. (1976) puis Dzombak et Morel (1990).

I.4 Conclusion

Dans ce chapitre I, nous avons présenté une étude bibliographique concernant les trois éléments de ce travail de thèse (métaux lourds, méthode de détection proposée et matériau d'électrode choisi) répartie sur trois parties complémentaires :

-La première partie concerne les espèces détectées principalement le cadmium et le plomb : généralités, utilisations, modes de contamination et toxicités ainsi que la production mondiale et nationale des métaux lourds, leur élimination et leur détermination,...

-La deuxième partie concerne la méthode utilisée qu'est la voltampérométrie et ses différentes techniques : voltampérométrie à balayage cyclique, voltampérométrie par impulsion (à impulsion normale, à impulsion différentielle et à onde carrée) ainsi que la voltampérométrie par redissolution utilisée pour la détection de métaux lourds à l'état de traces et ses variantes (anodique, cathodique et adsorptive). Cette deuxième partie est terminée par un paragraphe sur les électrodes à pâte de carbone : importance, modification et applications.

-La troisième partie concerne le modifiant de l'électrode à pâte de carbone développée qu'est l'argile. Elle comporte la description de leur composition, structure, classification, hydratation ainsi que l'adsorption des métaux lourds ou ETM.

Chapitre II

Matériels et méthodes expérimentales

II.1. Matériaux et réactifs

L'argile brute utilisée dans ce travail est une bentonite algérienne appelée **Maghnite** [16] de la région de Maghnia à l'ouest de l'Algérie et a été fournie par BENTAL. Elle présente une capacité d'échange cationique (CEC) de 90 méq/100 g d'argile sèche [64]. Le graphite (KS6) a été fourni par Timrex. Le Nujol (huile minérale) et HCl ont été fournis par Sigma-Aldrich, HClO₄ et Cd(NO₃)₂.4H₂O ont été fournis par Prolabo, Pb(NO₃)₂ et NaClO₄.H₂O par Merck, le dichlorométhane par Applichem et NaCl par Biochem. Les solutions étalons des espèces cibles ont été préparées quotidiennement par dilution successive de solutions mères 1 millimolaire dans l'eau ultrapure 18,2 MOhm.cm (25 °C). Tous les réactifs sont de qualité analytique et ont été utilisés tels que reçus.

II.2. Purification de la Maghnite

La Maghnite brute a été broyée et tamisée à travers un tamis de 100 micromètres et convertie en sa forme sodique [65] à des dimensions micrométriques en utilisant un protocole rapide en 2 étapes [66, 67]:

i. 5 g de Maghnite brute tamisée ont été agités en continu dans un bécher contenant 200 ml de NaCl à 1 mol/l pendant 8 heures. La suspension d'argile a été centrifugée à 4000 tr / min pendant 20 minutes et le surnageant étant rejeté. Ce processus a été répété pour assurer la conversion maximale de la Maghnite en sa forme homoionique sodique (Maghnite-Na). L'équilibre s'opère entre le cation échangeable initial (X⁺) de la Maghnite et le cation Na⁺ de la solution selon une réaction d'échange cationique qui peut être décrite par l'équation:



La Maghnite sodique obtenue (Maghnite-Na) a ensuite été lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, jusqu'à ce qu'un test de chlorure avec AgNO₃ soit négatif puis récupérée par centrifugation.

ii. La Maghnite homoionique (Maghnite-Na) obtenue a été dispersée dans un bécher contenant 200 ml d'eau distillée puis la suspension a été laissée se déposer dans un tube de sédimentation (50 cm de longueur). Après 5 heures, le liquide à mi-hauteur du tube contenant la fraction micrométrique de la Maghnite, riche en montmorillonite, a été siphonnée puis récupérée par centrifugation. Ce processus de séparation a été répété trois fois jusqu'à ce qu'un liquide clair soit obtenu au sommet du tube puis la fraction argileuse totale récupérée a été séchée à l'étuve à 40 °C, broyée et conservée.

II.3. Spectrométrie de fluorescence X

II.3.1 Principe

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse chimique qualitative et quantitative. Elle est basée sur l'interaction de la matière avec un rayonnement X de haute énergie et caractérisée par la réémission de rayons X de faible énergie. L'analyse par fluorescence X est réalisée à l'aide d'un spectromètre de fluorescence où on expose l'échantillon à un rayonnement X de haute énergie et on recueille les résultats sous forme d'un spectre de raies (pics) qui donne l'intensité des RX émis par l'échantillon en fonction de la fréquence (ou énergie) de réémission et permet de préciser les fréquences (énergies) auxquelles le matériau émet ainsi que les intensités de réémissions correspondantes.

La fluorescence X permet de qualifier les éléments chimiques présents et de quantifier leurs concentrations massiques (souvent exprimés sous forme d'oxydes pour les argiles). L'énergie de pic observé est caractéristique de l'élément chimique détecté et la surface de pic est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon. Elle permet de caractériser des échantillons solides, liquides ou poudreux très variés : minéraux, métaux, verres et polymères allant du ppm à 100 %, cependant elle ne peut pas mesurer les éléments légers. L'échantillon soumis à l'excitation d'une source primaire de rayons X émet un rayonnement secondaire X de fluorescence qui peut conduire à deux spectres déterminés selon deux techniques principales (Figure II.1): analyse dispersive en longueur d'onde (WD-XRF ou WDS) et analyse dispersive en énergie (ED-XRF ou EDS) [68, 69].

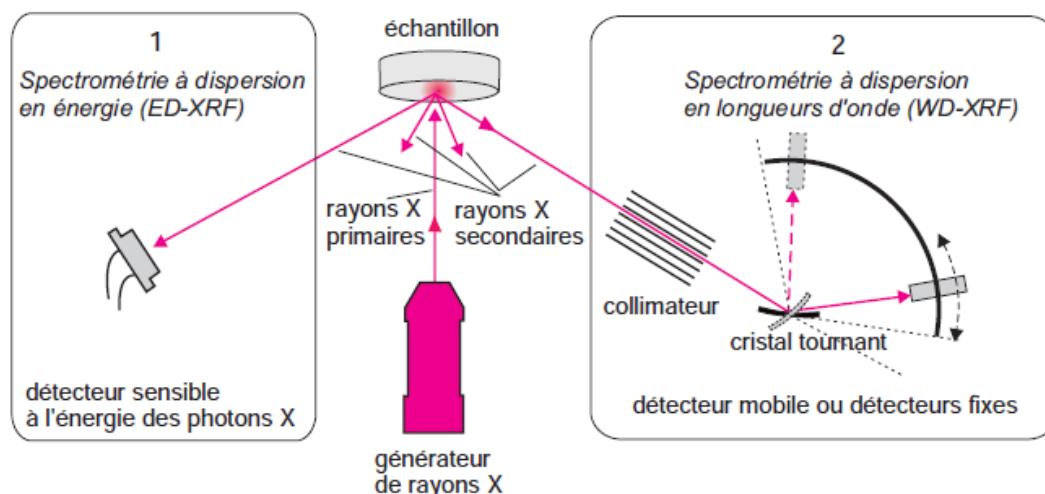


Figure II.1. Schéma de principe de spectromètres de fluorescence X (1-EDS et 2-WDS) [68].

Dans la spectrométrie dispersive en énergie (EDS), les photons X de toutes les longueurs d'ondes du spectre fluorescent parviennent jusqu'au détecteur de photons. Dans la spectrométrie

dispersive en longueur d'onde (WDS), on sélectionne les photons X d'une seule longueur d'onde par un système de diffraction de Bragg sur un monocristal, en aval duquel on dispose un détecteur de photons.

II.3.2 Conditions expérimentales et appareillage

Les spectres de fluorescence X ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X dispersif en longueur d'onde automatique PW 2400 (Philips), à l'Instituto Universitario de Materiales de Alicante (iuma), Espagne. 100 mg d'échantillon ont été utilisés afin de fournir des résultats représentatifs.

II.4 Diffraction de rayons X

II.4.1 Principe

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse des matériaux cristallins. Elle est basée sur l'interaction de la matière avec un rayonnement X : lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X tombe sur un matériau cristallin, une partie est diffusée par les atomes du cristal sous forme d'un rayons X de même longueur d'onde λ mais dans des directions différentes. Lorsque les rayons X diffusés sont en phase, ils subissent une interférence dite positive et forment un faisceau diffracté décrit par la loi de Bragg (1923) qui donne la condition essentielle de la diffraction selon laquelle les rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'ajoutent si la différence de leurs chemins parcourus dans le cristal est un multiple entier de leur longueur d'onde (Figure II.2):

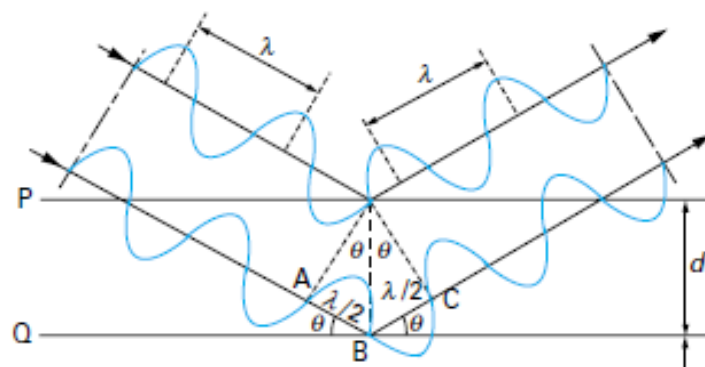


Figure II.2 : Géométrie expliquant la loi de Bragg [70].

La loi de Bragg est donnée par la relation :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.2})$$

Avec

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X diffracté,

θ : angle de réflexion des rayons X,

n : nombre entier qui désigne l'ordre de réflexion,

d : distance interréticulaire caractéristique séparant deux plans de même famille (h, k, l).

L'analyse par DRX est réalisée à l'aide d'un diffractomètre où on expose l'échantillon à un faisceau monochromatique de RX sous plusieurs angles d'incidence et on recueille les résultats sous forme d'un diffractogramme qui donne l'intensité des RX réfléchis par l'échantillon en fonction de l'angle de réflexion et permet de préciser les angles auxquels le matériau réfléchit ainsi que les intensités de diffraction correspondantes. L'intensité de pic dépend du type de plan qui a diffracté les rayons X ainsi que de l'arrangement des atomes dans le cristal. L'aire de pic dépend de la structure du cristal. La diffraction n'a lieu que pour des angles d'incidence (θ) bien déterminés en relation avec les distances interréticulaires (d) entre les plans produisant la diffraction et les dimensions de la maille élémentaire du matériau.

Les applications qualitatives de la DRX concernent principalement:

- La mise en évidence du caractère cristallin ou amorphe d'un échantillon.
- L'identification des phases présentes par comparaison du diffractogramme de l'échantillon à ceux des matériaux répertoriés dans des bases de données de référence ICDD- JCPDS. Si l'identification est positive, elle permet aussi de déterminer la composition chimique de la substance étudiée.
- L'indexation du diffractogramme qui consiste à déterminer les indices de Miller (h, k, l) des plans de diffraction.

Les applications quantitatives de la DRX concernent principalement la détermination de la distance interréticulaire (d) grâce à la loi de Bragg, des paramètres cristallins de la maille (a, b, c), du taux de cristallinité d'un matériau et de la largeur des cristaux.

II.4.2 Conditions expérimentales et appareillage

Les diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Ruker D8-Advance à l'Institut Universitario de Materiales de Alicante (iuma), Espagne en utilisant un rayonnement Cu K_{alpha} ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) et des valeurs 2θ de 3 à 80 degrés à un pas égale à 0,05. La loi de Bragg $n\lambda = 2 d \sin\theta$ a été utilisée pour calculer l'espacement basal d_{001} de la Maghnite.

II.5 Thermogravimétrie et ATD

II.5.1 Principe

Les méthodes thermiques d'analyse sont l'ensemble des techniques qui étudient les propriétés physiques de la matière en fonction de la température. Elles regroupent plusieurs techniques : l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC),... L'analyse par TG est réalisée à l'aide d'une thermobalance ou on soumet l'échantillon à une variation de température et on recueille les résultats sous forme d'un thermogramme qui décrit la variation de masse subit par l'échantillon en fonction de la température. Un thermogramme se présente sous forme de plateaux et de marches plus ou moins réguliers où un plateau correspond à un processus sans variation de masse et une marche correspond à un processus avec variation de masse et permet de préciser les températures auxquelles le matériau subit une transformation thermique ainsi que les variations de masse correspondantes. Les applications qualitatives de l'ATG concernent principalement la détermination du domaine de stabilité du matériau, la nature de la réaction thermique subit (décomposition, oxydation,...) et le nombre d'étapes associées à la transformation thermique. Les applications quantitatives de l'ATG concernent principalement la détermination du taux de variation de masse et des paramètres cinétiques des processus thermiques.

La thermogravimétrie différentielle (DTG) est la représentation graphique de la dérivée de la courbe de TG obtenue. Elle traduit la vitesse de variation de masse de l'échantillon en fonction de la température et se présente sous forme de pics dont les maximums précisent les coordonnées des points où la variation de masse est maximale. Elle permet aussi de séparer les différentes transformations observées sur un thermogramme TG dans le cas où un recouvrement existe. L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à mesurer, sous atmosphère contrôlée, la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et un matériau chimiquement inerte ne présentant aucune transformation physico-chimique dans le domaine de température étudié. La nature de la transformation thermique subit par l'échantillon est directement liée au signe de ΔT observé : lorsque l'échantillon subit une réaction endothermique, il absorbe de l'énergie et $\Delta T < 0$. Dans le cas où l'échantillon subit une réaction exothermique, il dégage de l'énergie et $\Delta T > 0$ [68, 69].

Les argiles peuvent subir plusieurs types de transformation thermique [61]: déshydratation, déshydroxylation et recristallisation. La déshydratation est une transformation endothermique qui concerne le dégagement de l'eau moléculaire adsorbée sur les surfaces externes, dans l'espace interfoliaire ou l'eau d'hydratation des cations échangeables. Cette forme d'eau moléculaire dépend des conditions ambiantes d'humidité et de température peut être éliminée par chauffage à des températures souvent inférieures à 100 °C. La déshydroxylation est une transformation endothermique qui a lieu après la déshydratation et concerne le dégagement

de l'eau provenant des hydroxyles qui font partie de la structure de l'argile et dont le départ entraîne des modifications structurales souvent irréversibles. Ces hydroxyles sont liés à la structure argileuse par des liaisons ioniques ou covalentes. Ils présentent une large bande de distribution d'énergie du fait de leur position dans l'argile et donc leur libération et leur diffusion à travers la structure argileuse peut s'étendre sur un domaine très large de température (150-1000 °C) permettant ainsi de différencier les divers types d'argile. La recristallisation est une transformation exothermique qui a lieu à haute température après la déshydroxylation et qui consiste en un réarrangement structurel.

II.5.2 Conditions expérimentales et appareillage

Les thermogrammes TG et ATD ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Mettler Toledo, modèle TGA/SDTA851e/SF/1100 à l'Institut Universitario de Materiales de Alicante (iuma), Espagne. 10 mg d'échantillon ont été chauffés de la température ambiante jusqu'à 900 °C à 10 °C/min sous air synthétique (N₂:O₂ (4:1)).

II.6. Propriétés texturales

II.6.1 Principe

Les propriétés texturales englobent de nombreux paramètres tels que : la surface spécifique, la surface externe, les volumes des différents types de pores,... La surface spécifique ou aire massique exprimée en m²/g désigne la surface totale par unité de masse du matériau accessible aux substrats. La mesure de la surface spécifique est principalement basée sur l'étude de l'adsorption d'un gaz inerte à la surface d'un échantillon poreux de masse connue à une température donnée par la méthode de BET (Bruauer-Emmet-Teller, 1938). Dans le modèle BET, les phénomènes d'adsorption sont attribués à des forces d'interactions faibles (force de Van Der Waals...) entre le substrat gazeux et la surface du matériau où plusieurs couches de gaz peuvent être adsorbées à une même pression d'équilibre. Ils sont favorisés aux basses températures, présentent un caractère exothermique et sont décrits par l'équation de Langmuir appliquée aux couches successives de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. L'analyse par méthode BET est réalisée à l'aide d'un analyseur de surface où on expose l'échantillon solide à un substrat gazeux et on recueille les résultats sous forme d'une isotherme d'adsorption qui décrit la quantité de gaz adsorbée par le solide (cm³/g) en fonction de sa pression relative (P/P₀), qui représente la pression d'équilibre du gaz (P) par rapport à sa pression de vapeur saturante à une température donnée (P₀). Elle permet de préciser les pressions (relatives) auxquelles le matériau adsorbe le gaz sonde ainsi que les quantités adsorbées correspondantes.

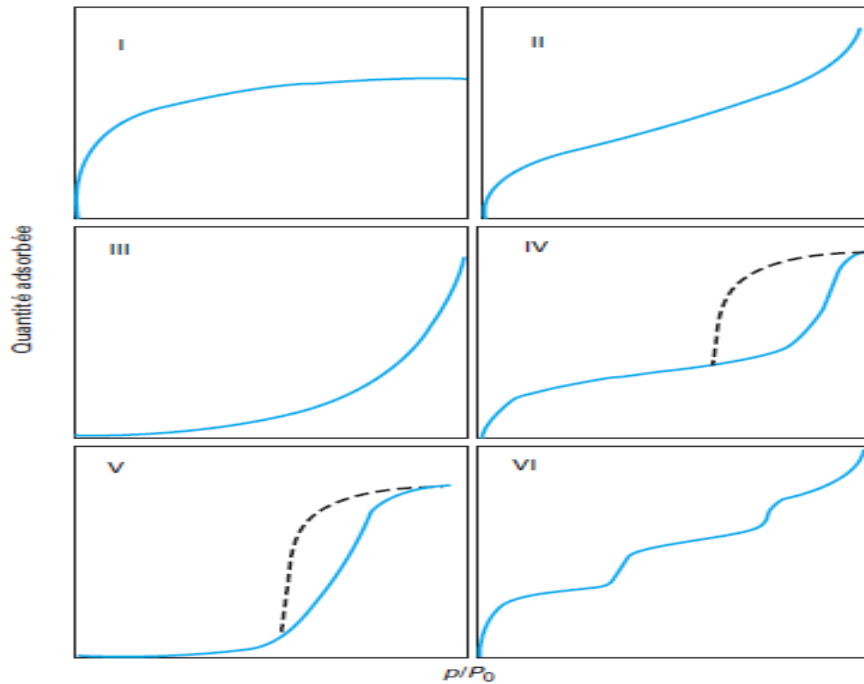


Figure II.3 : Types d'isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [72].

Le gaz généralement utilisé est l'azote à sa température d'ébullition 77°K montrant un diamètre moléculaire de 3,1 Å ainsi qu'une surface caractéristique dans un état adsorbé compact $\sigma = 16,2 \text{ Å}^2$. Les isothermes d'adsorption dépendent de la taille des particules de l'échantillon, de la présence de pores (entre 0,5 et 50 nm) et des propriétés énergétiques de la surface [71]. L'IUPAC distingue six types d'isothermes d'adsorption [72] (Figure II.3). Une isotherme d'adsorption de gaz présente plusieurs régions : une première région de faible pression (P/P_0 entre 0 et 0,3) où l'adsorption a lieu sous forme d'une première couche sur la surface externe des particules et sur les surfaces des micropores ($< 2 \text{ nm}$, s'ils existent), une deuxième région (P/P_0 entre 0,4 et 0,95) où l'adsorption a lieu sous forme de deuxième et troisième couches accompagnée de la condensation dans les mésopores (4 – 40 nm) et finalement une troisième région ($P/P_0 > 0,95$) où la condensation a lieu dans les macropores ($> 40 \text{ nm}$). L'extraction des informations caractéristiques à partir des isothermes est obtenue principalement par la linéarisation de la branche d'adsorption des pressions relatives faibles (inférieures à 0,35) et permet d'accéder à la quantité de gaz nécessaire pour la formation d'une monocouche sur la surface des particules ainsi qu'à la détermination de la surface spécifique du solide poreux (m^2/g) grâce à la forme linéaire de l'équation BET :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{C-1}{CV_m} x + \frac{1}{CV_m} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

x : pression relative = P/P_0 ,

V : volume de gaz adsorbé (cm^3),

V_m : volume adsorbé à la monocouche (cm^3),

C : constante liée aux interactions entre le gaz adsorbé et la surface du matériau.

Il s'agit de l'équation d'une droite de variable ($x=P/P_0$) ayant pour pente $(C-1)/CV_m$ et pour ordonnée à l'origine $(1/CV_m)$ permettant de déterminer la constante C et le volume adsorbé à la monocouche (V_m) qui est proportionnel à la surface spécifique aussi appelée S_{BET} exprimée en m^2/g d'échantillon selon la relation:

$$S_{BET} = \sigma N \frac{V_m}{m V} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

S_{BET} : surface spécifique (m^2/g),

V_m : volume adsorbé (cm^3/g),

V : volume molaire d'un gaz parfait mesuré dans les conditions normales de T et P (cm^3),

σ : surface caractéristique de la molécule d'azote dans un état adsorbé compact $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$.

N : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$),

m : masse du matériau adsorbant (g).

Dans le cas précis de l'adsorption de l'azote à 77°K , la surface spécifique est donnée par la relation:

$$S_{BET} = 4,35 * V_m \quad (\text{II.5})$$

D'autres méthodes sont aussi utilisées pour la détermination de la surface externe et du volume de micropores et basées sur la comparaison de l'isotherme expérimentale à une isotherme de référence obtenue sur un matériau non poreux comme la méthode (t) (de Boer 1966) et la méthode alpha-s [73]. Les informations sur la mésoporosité peuvent être obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption dans le domaine moyen et élevé de pression relative alors que d'autres méthodes sont aussi appliquées telle que la méthode BJH (Barett 1951) qui permet de décrire l'adsorption multicouche et la condensation capillaire. Le volume de micropore est souvent déterminé par la méthode de Dubinin-Radushkevich (DR) (1947) applicable surtout pour les solides microporeux :

$$\log \frac{V}{V_0} = -D \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (\text{II.6})$$

Avec :

V : volume des pores remplis à p/p_0 (cm^3),

V_0 : volume total de micropores à saturation (cm^3),

D : constante.

Cette équation donne une droite entre $\log V$ et $\log^2(P_0/P)$ pour les faibles valeurs pressions relatives ($< 0,1$) et permet de déterminer le volume total de micropore (V_0).

Il faut noter que l'isotherme d'adsorption dépend fortement des conditions initiales de dégazage où l'eau faiblement adsorbée doit être éliminée sans que l'eau structurée ne soit affectée. Dans ce contexte l'analyse thermique doit précéder la caractérisation par BET pour déterminer la température correspondante. Pour les phyllosilicates non gonflables et non microporeux, la surface spécifique varie entre quelques dizaines et plus d'une centaine de m^2/g alors que pour les phyllosilicates gonflables et microporeux elle est plus élevée. A côté de la méthode BET, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est aussi utilisée comme outil de modélisation permettant d'obtenir les distributions de tailles de pores des solides étudiés via les données expérimentales que constituent les isothermes d'adsorption [73].

II.6.2 Conditions expérimentales et appareillage

Les isothermes d'adsorption-désorption ont été enregistrées sous azote gazeux à 77 °K à l'aide d'un appareil Quadra Sorb Station 4 avec un temps de dégazage de 4,0 heures et une température de dégazage de 250 °C à l'Instituto Universitario de Materiales de Alicante (iuma), Espagne.

La surface spécifique a été évaluée par la méthode BET multipoint (SBET). Le volume de micropores a été évalué par la méthode Dubinin-Radushkevich (DR). Le volume de mésopores (V_m) a été évalué comme la différence entre le volume de micropores et le volume liquide d'azote adsorbé à $P/P_0 = 0,95$ (un rapport de densités entre phases gazeuse et liquide de 0,00154 a été utilisé pour ce calcul). Le volume total des pores a été évalué à $P/P_0 = 0,99$. La surface externe (c'est-à-dire la surface des mésopores et des macropores) a été évaluée par la méthode alfa-s (A-s), en utilisant l'isotherme d'un noir de carbone non poreux (Elftec-120 de surface: $2,71 \text{ m}^2/\text{g}$) comme référence. La distribution de taille des pores a été calculée à partir des isothermes d'adsorption N_2 en utilisant le modèle de surface hétérogène 2D-NLDFT décrit ailleurs et tel qu'appliqué par SAIEUS (Solution of Adsorption Integral Equation using Splines, disponible en ligne sur <http://www.nldft.com/>). Le diamètre des micropores a été déterminé comme la valeur de la largeur des pores correspondant au maximum de la fonction de distribution de la taille des pores dans la plage de largeur des pores inférieure à 2 nm.

II.7 Spectroscopie infrarouge

II.7.1 Principe

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse chimique principalement qualitative. Elle est basée sur l'interaction de la matière avec un rayonnement infrarouge et renseigne sur la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau étudié et donc de sa composition chimique. Le domaine IR correspond aux radiations de longueurs d'onde comprises entre 0,78 et 1000 μm ou de nombres d'ondes compris entre 12800 et 10 cm^{-1} . Il est partagé en trois domaines : l'infrarouge proche (12800 – 4000 cm^{-1}), moyen (4000-400 cm^{-1}) et lointain (400-10 cm^{-1}). L'analyse par spectroscopie IR est réalisée à l'aide d'un spectromètre où on expose l'échantillon à un rayonnement IR et on recueille les résultats sous forme d'un spectre de bandes qui donne l'intensité de transmittance (ou d'absorbance) de l'échantillon en fonction de la fréquence (ou nombre d'onde) du rayonnement IR et permet de préciser les fréquences auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de transmission (ou d'absorptions) correspondantes.

L'absorption d'un rayonnement IR par une espèce chimique a lieu à condition que son énergie ($h\nu$) soit égale à la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels (ΔE_{vib}) de la molécule analysée. Il y a absorption de l'onde incidente chaque fois que la fréquence de l'onde incidente (ν) sera égale à l'une des fréquences de vibration de la molécule étudiée. Plus précisément il y'a une interaction résonante entre la composante électrique de l'onde électromagnétique et le moment dipolaire caractérisant la liaison ou le groupe d'atomes associé dans la vibration. Il faut souligner que tout mode de vibration n'est pas systématiquement observé. Pour qu'une vibration moléculaire soit active en IR, une modification du moment dipolaire doit être observée pendant la vibration. Les liaisons polaires seront très nettement discernables en IR et l'intensité de la bande sera d'autant plus importante que la modification du moment dipolaire sera grande mais si la modification est faible, la bande peut ne pas être observée. Dans le cas des molécules symétriques et axiales n'ayant pas de moment dipolaire initial, les modes de vibrations qui ne créent pas de variation du moment dipolaire pendant la vibration seront inactives dans l'IR.

Pour les molécules simples, on distingue deux types principaux de vibrations: les vibrations d'élongation se traduisant par une variation de la longueur de liaison et les vibrations de déformation se traduisant par une variation de l'angle de liaison. Les vibrations d'élongation consistent en vibrations symétrique et antisymétrique. Les vibrations de déformation consistent en vibrations de rotation, de cisaillement, de balancement et de torsion. La fréquence d'absorption d'une liaison donnée dépend principalement de la force ou l'ordre de la liaison (simple, double ou triple) et de la masse réduite du système formant la liaison. La vibration d'une liaison diatomique est caractérisée par sa fréquence (ou son nombre d'onde) et donnée par

par la relation de Hooke:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (\text{II.7})$$

Avec

$\bar{\nu}$: nombre d'onde d'oscillation (cm^{-1}),

λ , ν : longueur d'onde et fréquence du rayonnement IR respectivement,

m_1 et m_2 : masses des 2 atomes formant la liaison (kg),

k : constante de force de la liaison (N/m),

c : vitesse de la lumière dans le vide (300000 km/s)

Les spectres IR sont acquis à partir d'échantillons observés soit par transmission, soit par réflexion et utilisés pour l'examen de toutes sortes d'échantillons solides, gazeux et de solutions aqueuses. Dans les procédés par transmission, les liquides sont étudiés soit avec des cellules à parois démontables comportant deux disques de NaCl ou de KBr entre lesquels on écrase modérément une goutte de l'échantillon sous forme de film pour les applications qualitatives, soit mis dans des cuves en quartz de trajet optique déterminé pour les applications quantitatives. Les solides sont, soit mis en solution dans un solvant approprié et étudiés comme les liquides, soit réduits en poudre fine et dispersés dans un milieu qui joue le rôle de matrice, telle une huile de paraffine (Nujol) ou du bromure de potassium anhydre (KBr) broyé avec le solide dans un mortier en agate puis comprimé sous forme de pastille translucide à l'aide d'une presse. Les gaz sont étudiés dans des cellules à gaz spéciales.

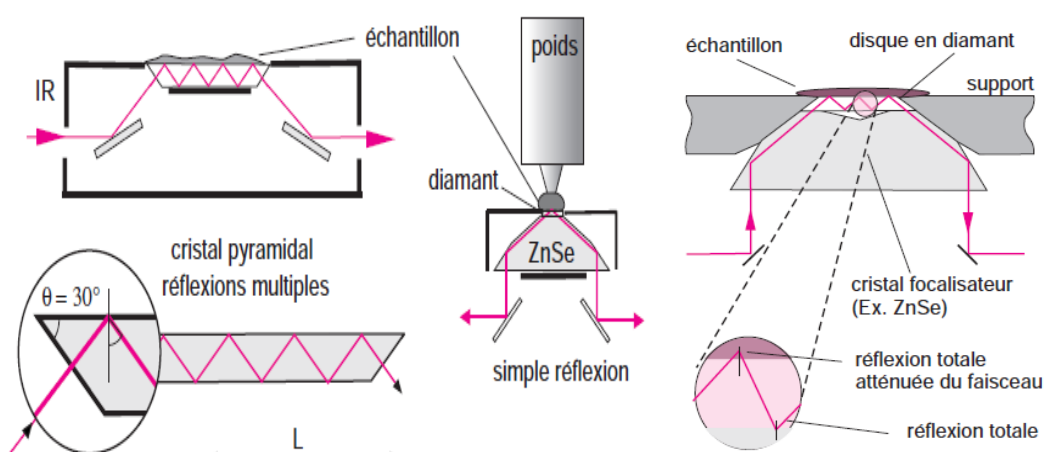


Figure II.4 : Schémas de dispositifs de la spectroscopie infrarouge ATR [68].

Dans les procédés par réflexion totale atténuée (ATR) (Figure II.4), on fait subir au faisceau optique une ou plusieurs réflexions dans un cristal focalisateur ou lentille (ZnSe, ...) à l'interface entre l'échantillon et un matériau support transparent dans le domaine de longueur d'onde choisi et possédant un indice de réfraction élevé tel le germanium, le diamant, ... La succession de plusieurs réflexions totales atténuées conduit à un faisceau optique effectif comparable à celui observé dans le procédé par transmission.

Les vibrations des phyllosilicates comprennent celles de ses constituants [61, 74, 75] : les groupes OH, l'anion silicate, les cations octaédriques et interfoliaires (si présents) et finalement les vibrations dues à l'eau d'hydratation. Les vibrations des groupes OH structuraux faisant partie du réseau cristallin de l'argile sont principalement affectées par les cations octaédriques auxquels ils sont liés et montrent des vibrations d'élongations qui se situent dans le domaine 3750-3500 cm^{-1} et des vibrations de déformation qui se situent dans le domaine 1000-600 cm^{-1} . Les vibrations d'élongations Si-O apparaissent sous forme d'un massif constitué de plusieurs composantes situé entre 1100 et 900 cm^{-1} .

Le spectre IR de l'argile dépend aussi de son contenu en eau où deux types d'eau peuvent être distinguées : les molécules d'eau fortement liées via les liaisons d'hydrogène et celles faiblement liées aux atomes d'oxygène des anions silicates. Dans le cas où le contenu en eau est faible, les molécules d'eau fortement liées aux cations échangeables sont plus polarisées surtout lorsque le cation échangeable possède une énergie d'hydratation élevée. Les vibrations d'élongation de l'eau se présentent sous forme d'un massif pouvant s'étendre sur une très large gamme de nombres d'onde de 3650 à 3200 cm^{-1} . Elles possèdent plusieurs composantes dues principalement aux molécules d'hydratation des cations et celles de remplissage se trouvant entre les sphères d'hydratation et se comportant comme celles présentes dans l'eau liquide. La bande de vibration de déformation de l'eau est située entre 1640 et 1610 cm^{-1} . Les bandes de vibrations de déformation et d'élongations dépendent de la teneur en eau et de la nature du cation compensateur.

Les vibrations des cations interfoliaires ont lieu principalement à des fréquences très basses dans l'IR lointain (150-50 cm^{-1}) où seuls les cations qui présentent des énergies d'hydratation faibles dans des argiles non hydratées peuvent être étudiés. Parmi les cations inorganiques pouvant être étudiés dans le moyen IR, on peut citer le cation ammonium qui présente deux bandes principales vers 1400 et 3200 cm^{-1} dues aux vibrations de la liaison N-H.

II.7.2 Conditions expérimentales et appareillage

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FT/IR-4200 de type JASCO par la technique ATR en utilisant des lentilles en ZnSe (Sélénure de Zinc) dans la gamme spectrale 4000-600 cm^{-1} au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et des Complexes LEMMC à l'Université Ferhat Abbas Setif-1.

II.8 Microscopie électronique à balayage et microanalyse X

II.8.1 Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la surface d'un échantillon qui permet d'obtenir des images de haute résolution de la surface observée. Elle est fondée sur l'interaction électrons – matière et basée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface de l'échantillon sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires, émis par un canon à électrons, qui balaye la totalité de la surface à analyser. Les électrons secondaires proviennent de la bande de conduction des atomes de l'échantillon et sont très sensibles au relief de l'échantillon. Ils sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal électrique dont l'intensité dépend de la

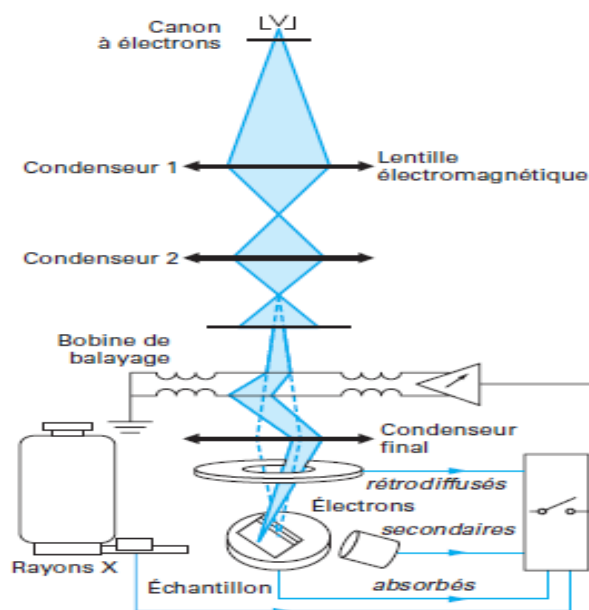


Figure II.5 : Schéma de principe d'un MEB [76].

nature et de la topographie de l'échantillon au point de l'impact (Figure II.5). Dans le MEB, lorsque l'échantillon est bombardé par le fin pinceau d'électrons, il apparaît en particulier une émission de rayons X caractéristiques des atomes existants, en provenance de la zone quasiment ponctuelle située sous la surface soumise au bombardement des électrons. C'est pourquoi, le MEB moderne est très souvent équipé d'un système analytique de microanalyse X du spectre

émis provenant de l'échantillon observé selon deux techniques spectrométriques (Figure II.6): à dispersion de longueur d'onde (WDS) et à dispersion d'énergie (EDS ou EDX).

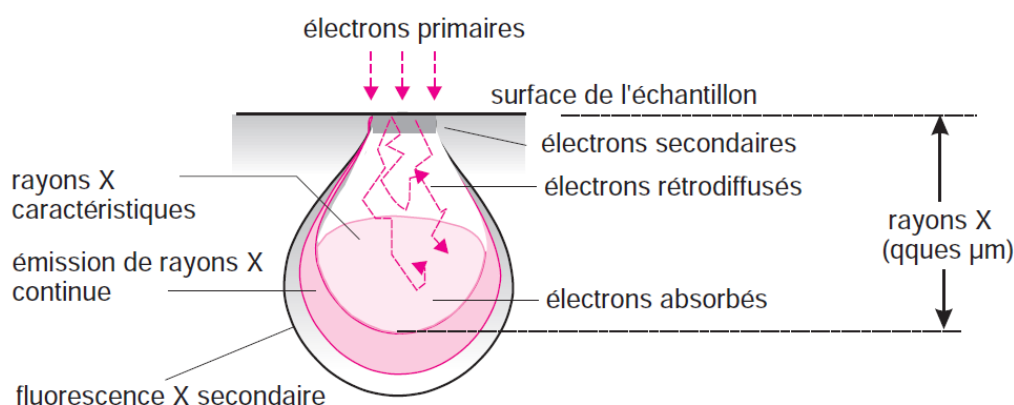


Figure II.6 : Zone d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau [68].

Dans un système WDS, le rayonnement X émis par l'échantillon est analysé de manière séquentielle à l'aide d'un spectromètre composé d'un cristal monochromateur permettant la sélection de la raie de l'élément à analyser et d'un compteur proportionnel assurant la collecte du signal diffracté. Le signal obtenu en sortie de compteur est alors traité par une chaîne électronique afin de compter le nombre de photons X.

Dans un système EDS, le spectromètre analyse globalement l'ensemble du spectre de rayons X et la distinction entre les divers rayonnements X reçus (tri en énergie) se fait ultérieurement par une sélection énergétique dans la chaîne électronique.

La position en énergie (ou en longueur d'onde) des raies caractéristiques du spectre X permet d'effectuer l'analyse qualitative de l'échantillon, c'est à dire d'identifier les éléments présents dans le volume bombardé par les électrons incidents. L'intensité des raies caractéristiques est fonction de la teneur massique des éléments constituant la cible.

II.8.2 Conditions expérimentales et appareillage

Les micrographies des surfaces de particules de Maghnite ont été réalisées à l'aide d'un MEB de type JEOL, JSM-840, doté de système pour microanalyse X par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS) à l'Instituto Universitario de Materiales de Alicante (iuma), Espagne.

II.9 Voltampérométrie

II.9.1 Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail utilisée dans ce travail est une électrode à pâte de carbone (CPE) qui a été élaborée par mélange d'une poudre de graphite (KS6), la Maghnite-Na et un liant (Nujol) selon une procédure en 2 étapes [77, 78] :

-Dans la première étape, 1 g de poudre de graphite et de Maghnite-Na dans le rapport désiré a été mis en suspension dans 10 mL de dichlorométhane CH_2Cl_2 sous ultrasons pendant 10 minutes afin d'assurer une bonne dispersion puis agité pendant une heure pour assurer un mélange homogène et enfin chauffé sous agitation jusqu'à complète évaporation du solvant.

-Dans la deuxième étape, on ajoute 0,3 g de Nujol à 0,7 g du solide précédemment obtenu et on mélange dans un mortier avec un pilon pendant 15 minutes jusqu'à ce que tout le broyat apparaisse uniformément mouillé. La pâte résultante a été ensuite pressée dans l'extrémité d'un tube cylindrique en téflon de 3 mm de diamètre intérieur équipé d'une vis en acier inoxydable poussant la pâte et agissant en tant que contact électrique. La surface de la pâte a été polie avec délicatesse sur un papier de pesée. En cas de besoin, une nouvelle surface est obtenue en poussant (typiquement 250 à 500 micromètres) la pâte hors du tube en téflon, en enlevant soigneusement l'excès et en polissant à nouveau la surface. La pâte de carbone non modifiée a été préparée de la même manière sans addition de Maghnite-Na.

II.9.2 Principe de la SWASV

La méthode SWASV utilisée comporte deux étapes : l'étape de préconcentration ou accumulation et l'étape de détection [79]:

-Dans l'étape de préconcentration, l'électrode de travail est placée sous potentiel à circuit ouvert (OCP) dans un bécher contenant 20 mL d'une solution diluée du cation analysé pendant un temps donné sous agitation constante pour assurer une accumulation (adsorption) optimale du cation sur la Maghnite, puis retirée, rincée à l'eau ultrapure et rapidement transférée dans la cellule électrochimique pour la détection.

-Dans l'étape de détection, l'électrode de travail est placée dans une solution ne contenant pas de cation cible sous un potentiel cathodique approprié pendant un temps donné (afin d'assurer la réduction des cations accumulés lors de la première étape) puis soumise à un balayage de potentiel en mode onde carrée du potentiel d'électrolyse à un potentiel plus élevé pour assurer la réoxydation (redissolution) des cations réduits pendant que le courant (la charge) de réoxydation est enregistré. Le courant (charge) du pic de redissolution a été utilisé pour quantifier les métaux en solution après correction de la ligne de base. Les voltampérogrammes SWASV ont été enregistrés à température ambiante et répétés trois fois.

II.9.3 Conditions expérimentales et appareillage

Les voltampérogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un potentiostat Biologic (SP-300) couplé à un ordinateur piloté par le logiciel EC-Lab à l'Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Espagne et à l'université M. ElBachir ElIbrahimi BBA (parties IV.3 et IV.4).

L'électrode développée (CPE/Maghnite-Na) a été utilisée comme électrode de travail dans une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant aussi une contre-électrode en fil de platine et une électrode de référence Ag/AgCl ou au calomel saturé (ECS) (parties IV.3 et IV.4). Le pH a été contrôlé par des pH-mètres Crison et WTW.

La caractérisation et détection des cations de métaux lourds (cadmium et plomb) sur l'électrode (CPE/Maghnite-Na) développée dans ce travail a été menée par voltampérométrie cyclique (CV) et voltampérométrie par redissolution anodique en mode onde carrée (SWASV) respectivement à température ambiante.

II.10 Conclusion

Dans ce chapitre II, nous avons présenté les réactifs utilisés ainsi que la description de la technique purification de la Maghnite brute (sans aucun traitement chimique préalable) par sa conversion en sa forme sodique (Maghnite-Na). Ce chapitre comporte aussi les principes, conditions expérimentales et appareillages des méthodes de caractérisation utilisées : spectrométrie de fluorescence X, diffraction de rayons X, thermogravimétrie et ATD, propriétés texturales à partir de la méthode BET, spectroscopie infrarouge en mode ATR, microscopie électronique à balayage et microanalyse X.

Il est terminé par la description de la préparation l'électrode à pâte de carbone élaborée (par mélange d'une poudre de graphite (KS6), de la Maghnite-Na et du Nujol) et de la voltampérométrie par redissolution anodique à onde carrée (SWASV). La méthode SWASV utilisée comporte deux étapes distinctes : l'étape de préconcentration ou d'accumulation sous potentiel à circuit ouvert (OCP) dans une solution contenant le cation cible à l'état de traces et l'étape de détection (après changement de milieu) dans une cellule électrochimique ne contenant pas le cation analysé.

Chapitre III

Caractérisation physicochimique de la Maghnite

III.1 Analyse par MEB

La morphologie de surface des particules de Maghnite brute sans aucun traitement chimique préalable et Maghnite-Na a été observée par microscopie électronique à Balayage (MEB). La figure III.1 présente deux micrographies de la Maghnite brute (haut) et de la Maghnite-Na (bas) qui montrent l'organisation des particules de Maghnite sous forme d'un assemblage d'agrégats de dimensions micrométriques.

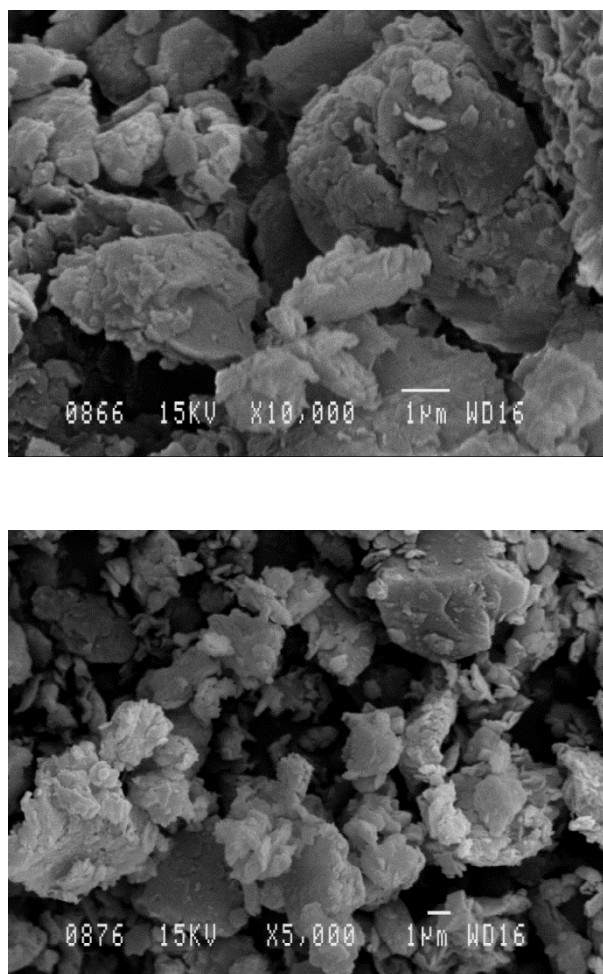


Figure III.1: Micrographies MEB de la Maghnite brute (haut) et de la Maghnite-Na (bas).

III.2 Analyse par EDS et par fluorescence X

La composition chimique élémentaire de la Maghnite a été déterminée par microanalyse X (EDS) couplée au MEB ainsi que par fluorescence X (XRF). Les résultats obtenus par EDS sont présentés sur la figure III.2 et le tableau III.1 et ont montré que les principaux éléments de composition sont O (56,59%), Si (24,54%) et Al (9,67%), confirmant ainsi que le matériau utilisé dans cette étude est un aluminosilicate. Les éléments Mg, Fe, K et Na sont présents en plus faibles quantités et peuvent être considérés en tant que cations échangeables dans la structure de la Maghnite. Une capacité d'échange de cations élevée est une caractéristique bien

connue de ces matériaux, et par conséquent, ces derniers éléments mineurs peuvent être échangés par d'autres afin d'adapter la composition de la Maghnite pour l'application envisagée.

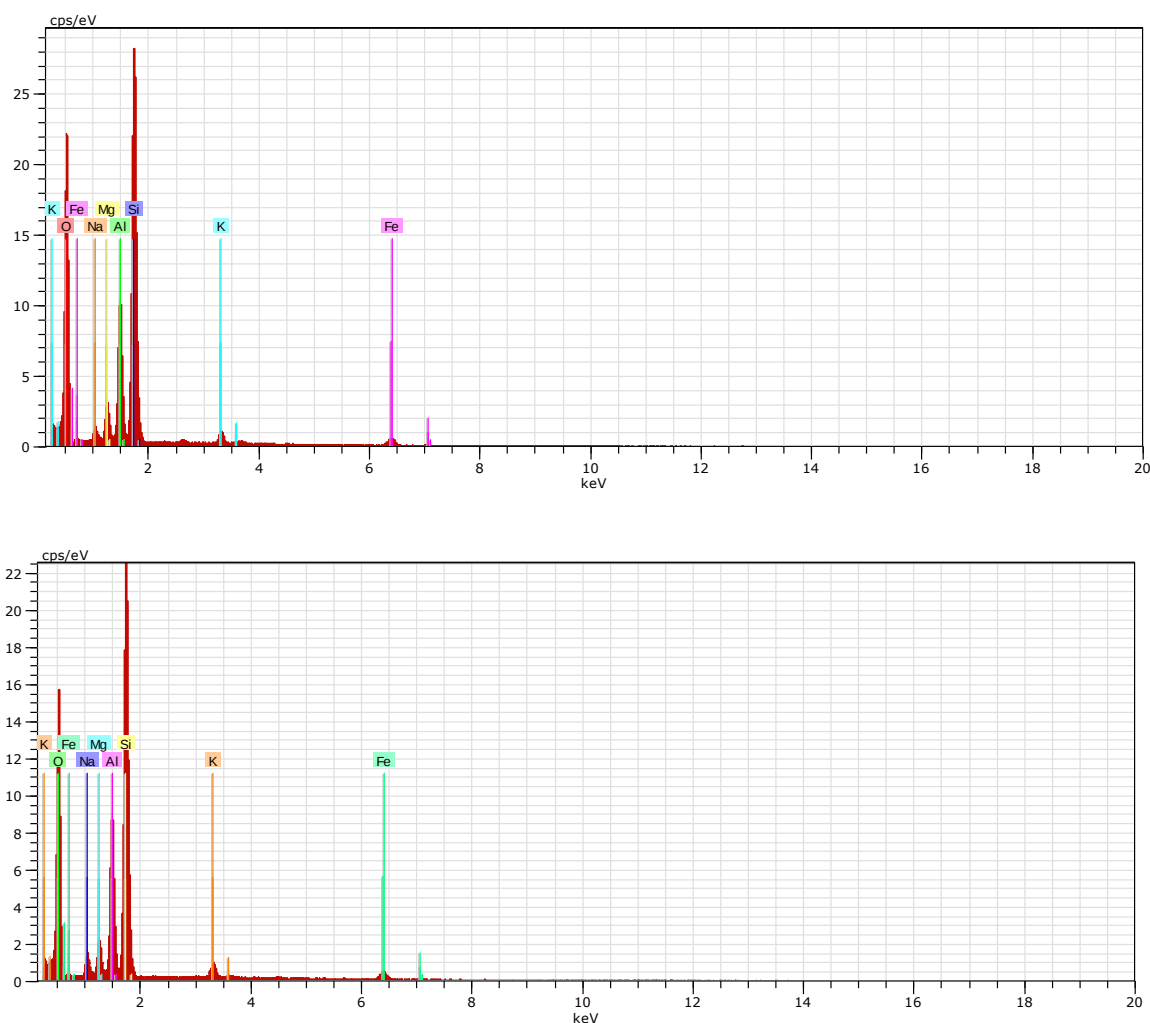


Figure III.2: Spectres EDS de la Maghnite brute (haut) et de la Maghnite-Na (bas).

Dans ce sens, un protocole de chargement de Na a été mis en œuvre en utilisant du chlorure de sodium comme source de cations (voir la section expérimentale (II.2) pour plus de détails). Après un tel traitement, la teneur de sodium dans la Maghnite-Na déterminée par EDS a augmenté à 2,62% (tableau III.1) alors qu'une partie des quantités de fer et de magnésium a été éliminée, indiquant que l'échange des cations interfoliaires par des cations de sodium dans la Maghnite a été réalisé avec succès.

La teneur en sodium dans la Maghnite-Na, exprimée sous forme d'oxyde (Na_2O), déterminée par XRF (2,91%) (Tableau III.2) est légèrement inférieure à celle rapportée par Duran et al. [80] pour la montmorillonite où une teneur en sodium de 3,26% a été atteinte mais elle était similaire à celle précédemment rapportée par Morallon et al. pour la Maghnite algérienne [81-83] où une teneur en sodium comprise entre 2,6 et 2,7 % a été trouvée après le traitement au sodium.

Tableau III.1: Composition élémentaire (% en masse) de la Maghnite déterminée par EDS

Element	Maghnite brute (%)	Maghnite-Na (%)
O	56,59	53,31
Si	24,54	26,31
Al	9,67	11,14
Mg	3,14	2,89
Fe	2,80	2,24
Na	1,85	2,62
K	1,40	1,50

Tableau III.2: Composition élémentaire exprimée sous formes d'oxydes (% en masse) de la Maghnite déterminée par XRF.

Composition	Maghnite brute (%)	Maghnite-Na (%)
SiO ₂	67,60	67,16
Al ₂ O ₃	20,00	19,48
MgO	4,94	4,25
Fe ₂ O ₃	3,00	4,41
Na₂O	1,84	2,91
K ₂ O	1,85	1,40
TiO ₂	0,19	0,27
CaO	---	0,10
Rb ₂ O	---	0,02
SO ₃	0,08	---
Cl ⁻	0,50	---

III.3 Analyse par diffraction de rayons X

La Maghnite a été caractérisée par diffraction de rayons X sur poudre. Les diagrammes DRX de la Maghnite brute et Maghnite-Na obtenus avec $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ sont présentés sur la figure III.3. La Maghnite brute présente les pics de diffraction caractéristiques attribués à la montmorillonite (Mt) [84], qui semble être la principale phase de l'échantillon. Des impuretés telles que le feldspath (F), la cristobalite (C) et le quartz (Q) sont également observées sur les diffractogrammes, comme indiqué précédemment pour des matériaux similaires [85-87]. Pour la Maghnite brute, la position du pic de diffraction à $2\theta = 6,87$ degrés correspondant à un espacement basal d_{001} de $12,86 \text{ \AA}$ est caractéristique de la montmorillonite (tableau III.3).

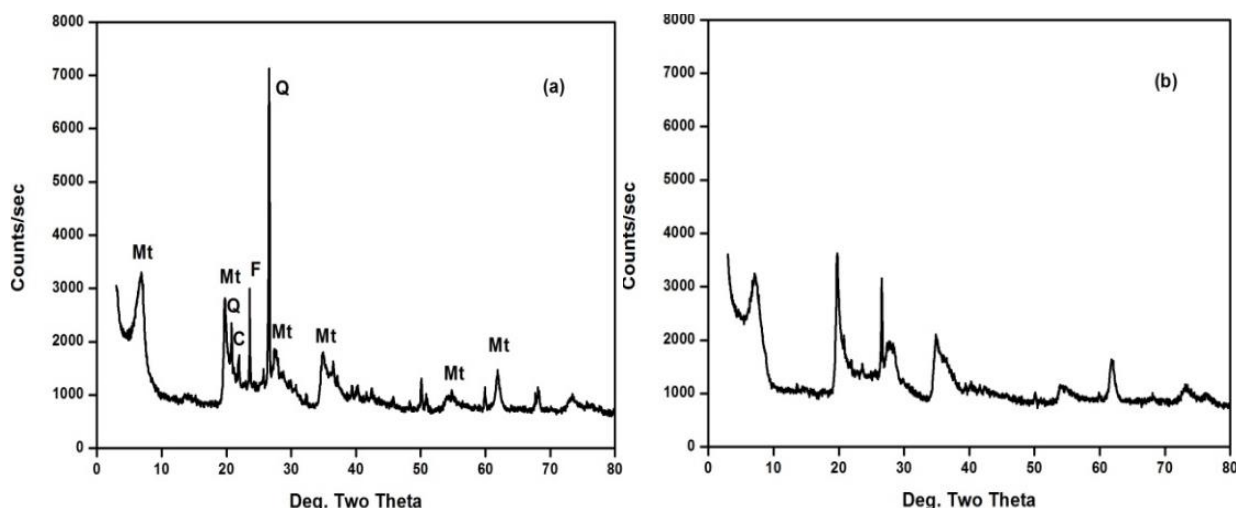


Figure III.3 : Diagrammes DRX de la Maghnite brute (a) et de la Maghnite-Na (b).

Cette valeur indique que certaines molécules d'eau ont été adsorbées entre les feuillets de la Maghnite et est généralement observée lorsqu'une seule couche d'eau dans l'espace interfoliaire est trouvée [88]. La Maghnite-Na présente des pics caractéristiques similaires à ceux de la forme brute. Encore une fois, la montmorillonite est la phase prédominante du diagramme de diffraction. Il est également possible de remarquer que les pics XRD attribués à la présence de certaines impuretés, telles que le quartz et le feldspath, ont notablement diminué indiquant que la quantité d'impuretés a diminué après le traitement d'échange de sodium. On peut également noter que la Maghnite-Na présente un espacement d_{001} légèrement plus faible de 12,41 Å à $2\theta = 7,12$ degrés. Cet espacement d_{001} est identique à ceux précédemment rapportés pour la Maghnite intercalée de manière similaire avec le sodium où l'espacement basal (d_{001}) trouvé était

Tableau III.3: Principales diffractions DRX de la Maghnite obtenus avec $\lambda=1,54060$ Å.

Maghnite brute			Maghnite-Na		
2theta (degrés)	d (Å)	Attribution	2theta (degrés)	d (Å)	Attribution
6,87	12,86	MMT (d_{001})	7,12	12,41	MMT(d_{001})
19,76	4,48	MMT(d_{110})	19,67	4,50	MMT(d_{110})
20,74	4,27	Quartz			
21,90	4,05	Cristobalite			
23,65	3,75	Feldspath			
26,63	3,34	Quartz	26,61	3,34	Quartz
34,86	2,57	MMT(d_{200})	34,92	2,56	MMT(d_{200})
62,02	1,49	MMT(d_{060})	61,94	1,49	MMT(d_{060})

respectivement de 11,98, 12,50 et 12,66 Å [81-83]. La diminution observée de l'espacement basal d_{001} , entre la Maghnite-Na et la Maghnite brute, indique une perte de molécules d'eau interfoliaire lors du remplacement des cations échangeables par ceux de sodium (Na^+). Elle indique aussi le remplacement des cations échangeables présents initialement dans l'espace interfoliaire par les cations Na^+ de plus faible diamètre. Une telle diminution de l'espacement d_{001} dans la montmorillonite a déjà été rapportée par d'autres chercheurs qui ont signalé une diminution de l'espacement d_{001} pour la montmorillonite sodique avant et après un traitement acide [89].

III.4 Analyse par TG et ATD

Les propriétés thermiques de la Maghnite ont été étudiées par TG, DTG ainsi que par ATD et les thermogrammes obtenus sont présentés sur la Figure III.4. Les courbes TG et ATD de la Maghnite brute et Maghnite-Na (courbes III A et C) montrent des réponses thermiques typiques de la montmorillonite [90] c'est-à-dire deux principaux processus endothermiques de perte de masse (Δm).

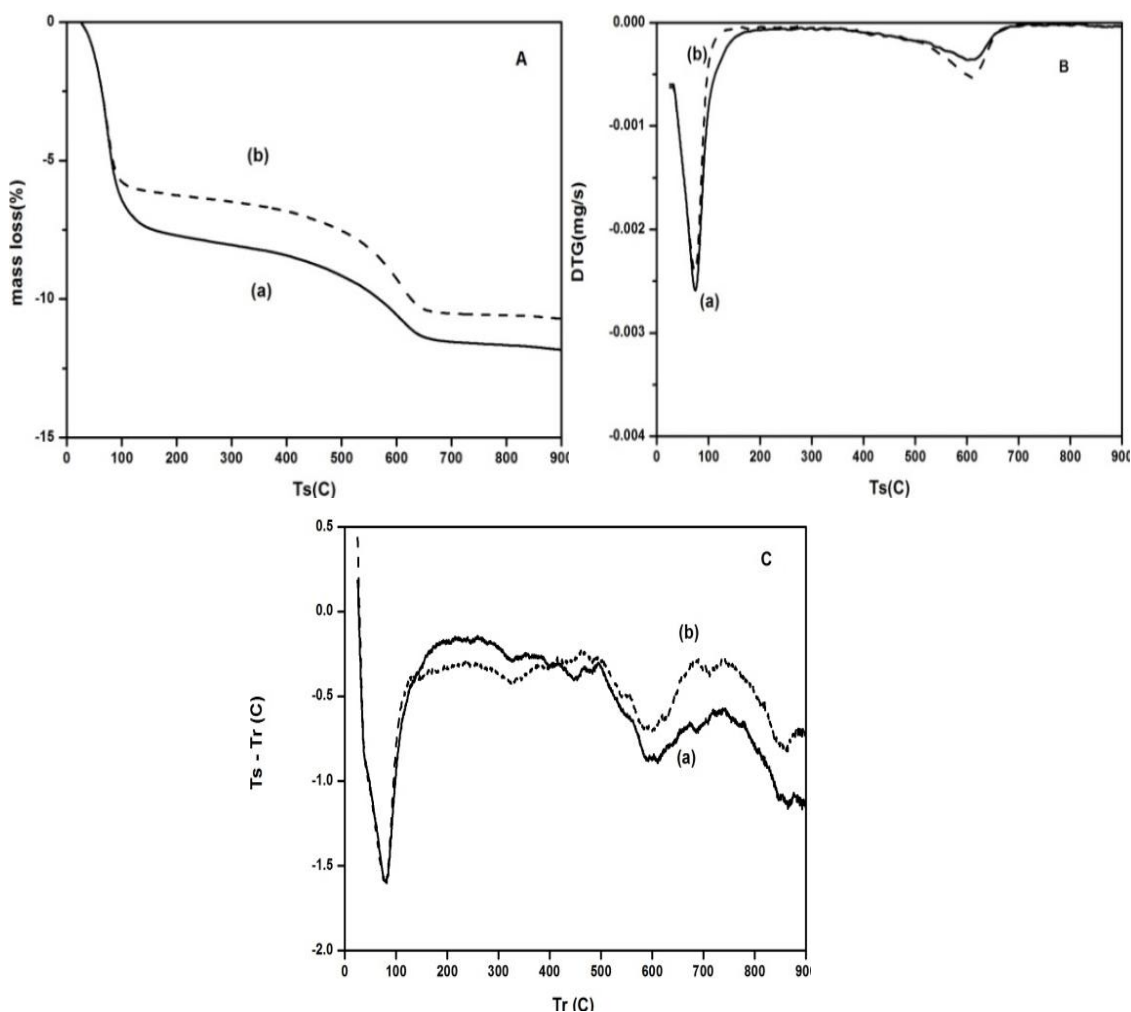


Figure III.4 : Courbes TG (A), DTG (B) et ATD (C) de la Maghnite brute (a) et de la Maghnite-Na (b) sous air synthétique à 10 °C/min.

La première perte de masse inférieure à 200°C : ($\Delta m=7,5\%$) pour la Maghnite brute et ($\Delta m=6,0\%$) pour la Maghnite-Na, attribuée à la libération d'eau moléculaire adsorbée. La seconde perte de masse inférieure à 700°C : ($\Delta m=4,0\%$) pour la Maghnite brute et ($\Delta m=4,5\%$) pour la Maghnite-Na, associée à la déshydroxylation de la couche octaédrique dans la structure du matériau silicate (Maghnite) comme précédemment rapporté par analyse des gaz émis lors de l'analyse thermique de la montmorillonite grâce à la thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse (TG-MS) [91, 92]. Puisque le traitement d'échange de sodium est capable d'éliminer une partie des impuretés trouvées précédemment sur la Maghnite brute, la contribution légèrement plus élevée des réactions de déshydroxylation sur la Maghnite-Na (courbes III.B b) indique probablement que certains sites de la structure de silicate ont été libérés et hydroxylés après l'élimination des impuretés apportant ainsi plus de groupes hydroxyles qui ont pu être désorbés vers 700 °C. On peut aussi remarquer que la perte totale de masse jusqu'à 900 °C est seulement (11,5%) pour la Maghnite brute et (10,5%) pour la Maghnite-Na, confirmant la stabilité thermique élevée de la Maghnite. L'ensemble des résultats thermiques obtenus est résumé dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Principaux résultats thermiques de la Maghnite.

	1 ^{re} perte de masse			2 nd perte de masse		
	$\Delta m\%$	Δt (°C)	ATD _{max} (°C)	$\Delta m\%$	Δt (°C)	ATD _{max} (°C)
Maghnite brute	7,5	< 200	80	4,0	< 700	600
Maghnite-Na	6,0	< 200	80	4,5	< 700	600

III.5 Propriétés texturales

La caractérisation texturale de la Maghnite a été réalisée par l'isotherme BET-N₂, la méthode de BET, la méthode de Dubinin-Radushkevich (DR), la méthode de la fonction alfa-s et par la théorie non locale de la fonctionnelle de densité (NLDFT). Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures III.5 et III.6.

Les isothermes d'adsorption-N₂ de la Maghnite brute et de la Maghnite-Na sont présentées sur les courbes III.5a et III.6a. La Maghnite brute et la Maghnite-Na présentent une isotherme de type IV dans la classification IUPAC [93] avec présence d'une boucle d'hystérésis de désorption perceptible. Les boucles d'hystérésis sont de type H4 souvent observé avec des adsorbants microporeux avec une configuration de goulot d'étranglement. Les deux résultats confirment que ces solides sont des matériaux mésoporeux avec une contribution limitée de la microporosité. Dans la boucle d'hystérésis, la condensation capillaire se produit lors de l'adsorption par ménisque cylindrique, tandis que l'évaporation capillaire lors de la désorption se produit par

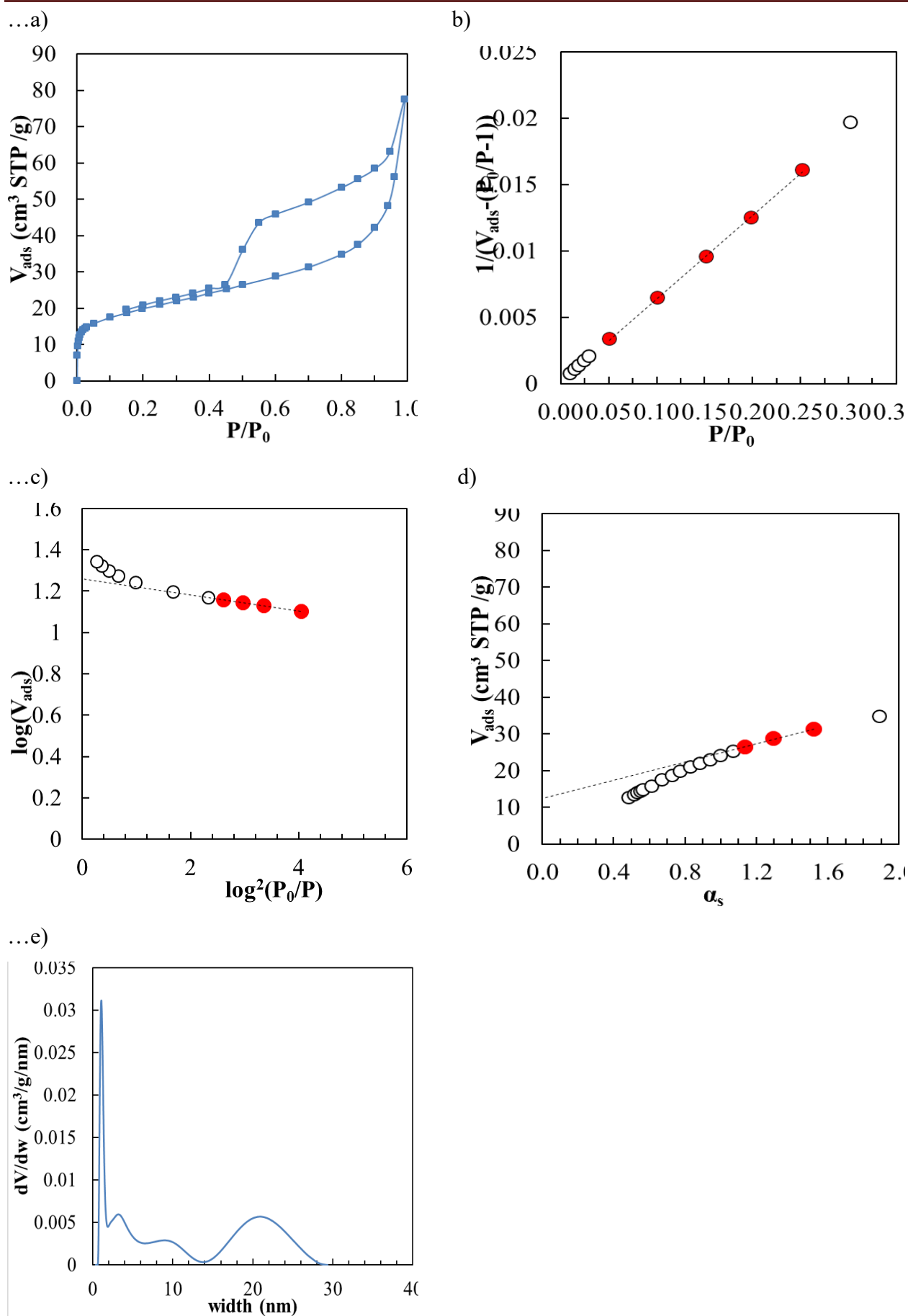


Figure III.5 : Caractérisation texturale de la Maghnite brute : a) Isotherme d'adsorption- N_2 , b) BET, c) DR, d) Alpha-s, e) NLDFT.

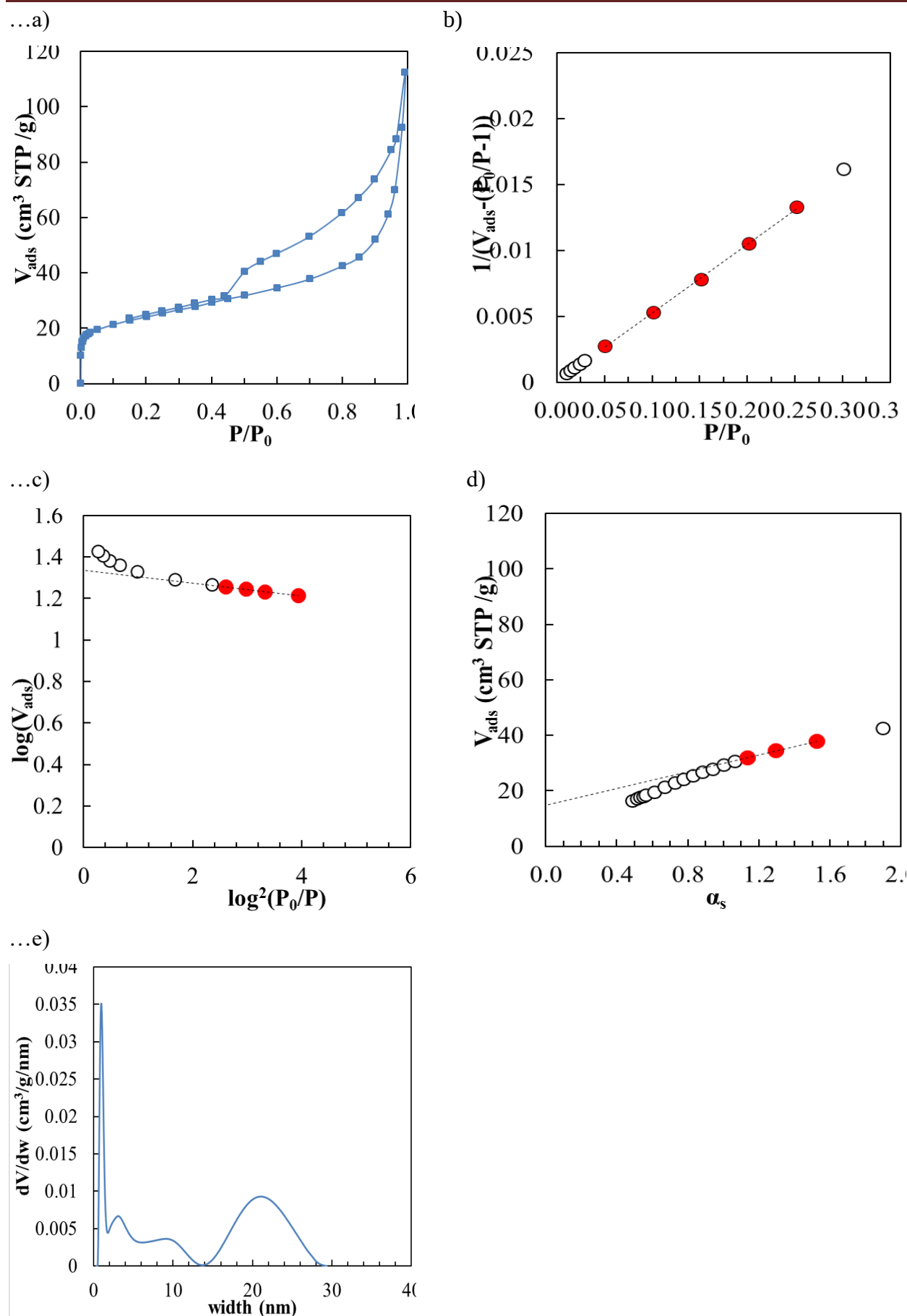


Figure III.6: Caractérisation texturale de la Maghnite-Na : a) Isotherme d'adsorption-N₂, b) BET, c) DR, d) Alpha-s, e) NLDFT.

ménisque hémisphérique, séparant les phases vapeur et condensée conduisant à la formation de boucles d'hystérésis et confirme la structure mésoporeuse de la Maghnite [94, 95].

De même, la présence de micropores (< 2 nm) et de mésopores (entre 2 et 50 nm) dans la Maghnite brute peut être déduite par la grande absorption d'azote à faibles pressions relatives ainsi que par l'adsorption continue d'azote observée lorsque la pression relative est augmentée. Le genou de l'isotherme d'adsorption à basse pression est également plutôt arrondi, soulignant la présence de larges micropores. Par conséquent, on s'attend à ce que l'échantillon ait une large distribution de tailles de pores et différentes formes de pores. Fait intéressant, la capacité d'adsorption de N_2 de la Maghnite a augmenté après le traitement au sodium. La porosité a probablement augmenté en raison de l'élimination des espèces inorganiques qui pourraient être du feldspath et du quartz (comme on l'a vu précédemment dans les analyses par DRX, figure III.3), mais étant donné qu'une grande partie de l'augmentation observée de l'adsorption d'azote se trouve à des pressions relatives très faibles, les micropores ont augmenté du fait de la libération de petits cristaux nanométriques ou en raison de la substitution de cations volumineux par les plus petits cations Na^+ .

Tableau III.5.a: Résultats de régression linéaire de la transformée de BET (courbes III.5b et III.6b).

	Pente	Ordonnée à l'origine	S_{BET} (m^2/g)
Maghnite brute	0,0629	$1,0494 \cdot 10^{-04}$	72
Maghnite-Na	0,0521	$1,0734 \cdot 10^{-05}$	86

Tableau III.5.b: Résultats de régression linéaire de la transformée de (DR) Dubinin-Radushkevich (courbes III.5c et III.6c).

	Pente	Ordonnée à l'origine	V_{DR} (cm^3/g)	V_{0meso} (cm^3/g)	V_{Total} (cm^3/g)
Maghnite brute	-0,0390	1,2606	0,03	0,06	0,12
Maghnite-Na	-0,0311	1,3366	0,03	0,11	0,17

Tableau III.5.c: Résultats de régression linéaire de la transformée de la fonction alfa-s (courbes III.5d et III.6d).

	Pente	Ordonnée à l'origine	A_s (m^2/g)	V_s (cm^3/g)
Maghnite brute	12,4666	12,3501	36	0,02
Maghnite-Na	15,2235	14,6417	44	0,02

Le tableau III.5.d résume les paramètres de texture pour la Maghnite brute et la Maghnite-Na. On remarque que la Maghnite-Na présente une porosité plus développée que la Maghnite brute comme le montrent la surface totale (S_{BET}), le volume poral total et la surface externe (A_s) qui ont augmenté de 72 m²/g, 0,12 cm³/g et 36 m²/g à 86 m²/g, 0,17 cm³/g et 44 m²/g respectivement. Le volume des micropores (V_{DR}) et le diamètre des micropores ne sont pas affectés et montrent des valeurs constantes de 0,03 cm³/g et 1,0 nm respectivement. Le diamètre des micropores a été estimé comme la largeur des pores correspondant à la valeur maximale de la fonction de distribution de la taille des pores estimée par la NLDFT dans la plage de largeur des pores inférieure à 2 nm (courbes III.5e et III.6e).

Tableau III.5.d : Récapitulation des paramètres de texture pour la Maghnite brute et la Maghnite-Na.

Paramètres de texture	Maghnite brute	Maghnite-Na	Variation relative %
Diamètre de pore (nm)	1,0	0,9	---
V_{DR} (cm ³ /g)	0,03	0,03	---
V_{0meso} (cm ³ /g)	0,06	0,11	83
V_{T} (cm ³ /g)	0,12	0,17	41
S_{BET} (m ² /g)	72	86	20
A_s /surface externe (m ² /g)	36	44	22

III.6 Analyse par spectroscopie infrarouge ATR

La Maghnite a été caractérisée par spectroscopie infrarouge en mode ATR et les spectres obtenus sont présentés sur la Figure III.7. La courbe III.7A montre les spectres IR-ATR de la Maghnite brute et Maghnite-Na réalisés dans le domaine (4000-600 cm⁻¹) qui présentent les bandes d'absorption caractéristiques de la montmorillonite qui est le composant principal de la Maghnite (Tableau III.6).

Les bandes principales sont celles des vibrations d'élongation et de déformation des groupes OH structuraux observées respectivement dans les domaines (3700-3400 cm⁻¹) et (1000-800 cm⁻¹) ainsi que celles des vibrations des liaisons Si-O caractéristiques de l'aluminosilicate observées dans le domaine (1100-1000 cm⁻¹) [74, 96-99]. La Maghnite brute et la Maghnite-Na montrent deux spectres de vibrations identiques, caractéristiques du même matériau, avec une diminution de l'intensité de la transmittance des différentes vibrations de la Maghnite-Na (très faible dans la région du spectre correspondant aux groupes OH mais assez forte dans celle correspondant aux liaisons Si-O) qui peut être attribuée à l'étape de purification.

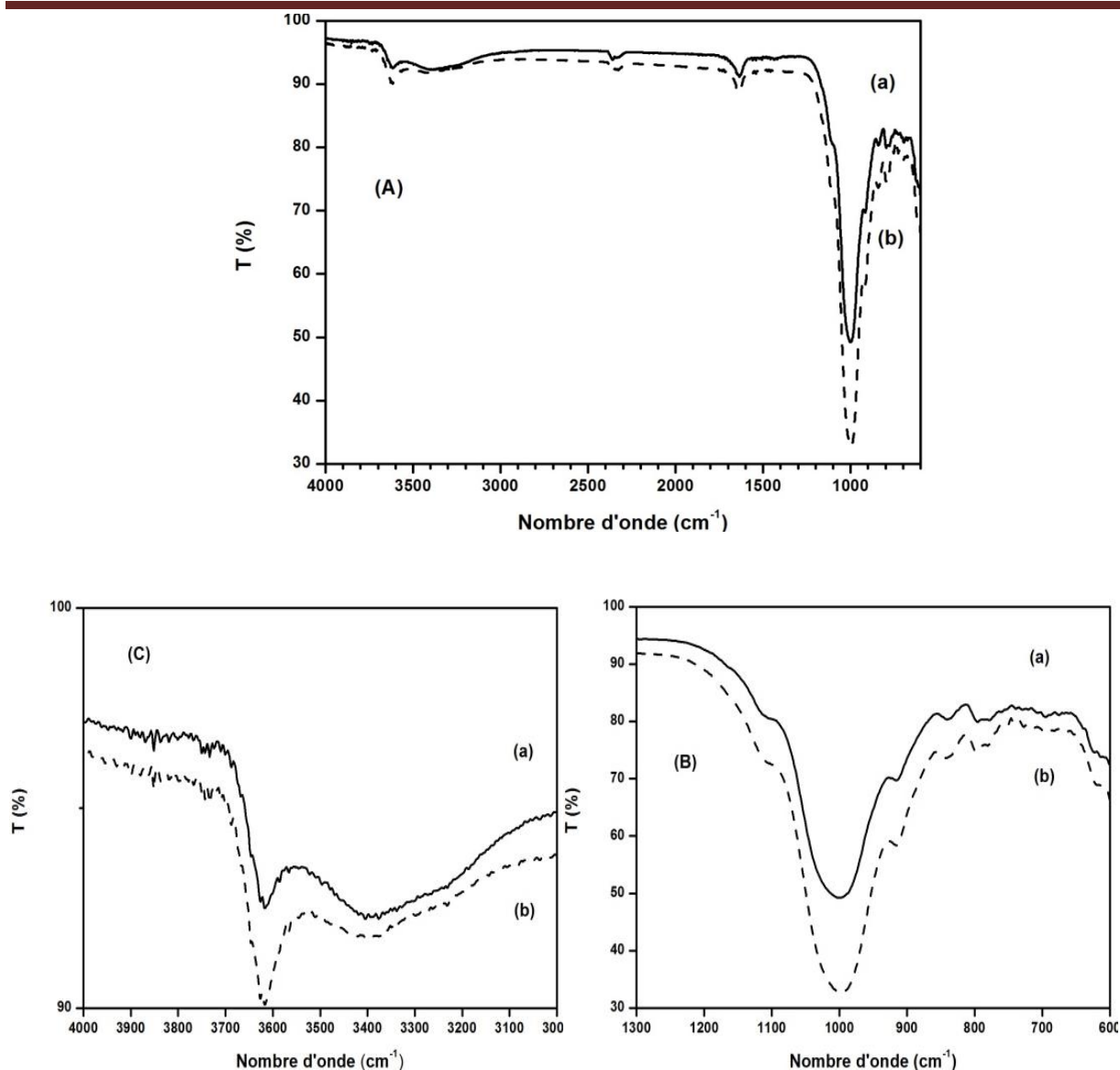


Figure III.7: (A) Spectres IR-ATR de la Maghnite brute (a) et de la Maghnite-Na (b), (B) et (C) zooms des régions basse et haute des spectres respectivement.

Tableau III.6 : Principales bandes de transmission infrarouge-ATR de la Maghnite et leurs attributions d'après [96-99].

Position de la bande (cm^{-1})	Attribution
3620	Elongation OH structurel
3400	Elongation OH de l'eau adsorbée.
1640	Déformation H_2O
1100	Elongation Si-O
1000	Elongation Si-O
910	Déformation Al-OH-Al.
840	Déformation Al-OH-Mg.

III.7 Conclusion

Dans ce chapitre III, nous avons présenté les résultats de la caractérisation physicochimique de la Maghnite brute sans aucun traitement chimique préalable et après échange sodique (désignée par Maghnite-Na). Cette caractérisation comporte :

- L'observation de la morphologie de surface des particules de Maghnite par MEB ;
- La détermination de la composition élémentaire (% en masse) réalisée par microanalyse X (EDS) et celle exprimée sous formes d'oxydes (% en masse) réalisée par XRF ;
- La réalisation des diagrammes DRX et l'extraction de la distance basale d_{001} caractéristique de la montmorillonite avec une seule couche d'eau interfoliaire ainsi que l'attribution des pics de diffraction aux divers composants que sont la montmorillonite associée aux impuretés courantes que sont la cristobalite et le quartz ;
- La réalisation des thermogrammes TG, DTG et ATD qui présentent deux pertes de masse endothermiques caractéristiques de la montmorillonite : la première à faible température attribuée à la libération d'eau moléculaire adsorbée et la seconde à température plus élevée attribuée à la déshydroxylation de la feuille octaédrique dans la structure de la Maghnite ;
- La réalisation des isothermes d'adsorption/désorption sous N_2 puis l'extraction des propriétés texturales que sont : la surface spécifique (S_{BET}) à partir de la transformée de BET, du volume de micropores (V_{DR}), volume de mesopores (V_0) et du volume total (V_{Total}) à partir de la transformée de Dubinin-Raduskhkevich et de la surface externe (A_s) à partir de la transformée de la fonction alfa-s ainsi que du diamètre de micropores à partir des fonctions de distribution de la taille des pores (NLDFT).
- La réalisation des spectres infrarouge en mode ATR et détermination des bandes d'absorption caractéristiques de la montmorillonite qui est le composant principal de la Maghnite et attribués aux groupes OH structurels de la couche O et aux liaisons Si-O de la couche T.

Les résultats obtenus ont confirmé la nature montmorillonitique de la Maghnite et le succès de l'échange sodique réalisé.

Chapitre IV

Application de la CPE modifiée par la Maghnite-Na à l'électroanalyse

IV.1 Voltampérométrie cyclique du cadmium et du plomb

Les ions de cadmium et de plomb ont été caractérisés séparément par voltampérométrie cyclique sur une CPE modifiée par 10% de Maghnite-Na à une vitesse de balayage de potentiel de 50 mV/s et à température ambiante. Les voltampérogrammes de CV ont été réalisés à une concentration de 10 μM Cd^{2+} et 10 μM Pb^{2+} dans HClO_4 (0,01 M) sur 20 cycles consécutifs et sont présentés sur les courbes IV.1.A et B respectivement.

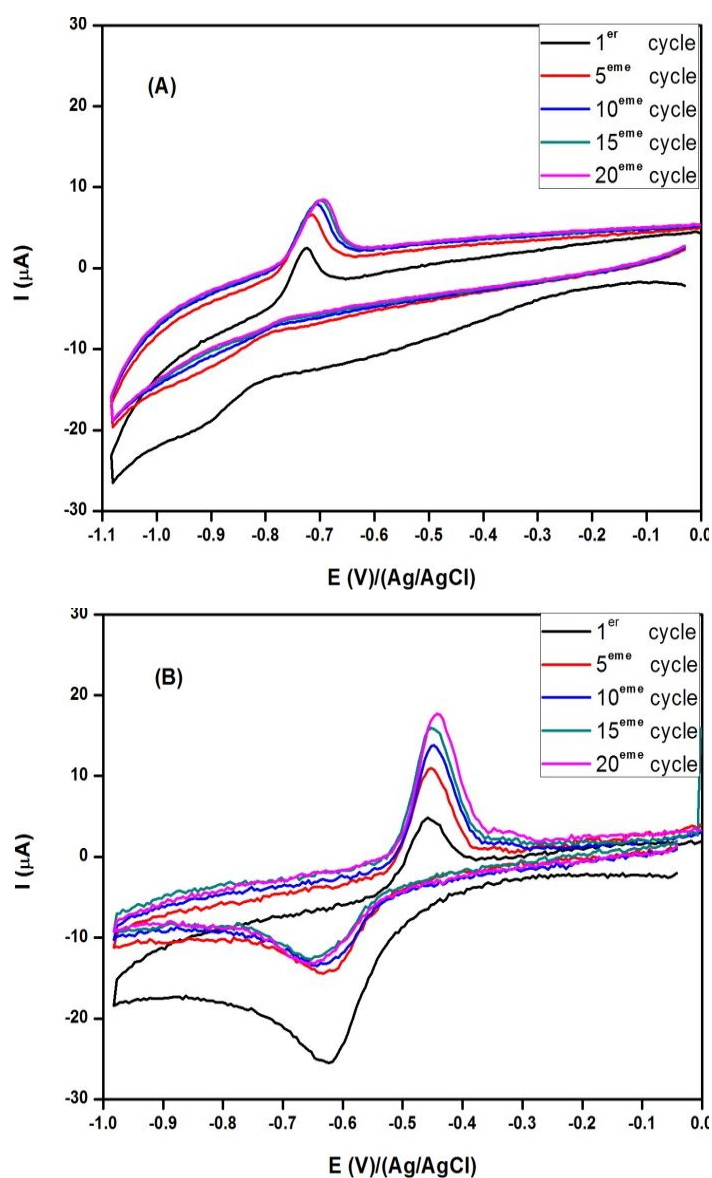


Figure IV.1 : Voltampérogrammes de CV sur CPE/Maghnite-Na(10%) dans HClO_4 (0,01 M) à 50 mV/s obtenus à partir de A) Cd^{2+} ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) et B) Pb^{2+} ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

Les voltampérogrammes de CV de plomb ainsi que de cadmium montrent deux pics: un pic cathodique attribué à la réduction du cation métallique accumulé sur la surface de la CPE modifiée par 10% de Maghnite-Na et un pic anodique attribué à la réoxydation et redissolution du métal précédemment déposé. Dans le cas du plomb, on peut observer que l'intensité des pics

de réoxydation croît avec le nombre de cycles effectués. Cette augmentation peut être attribuée à l'accumulation croissante du cation Pb^{2+} sur la surface de la Maghnite-Na (électrode de travail). Les voltampérogrammes de CV de cadmium montrent deux pics de réduction et de réoxydation dont les intensités sont plus faibles que celles du plomb et qui varient très légèrement avec le nombre de cycles effectués. Ceci peut être attribué à une faible diffusion des cations Cd^{2+} à la surface de la Maghnite-Na et à son affinité élevée pour le plomb. Pour le 1^{ème} cycle, le plomb montre un pic de réduction à -0,62 V/(Ag/AgCl) et un pic de réoxydation à -0,45 V/(Ag/AgCl) alors que le cadmium montre un pic de réduction à -0,94 V/(Ag/AgCl) et un pic de réoxydation à -0,72 V/(Ag/AgCl).

Tableau IV.1: Paramètres de CV pour le cadmium et le plomb sur CPE modifiée par 10% de Maghnite-Na rapportés à une électrode de référence Ag/AgCl.

	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)
Cadmium	-0,94	-0,72	-0,83	0,22
Plomb	-0,62	-0,45	-0,535	0,17

IV.2 Voltampérométrie par redissolution anodique du cadmium

Le cadmium a été caractérisé par voltampérométrie à redissolution anodique en mode onde carrée sur une électrode CPE modifiée par la Maghnite-Na. Les effets du pH de préconcentration et du contenu en Maghnite ont été étudiés et optimisés séparément.

Dans cette partie expérimentale, l'étape de préconcentration ou d'accumulation est réalisée dans une solution séparée de Cd^{2+} à 10 μ M dans $HClO_4$ pendant un temps de préconcentration (t_p) de 5 mn sous potentiel à circuit ouvert et agitation constante. L'électrode de travail est ensuite retirée de la solution de préconcentration, rincée à l'eau ultrapure et transférée rapidement dans une cellule électrochimique ne contenant pas le cation analysé Cd^{2+} .

L'étape de détection par redissolution a été réalisée dans une solution $HClO_4$ 0,10 M (pH=1,4) par SWASV aux paramètres suivants : potentiel initial ou de déposition (E_d) = -1,0 V ; temps de déposition (t_d) = 60 s ; hauteur d'impulsion (P_H)= 50 mV ; largeur d'impulsion (P_W)= 20 ms ; hauteur d'échelon (S_H)= 1 mV et vitesse de balayage (v)= 25 mV/s. Il faut noter que dans la SWASV, la vitesse de balayage de potentiel n'est pas un paramètre indépendant mais relié aux paramètres S_H et S_T de la rampe de potentiel en escalier par la relation ($v=S_H/S_T = S_H/(2*P_W)$) et calculée automatiquement par le logiciel EC-Lab. Dans cette partie, le potentiel de l'électrode de travail a été mesuré par rapport à une électrode de référence (Ag/AgCl) à température ambiante. Après chaque mesure (détection), l'électrode de travail est régénérée dans une solution $NaClO_4$ 0,10 M.

IV.2.1 Réponse type par SWASV de Cd^{2+}

La figure IV.2 présente deux voltampérogrammes SWASV de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ sur une CPE non modifiée (0% de Maghnite-Na) (courbe a) et sur une CPE modifiée par 10% de Maghnite-Na (courbe b). Comme montré sur la figure IV.2, aucun pic de redissolution n'a été observé à partir de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ (état de traces) dans HClO_4 0,01 M sur la CPE sans Maghnite-Na après 5 min de préconcentration sous potentiel à circuit ouvert et agitation suivi de détection par SWASV dans HClO_4 0,10 M à un potentiel initial de -1,0 V pendant 60 s (courbe a), tandis que dans les mêmes conditions, un pic de redissolution anodique évident à -0,65 V/(Ag/AgCl) a été obtenu sur la CPE modifiée par Maghnite-Na(10%) et correspondant à la réoxydation du Cd métal précédemment déposé sur la Maghnite-Na (courbe b).

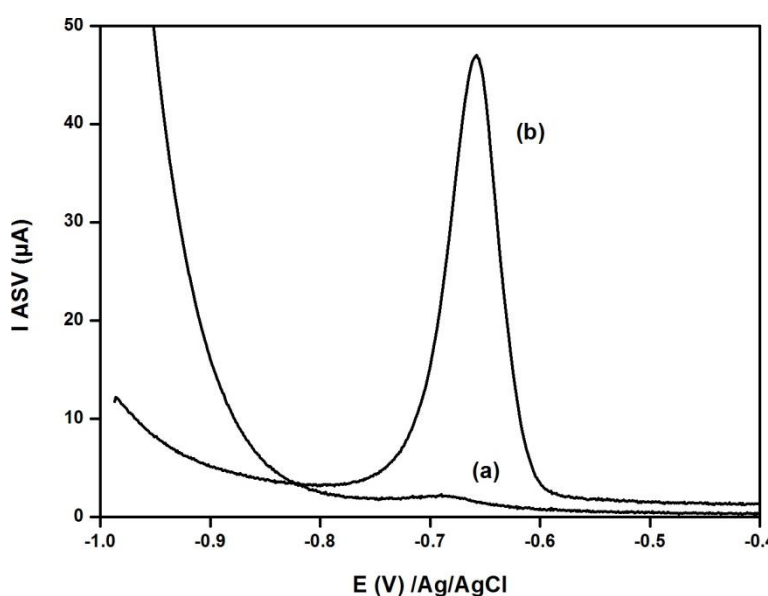
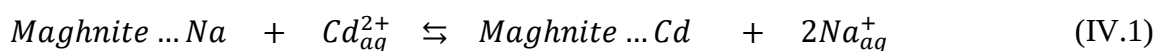


Figure IV.2 : Voltampérogrammes de SWASV : a) sur CPE non modifiée (0% de Maghnite-Na) et b) sur CPE/Maghnite-Na(10%) (après préconcentration à partir de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ dans HClO_4 0,01M pendant $t_p=5\text{mn}$ sous OCP puis détection dans HClO_4 0,10 M ne contenant pas de Cd^{2+} aux valeurs: potentiel initial ou de déposition (E_d) = -1,0 V, temps de déposition (t_d) = 60 s; hauteur d'impulsion (P_H) = 50 mV, largeur d'impulsion (P_W) = 20 ms, hauteur d'échelon (S_H) = 1 mV et vitesse de balayage (v) = 25 mV/s).

La procédure utilisée comporte deux étapes séparées:

I- La préconcentration : Le cation cible (Cd^{2+}) est d'abord préconcentré (accumulé) sous OCP sur la CPE/Maghnite-Na (Electrode de travail) par échange cationique avec les Na^+ interfoliaires de la Maghnite-Na :



Cette étape peut durer quelques minutes et est effectuée en solution agitée pour assurer un apport contrôlé des cations à la surface de l'électrode. L'électrode de travail est ensuite retirée, rincée à l'eau ultrapure et rapidement transférée dans une cellule électrochimique pour l'étape de détection dans une solution ne contenant pas de cation cible.

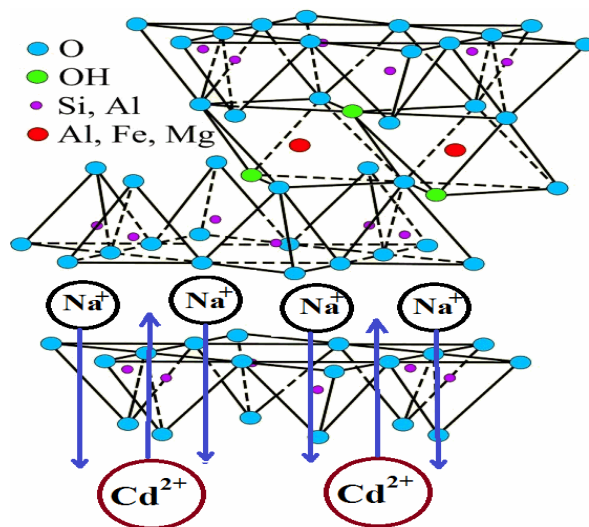


Figure IV.3 : Schéma explicatif de la préconcentration des Cd^{2+} sur la Maghnite-Na par échange cationique avec les Na^+ interfoliaires.

II- La détection : Un potentiel suffisamment négatif est appliqué à la CPE/Maghnite-Na (Electrode de travail) pour permettre la réduction des cations accumulés en surface ensuite les cations réduits sont réoxydés en effectuant un balayage du potentiel vers des valeurs plus positives en mode SWV :



L'augmentation significative du courant de pic est sans doute attribuée à la forte capacité d'échange de cations et à la forte capacité d'adsorption de la Maghnite-Na (pour les cations Cd^{2+})

Les résultats représentés sur la figure IV.2 ont été obtenus à une composition sélectionnée des milieux de préconcentration (accumulation) et de détection. En effet, l'accumulation d'ions Cd (II) sur la Maghnite-Na est réalisée par échange de cations à la faible valeur de pH choisi de 2,4 (HClO_4 0,01 M) pour assurer la présence des cations de Cd sous leur forme positivement chargée : Cd^{2+} . Pour l'étape de détection, un pH plus faible égal à 1,4 (HClO_4 0,10 M) a été choisi comme bon compromis pour assurer une désorption maximale des cations Cd^{2+} lors de la réoxydation du Cd métal déposé tout en évitant la dégradation chimique de l'aluminosilicate par

hydrolyse des centres d'aluminium en milieu acide plus fort, ce qui pourrait entraîner une diminution de la réponse voltampérométrique et une perte significative de reproductibilité [78, 79]. Comme la détection nécessitait d'abord la réduction de Cd (II) en Cd (0), il était important d'imposer un potentiel réducteur approprié. Le bas potentiel initial de -1,0 V et le temps d'électrolyse de 60 s ont été sélectionnés afin d'assurer la réduction complète des ions Cd (II) accumulés dans la Maghnite-Na. Il est important de mentionner que pendant toute la procédure analytique, aucune désoxygénation de solution n'est nécessaire ce qui simplifie la procédure électrochimique et diminue considérablement le temps d'analyse. Après chaque étape de détection, la régénération de l'électrode CPE modifiée a été réalisée en exposant l'électrode à une solution de NaClO₄ 0,10 M sous agitation constante pendant 5 min sans aucun potentiel appliqué et enfin rincée avec de l'eau ultra-pure. Après ce traitement, l'électrode n'a pas montré de courants résiduels dus à l'ion accumulé et était prête pour une nouvelle étape de préconcentration.

IV.2.2 Effet du pH de préconcentration

L'effet du pH de préconcentration sur la réponse des cations cadmium déterminés par CPE/Maghnite-Na a été étudié. La figure IV.4 montre l'effet du pH de préconcentration allant de 1,4 à 7,6 sur la réponse de 10^{-5} mol L⁻¹ Cd²⁺ sur CPE/Maghnite-Na(10%) sous les mêmes conditions expérimentales que la figure IV.2.

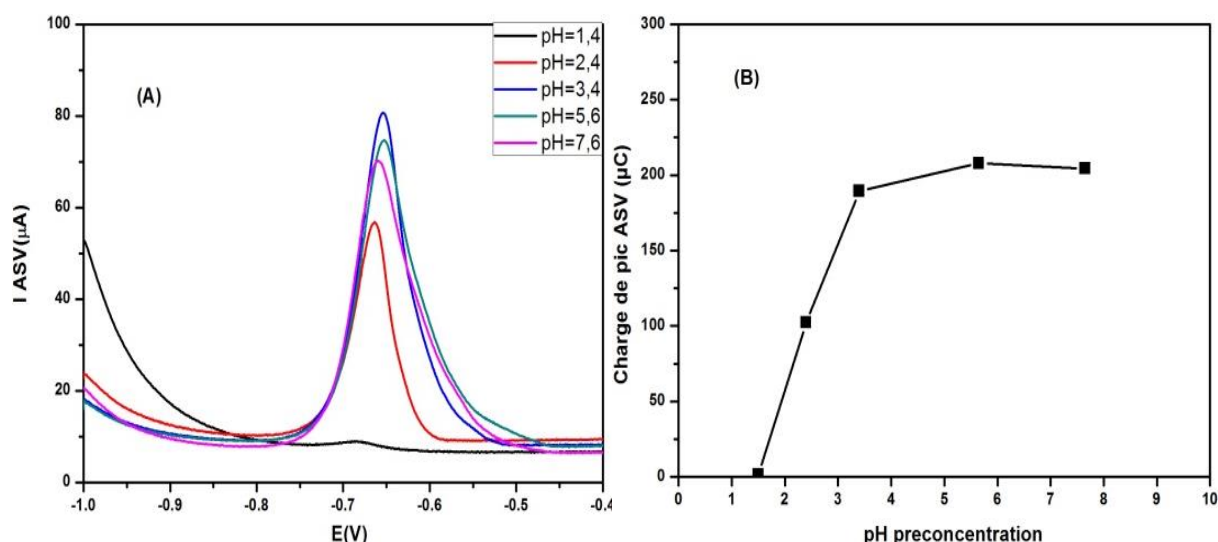


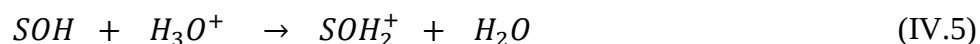
Figure IV.4 : A) Voltampérogrammes de SWASV à différentes valeurs de pH de préconcentration de 10^{-5} mol L⁻¹ Cd²⁺ sur CPE/Maghnite-Na(10%) et B) Charge de pic de redissolution. (Détection sous les mêmes conditions que la figure IV.2).

Comme le montre la courbe IV.4.B, la réponse (charge de pic de redissolution) est remarquablement influencée par les valeurs de pH de préconcentration dans la plage étudiée. En effet, en solution acide (pH=1,4) la CPE/Maghnite-Na(10%) ne présente aucune capacité d'adsorption pour les Cd^{2+} (à l'état de traces) par échange cationique puisque la charge de réoxydation enregistrée est pratiquement nulle, puis le signal augmente avec le pH de préconcentration et atteint presque un plateau autour de pH=3,4 pour devenir indépendant du pH pour toutes les valeurs supérieures de pH (3,4 - 7,6).

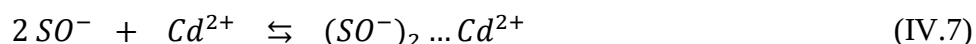
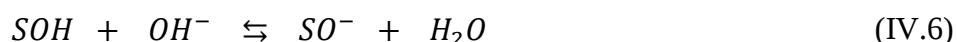
Un comportement similaire relatif à l'effet du pH sur l'élimination de plusieurs métaux toxiques par la bentonite a été rapporté dans la littérature : le cadmium, le zinc et le nickel sur la bentonite naturelle et échangée par le sodium [100, 101], le chrome sur la bentonite [102], le plomb sur la bentonite et la zéolite [103] et le plomb sur la bentonite [104]. Ce comportement a été attribuée au fait que la bentonite présente un pH de charge nulle (pcn) dans la gamme de pH initiale de 3 à 4 : pour les valeurs de pH inférieur au pcn, la surface de la bentonite est chargée positivement tandis que pour les valeurs de pH supérieur au pcn, la surface de la bentonite est chargée négativement [105]. Ainsi en milieu acide, il est possible que les groupes fonctionnels hydroxyles (SOH) de la surface de la Maghnite-Na interagissent avec l'eau formant des complexes cationiques selon les équations [99, 103]:



ou



Cette charge de surface positive interagit de manière répulsive avec les ions métalliques qui se rapprochent et les empêche d'atteindre cette surface. Il est également possible qu'une adsorption plus faible des ions métalliques à faible pH soit due à la présence en solution d'ions H^+ en excès (de rayon plus petit et de coefficient de diffusion plus grand) qui entrent en compétition avec les espèces Cd^{2+} pour les sites d'adsorption disponibles [106]. Lorsque le pH initial est augmenté de 3,4 à 7,6, la surface de la Maghnite-Na devient chargée négativement favorisant l'adsorption de l'espèce Cd^{2+} selon les équations [99, 103]:

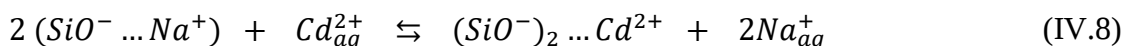


Ainsi, afin d'assurer une surface de Maghnite-Na chargée négativement et d'éviter la précipitation de métal qui apparaîtrait si des valeurs de pH plus élevées sont utilisées, une

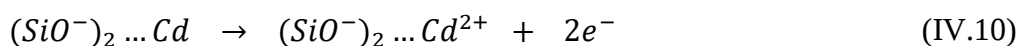
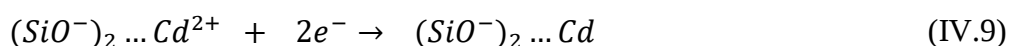
solution de pH = 3,4 ($\text{HClO}_4=0,001 \text{ M}$) conduisant à une adsorption et une solubilité optimales des cations Cd^{2+} a été retenue pour l'étape de préconcentration sur CPE/Maghnite-Na dans les études ultérieures.

L'ensemble de la procédure de préconcentration, détection et régénération de l'électrode de travail peut être expliqué par les équations suivantes :

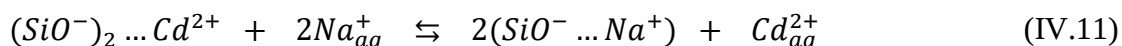
-Préconcentration (accumulation) du cadmium dans la Maghnite-Na par échange cationique :



-Détection par dépôt du cadmium métallique (réduction) suivie par sa redissolution (réoxydation) :



-Régénération de l'électrode de travail en milieu Na^+ :



IV.2.3 Effet du contenu en Maghnite-Na

La quantité optimale de la Maghnite-Na dans la CPE développée a été minutieusement étudiée par une série d'expériences où la quantité d'huile de paraffine (Nujol) a été maintenue constante à 30%, alors que dans la phase solide restante (70%), la quantité relative de Maghnite-Na/graphite (KS6) a été modifiée de (0-70%) à (25-45%) (Tableau IV.2). Les voltampérogrammes de SWASV de cations Cd^{2+} à une concentration $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ sur la CPE/Maghnite-Na sous les mêmes conditions expérimentales que la figure IV.2 ont été enregistrés et présentés sur les courbes IV.5.A.

Tableau IV.2 : Teneur massique en Maghnite-Na de la CPE étudiée.

Maghnite-Na %	Graphite%	Nujol%
0	70	30
5	65	30
10	60	30
14	56	30
20	50	30
25	45	30

La courbe IV.5.B montre l'effet de la teneur en Maghnite-Na allant de 0 à 25% en masse sur la charge de pic de redissolution SWASV de 10^{-5} mol L⁻¹ Cd²⁺. Comme le montre la courbe IV.5.B, le signal de la CPE/Maghnite-Na (charge de pic de redissolution) croît avec la quantité croissante de Maghnite-Na utilisée dans la pâte de l'électrode pour atteindre un maximum vers 14 %. Cependant, une augmentation supplémentaire de la teneur en Maghnite-Na de 14 à 25% entraîne une diminution considérable du signal. L'amélioration du signal pour un contenu en Maghnite-Na entre 0 et 14% est attribuée à l'augmentation du nombre de sites d'échange cationique de surface : la présence de plus de Maghnite-Na entraînera plus de sites de liaison pour les cations de cadmium conduisant à l'amélioration de l'efficacité de la préconcentration du cadmium sur la CPE/ Maghnite-Na. La perte de sensibilité à des charges plus élevées (contenu en Maghnite-Na entre 14 et 25%) est due à la conductivité réduite de l'électrode attribuée à sa faible teneur en carbone (graphite).

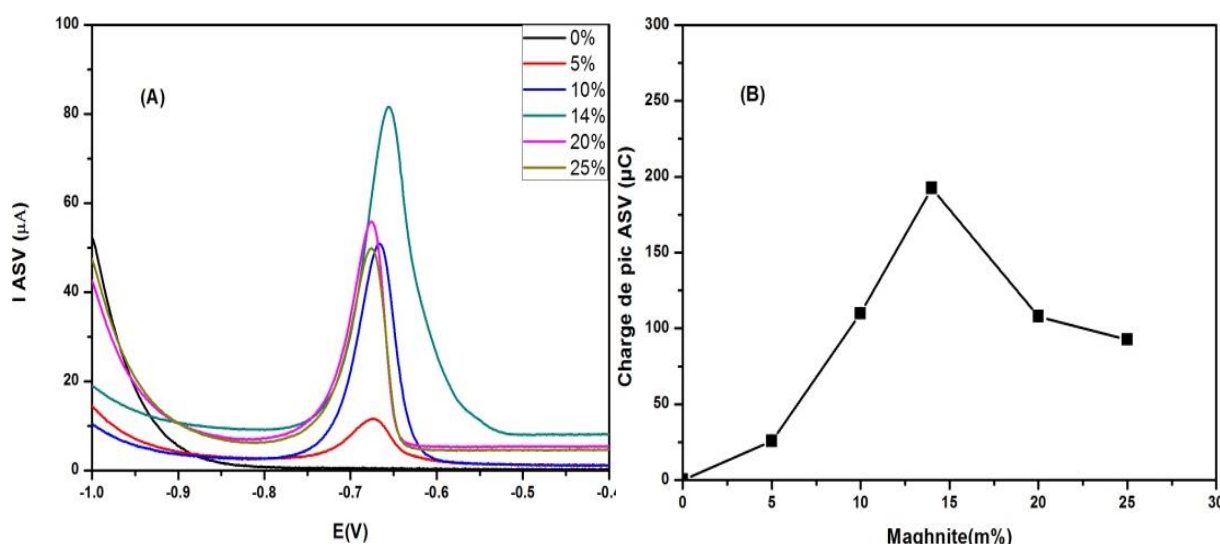


Figure IV.5 : A) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE modifiées par différents contenus en Maghnite-Na de 10^{-5} mol L⁻¹ Cd²⁺ au pH de préconcentration optimal de 3,4 et B) Charge de pic de redissolution. (Détection sous les mêmes conditions que la figure IV.2).

Ainsi, une composition optimale (graphite/Maghnite-Na/huile de paraffine) de (56%-14% - 30%) respectivement a été choisie pour la préparation d'électrodes CPE/Maghnite-Na dans les études ultérieures. On peut également noter que le graphite (KS6) utilisé présente des propriétés d'adsorption très faibles pour le cadmium à l'état de traces comme le montre la charge de pic observée sur CPE non modifiée (sans Maghnite-Na) qui est pratiquement nulle. Ainsi, toute la capacité d'adsorption de l'électrode est indubitablement due à la capacité d'échange élevée de la Maghnite-Na utilisée dans la modification l'électrode.

IV.2.4 Droite d'étalonnage du capteur électrochimique

L'étalonnage de l'électrode CPE/Maghnite-Na développée a été réalisé sous conditions expérimentales optimisées précédemment (pH de préconcentration =3,4 (HClO_4 0,001 M) et teneur en Maghnite-Na dans la CPE= 14% en masse) par l'analyse individuelle de cadmium dans le domaine 1-70 $\mu\text{mol/L}$ et de plomb dans le domaine 0,1-70 $\mu\text{mol/L}$ après préconcentration pendant 5 mn sous potentiel à circuit ouvert et agitation suivi de détection par SWASV à pH=1,4 (HClO_4 0,10 M ne contenant ni Pb^{2+} ni Cd^{2+}) sous les mêmes conditions que la figure IV.2. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.6.

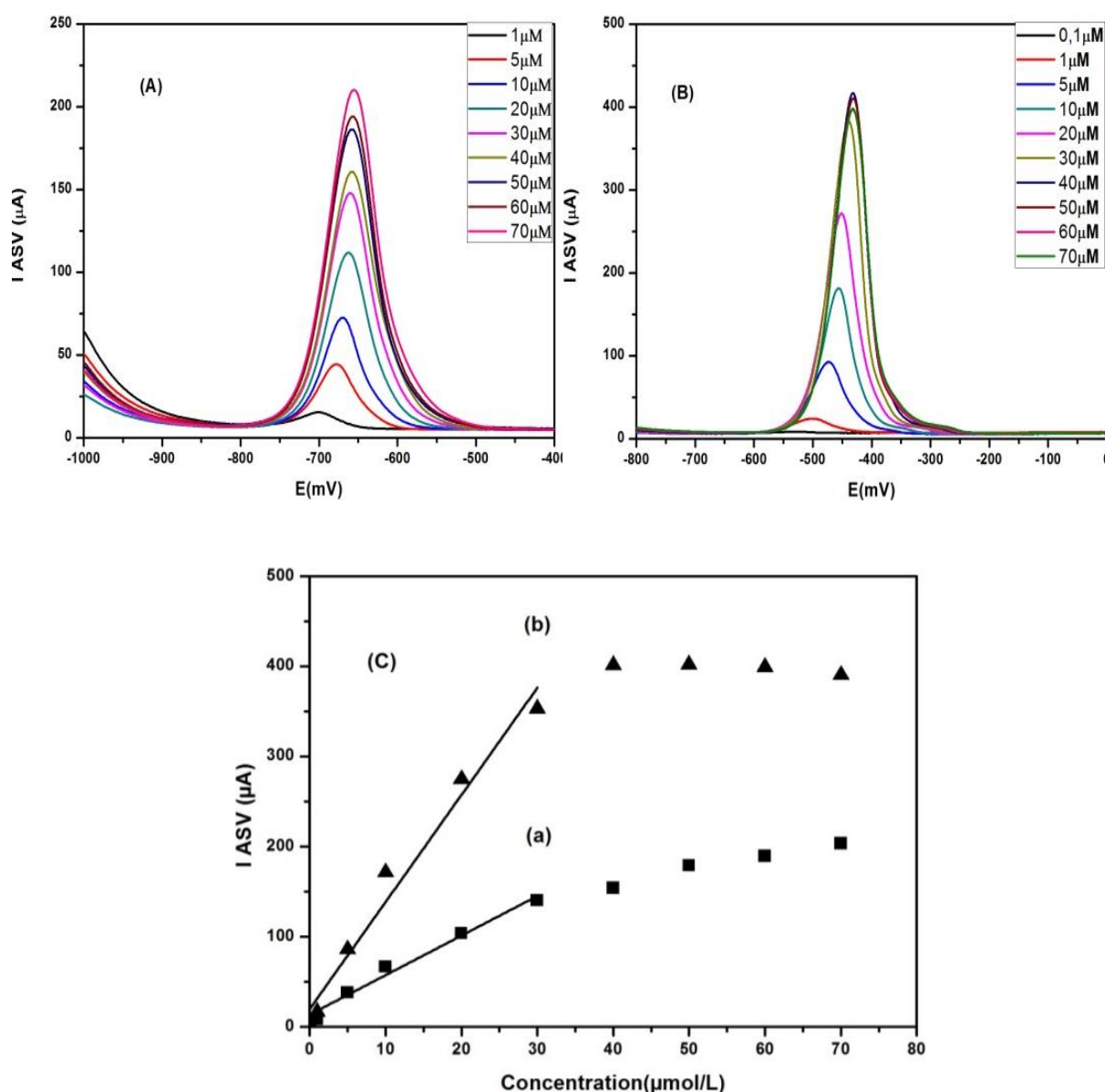


Figure IV.6 : Voltampérogrammes de SWASV A) du cadmium et B) du plomb sous conditions expérimentales optimisées (pH de préconcentration =3,4 et teneur en Maghnite-Na dans la CPE= 14% en masse) C) Courbes d'étalonnage de la CPE/Maghnite-Na pour le cadmium (a) et pour le plomb (b). (Détection sous les mêmes conditions que la figure IV.2).

Dans le cas du cadmium, le courant de pic de redissolution observé est proportionnel à sa concentration dans toute la plage étudiée (1-70 $\mu\text{mol} / \text{L}$) alors que dans le cas du plomb, le courant de pic de redissolution observé est proportionnel à sa concentration seulement dans la plage (0,1- 30 $\mu\text{mol} / \text{L}$) puis atteint un plateau pour des concentrations plus élevées de plomb (Courbes IV.6.C). L'apparition de ce plateau est attribuée à la saturation rapide des sites d'adsorption de la Maghnite-Na utilisée dans la modification de la CPE élaborée par les cations Pb^{2+} . La plus grande sensibilité observée pour le plomb peut être due à une plus grande affinité de la Maghnite-Na pour les Pb^{2+} . Les courbes d'étalonnage du courant de pic de redissolution en fonction de la concentration ont augmenté linéairement dans les plages de 1 à 30 $\mu\text{mol} / \text{L}$ et de 0,1 à 30 $\mu\text{mol} / \text{L}$ pour le cadmium et le plomb respectivement. Les équations de régression linéaire sont $I_p (\mu\text{A}) = 4,38 [\text{Cd}^{2+}] (\mu\text{mol} / \text{L}) + 13,57 (\mu\text{A})$ ($R^2 = 0,9745$) et $I_p (\mu\text{A}) = 11,88 [\text{Pb}^{2+}] (\mu\text{mol} / \text{L}) + 19,68 (\mu\text{A})$ ($R^2 = 0,9684$). Les paramètres analytiques de l'électrode développée sont résumés dans le tableau IV.3 où les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) ont été calculées comme $\text{LOD} = 3 S_d / m$ et $\text{LOQ} = 10 S_d / m$ avec m : la pente de la droite d'étalonnage et S_d : l'écart-type de trois mesures de courants de pic pour deux solutions de Cd^{2+} et de Pb^{2+} de concentration identique égale à 1 $\mu\text{mol/L}$ [107].

Tableau IV.3 : Paramètres analytiques de l'électrode développée sous conditions expérimentales optimisées : pH de préconcentration=3,4, teneur en Maghnite-Na dans la CPE =14% en masse et détection sous les mêmes conditions que la figure IV.2.

Ion	Pente ($\mu\text{A}/\mu\text{mol/L}$)	Ordonnée à l'origine (μA)	R^2	LOD ($\mu\text{mol/L}$)	LOQ ($\mu\text{mol/L}$)
Cd^{2+}	4,38 $\pm$ 0,35	13,57 $\pm$ 5,96	0,9745	0,16	0,54
Pb^{2+}	11,88 $\pm$ 0,95	19,68 $\pm$ 14,73	0,9684	0,30	1,01

En outre, nous avons comparé les performances de cette électrode CPE/Maghnite-Na(14%) développée à quelques électrodes modifiées citées dans la littérature pour la détection de Cd (II) et Pb (II) dans des conditions similaires. Nous avons résumé la composition de l'électrode, la technique et les paramètres de sensibilité et les avons compilés dans le tableau IV.4. On peut voir que le domaine linéaire de notre capteur est plus grand que ceux obtenus avec la plupart des CPE modifiées : la CPE modifiée avec diacétyldioxime [108], la CPE modifiée par la montmorillonite-Ca [110] et la CPE modifiée par un film de bismuth [111] mais un travail supplémentaire d'optimisation doit être envisagé afin d'abaisser les LOD trouvés du capteur développé : 17,98 et 62,16 $\mu\text{g/L}$ pour le cadmium et le plomb respectivement.

Tableau IV.4 : Comparaison des résultats obtenus en utilisant la méthode décrite dans ce travail à ceux rapportés dans la littérature basée sur l'ASV.

Electrode	ASV	Ion	LR (µg/L)	LOD (µg/L)	Ref
-Electrode sérigraphiée de graphite/Mercure	SWASV	Pb ²⁺	5,0 -100	1,4	[107]
		Cd ²⁺	2,5 -100	0,6	
-CPE/Diacetyldioxime	DPASV	Pb ²⁺	20,72-3108	2,07	[108]
		Cd ²⁺	28,10-2810	4,49	
-CPE/Bismuth (poudre)	SWASV	Cd ²⁺	10–100	1,2	[109]
		Pb ²⁺	10–100	0,9	
-CPE/Montmorillonite-Calcium	SWASV	Pb ²⁺	5,18-414	1,24	[110]
-CPE/Bismuth (film)	SWASV	Pb ²⁺	2,07-207	0,16	[111]
		Cd ²⁺	1,12-112	0,14	
-Electrode sérigraphiée	SWASV	Cd ²⁺	10-2000	2,9	[112]
		Pb ²⁺	10-2000	1,8	
- Electrode de bismuth (film)	SWASV	Cd ²⁺	10–90	1,0	[113]
		Pb ²⁺	5–45	0,5	
-Electrode de bismuth	SWASV	Cd ²⁺	10-100	0,05	[114]
		Pb ²⁺	10-100	0,09	
-CPE/polymère à empreinte	DPASV	Cd ²⁺	2,0-200	0,31	[115]
-GCE/Mercure (film)	DPASV	Cd ²⁺	0,07-80	0,05	[116]
		Pb ²⁺	0,1-70	0,09	
-CPE/Maghnite-Na	SWASV	Cd ²⁺	112,41-3372	17,98	Ce travail
		Pb ²⁺	20,72-6216	62,16	

L'optimisation supplémentaire envisagée concerne les paramètres de la méthode de détection utilisée (SWASV) : potentiel de déposition (E_d), temps de déposition (t_d), hauteur de l'impulsion (P_H), durée de l'impulsion (P_W) et de la hauteur d'échelon (S_H) ainsi que du temps de préconcentration (t_p). Ce travail d'optimisation est réalisé ci-après dans les parties suivantes (IV.3 et IV.4) pour les cations de plomb (Pb²⁺).

IV.3. Réponse type par SWASV de Pb^{2+}

La figure IV.7 montre le voltampérogramme type de SWASV de 10^{-6} mol L $^{-1}$ Pb^{2+} obtenu à température ambiante sur une CPE non modifiée (courbe a) et sur CPE modifiée avec 14% de Maghnite-Na (courbe b). Comme le montre la figure IV.7, aucun pic mesurable n'a été obtenu à partir de 10^{-6} mol L $^{-1}$ de Pb^{2+} sur CPE non modifiée après préconcentration à pH=3,4 (HCl 0,001 M) pendant 5 min sous potentiel à circuit ouvert (OCP) et agitation suivi de détection par SWASV à pH=1,4 (HCl 0,10 M) sous un potentiel initial à -0,80V/ECS pendant 60s (courbe a), alors que, dans les mêmes conditions, un pic anodique évident à -0,51V/ECS a été obtenu sur CPE/Maghnite-Na(14%) et correspondant à la réoxydation du métal Pb précédemment déposé sur la Maghnite de l'électrode (courbe b). L'augmentation significative du courant de pic de redissolution est indubitablement attribuée à la forte capacité d'échange cationique et à la capacité d'adsorption de la Maghnite pour les cations de plomb.

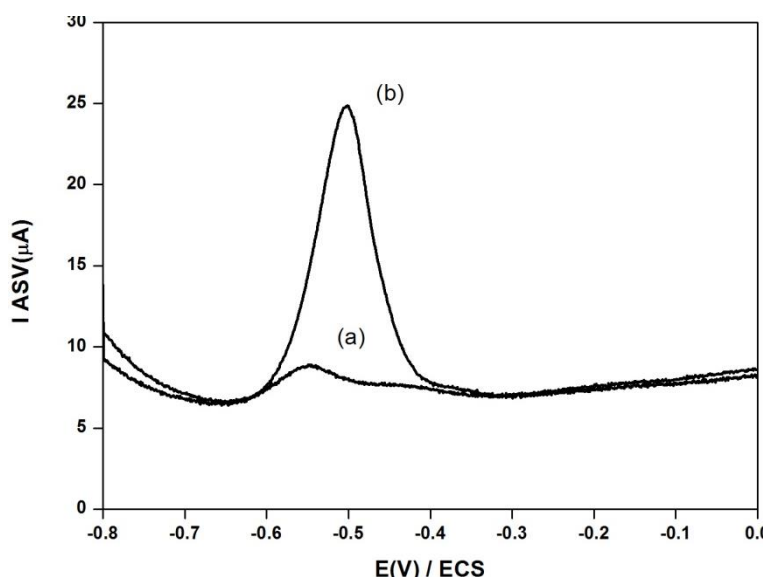


Figure IV.7 : Voltampérogrammes de SWASV a) sur CPE non modifiée (0% de Maghnite-Na) et b) sur CPE/Maghnite-Na(14%) (Après préconcentration à partir de 10^{-6} mol L $^{-1}$ Pb^{2+} dans HCl 0,001M (pH=3,4) pendant $t_p=5$ mn sous OCP puis détection dans HCl 0,10 M (pH=1,4) ne contenant pas de Pb^{2+}).

IV.4 Optimisation des paramètres de SWASV pour la détection du plomb

Dans la SWASV, le pic de réoxydation dépend de plusieurs paramètres tels que les paramètres de déposition (potentiel de déposition E_d et temps de déposition t_d), les paramètres du mode de balayage SWV (hauteur de l'impulsion : P_H , durée de l'impulsion: P_W et de la hauteur d'échelon : S_H) ainsi du temps de préconcentration : t_p . Il faut rappeler que dans cette technique (SWV), la vitesse de balayage de potentiel n'est pas un paramètre indépendant mais relié aux paramètres S_H et S_T par la relation $v = S_H/S_T = S_H/(2 \cdot P_W)$ et calculée par le logiciel EC-Lab.

Sous les paramètres optimisés trouvés précédemment dans IV.2 (pH de préconcentration=3.4 et contenu en Maghnite-Na=14%), nous avons étudié les effets des différents paramètres de la technique utilisée (SWASV) et déterminé leurs valeurs optimales. Dans cette partie expérimentale, l'étape de préconcentration est réalisée dans une solution Pb^{2+} à $1\mu M$ à pH=3,4 (HCl 0,001 M) sous potentiel à circuit ouvert et agitation constante. L'électrode de travail est ensuite retirée de la solution de préconcentration ; rincée à l'eau ultrapure et transférée rapidement dans une cellule électrochimique ne contenant pas de Pb^{2+} . L'étape de détection par redissolution a été réalisée à pH=1,4 (HCl 0,10 M). Dans cette partie, le potentiel de l'électrode de travail a été mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturée (ECS) à température ambiante. Après chaque mesure (détection), l'électrode de travail est régénérée dans une solution NaCl 0,10 M.

IV.4.1 Effet du temps de déposition (t_d)

L'effet du temps de déposition (t_d) sur l'intensité du pic de redissolution anodique (I_{pic}) a été étudié sur le domaine de 10 - 90 s sur notre CPE/Maghnite-Na(14%). La détection par SWASV a été réalisée aux valeurs ($E_d=-1,0V$, $P_H=50mV$, $P_W=20ms$ et $S_H=1mV$). Les résultats obtenus sont montrés sur la figure IV.8.

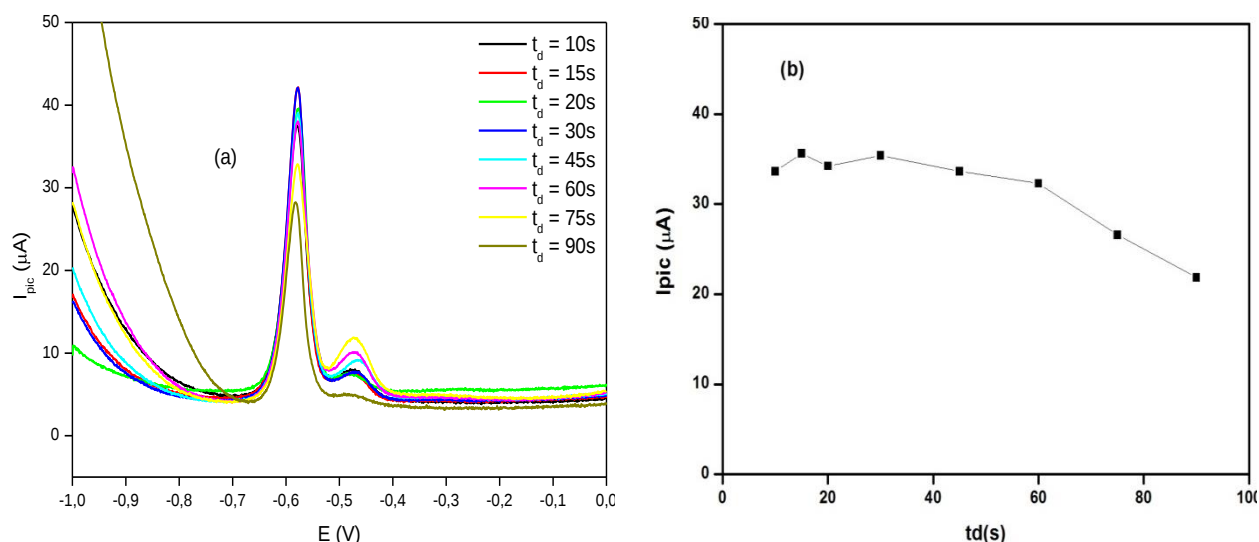


Figure IV.8 : a) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE/Maghnite-Na(14%) obtenus à partir de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1} Pb^{2+}$ à différentes valeurs de temps de déposition (t_d) et b) Variation de I_{pic} en fonction de t_d aux valeurs : $E_d=-1,0V$, $P_H=50mV$, $P_W=20ms$ et $S_H=1mV$. (Mêmes conditions que la figure IV.7).

La courbe (IV.8b) montre que pour les faibles valeurs de t_d , I_{pic} est presque constant jusqu'à t_d égale à 30 s pour diminuer ensuite aux valeurs supérieures de t_d . La constance de I_{pic} pour les

faibles valeurs de t_d traduit la rapidité du transfert électronique lors de la déposition des ions Pb^{2+} accumulés sur la surface de notre électrode. La décroissance de I_{pic} pour des t_d plus élevés peut être attribuée à la réduction concurrente des protons (H^+) présents en milieu acide qui diminue la sensibilité de notre électrode envers les Pb^{2+} . Dans la suite de notre étude, la valeur de t_d égale à 15 s a été prise comme valeur optimale de détection de Pb^{2+} sur CPE/Maghnite-Na(14%).

IV.4.2 Effet de la hauteur d'impulsion (P_H)

L'effet de la hauteur d'impulsion (P_H) sur l'intensité du pic de redissolution anodique (I_{pic}) a été étudié sur le domaine de 10 - 120 mV sur notre CPE/Maghnite-Na(14%). La détection par SWASV a été réalisée aux valeurs $E_d = -1,0V$, $P_W = 20ms$ et $S_H = 1mV$ et à la valeur optimale déterminée ($t_d = 15s$). Les résultats obtenus sont montrés sur la figure IV.9.

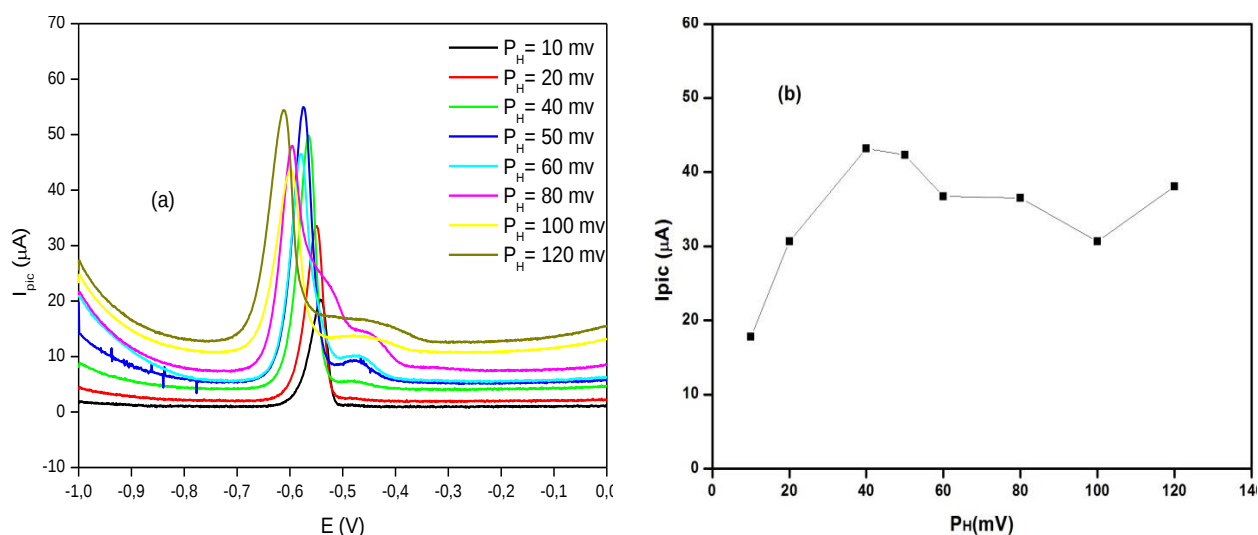


Figure IV.9 : a) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE/Maghnite-Na(14%) obtenus à partir de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1} Pb^{2+}$ à différentes valeurs de hauteur d'impulsion (P_H) et b) Variation de I_{pic} en fonction de P_H aux valeurs : $E_d = -1,0V$, $P_W = 20 \text{ ms}$, $S_H = 1mV$ et à la valeur optimale déterminée : $t_d = 15s$. (Mêmes conditions que la figure IV.7).

La courbe IV.9b montre que I_{pic} croît avec l'augmentation de la hauteur de l'impulsion (P_H) jusqu'à atteindre un maximum vers 40 – 50 mV pour diminuer ensuite aux valeurs supérieures de P_H . Dans la suite de notre étude, la valeur de P_H égale à 50 mV a été prise comme valeur optimale de détection de Pb^{2+} sur CPE/Maghnite-Na(14%).

IV.4.3 Effet de la durée d'impulsion (P_W)

L'effet de la durée d'impulsion (P_W) sur l'intensité du pic de redissolution anodique (I_{pic}) a été étudié sur le domaine de 3 - 100 ms sur notre CPE/Maghnite-Na(14%). La détection

par SWASV a été réalisée aux valeurs : $E_d = -1,0V$, $S_H = 1mV$ et aux valeurs optimales déterminées ($t_d = 15s$, $P_H = 50mV$). Les résultats obtenus sont montrés sur la figure IV.10.

La courbe (IV.10b) montre que la sensibilité de l'électrode (I_{pic}) diminue de façon hyperbolique avec l'augmentation de la durée d'impulsion (P_w) mais il a été remarqué aussi, courbe (IV.10a), que le courant capacitif croît aux faibles valeurs de P_w puisque n'ayant pas le temps suffisant de s'annuler complètement. Dans la suite de notre étude la valeur de P_w égale à 20 ms ; donnant un courant capacitif faible ainsi qu'une vitesse d'analyse acceptable (25 mV/s) a été prise comme valeur optimale de détection de Pb^{2+} sur CPE/Maghnite-Na(14%).

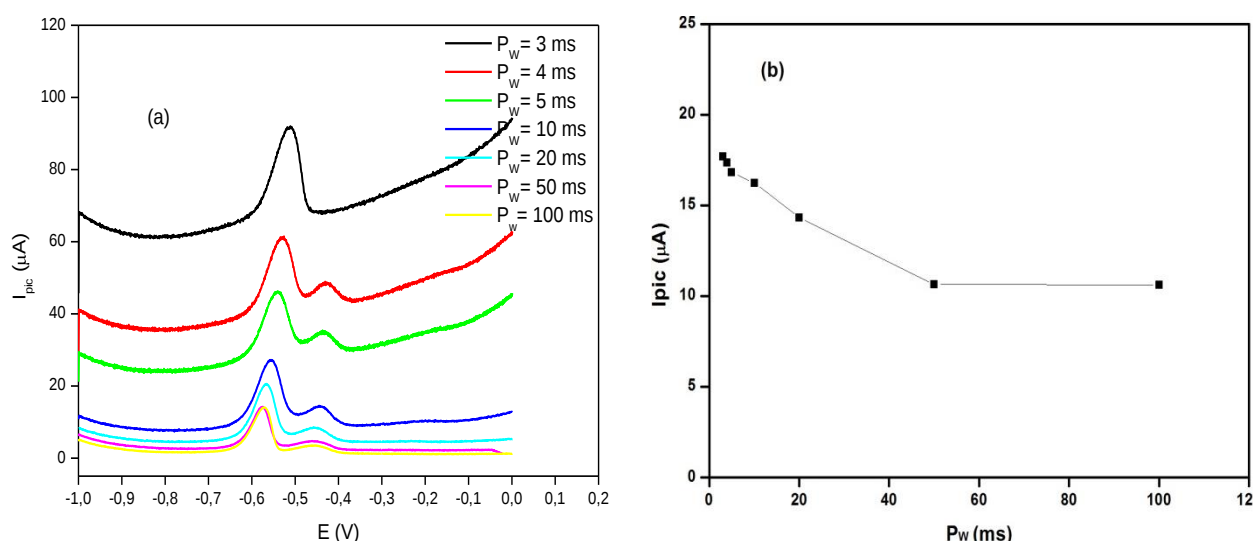


Figure IV.10 : a) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE/Maghnite-Na(14%) obtenus à partir de $10^{-6} mol L^{-1} Pb^{2+}$ à différentes valeurs de durée d'impulsion (P_w) et b) Variation de I_{pic} en fonction de P_w aux valeurs : $E_d = -1,0V$, $S_H = 1mV$ et aux valeurs optimales déterminées $t_d = 15s$ et $P_H = 50mV$. (Mêmes conditions que la figure IV.7).

IV.4.4 Effet de la hauteur d'échelon de potentiel (S_H)

L'effet de la hauteur d'échelon (S_H) sur l'intensité du pic de redissolution anodique (I_{pic}) a été étudié sur le domaine de 1 - 14 mV sur notre CPE/Maghnite-Na(14%). La détection par SWASV a été réalisée à $E_d = -1,0V$ et aux valeurs optimales déterminées ($t_d = 15s$, $P_H = 50mV$ et $P_w = 20ms$). Les résultats obtenus sont montrés sur la figure IV.11. La courbe IV.11b montre que I_{pic} croît avec l'augmentation de la hauteur d'échelon (S_H) jusqu'à atteindre un maximum vers 8 mV pour diminuer aux valeurs supérieures de S_H . Dans la suite de notre étude, la valeur de S_H égale à 8mV a été prise comme valeur optimale de détection de Pb^{2+} sur CPE/Maghnite-Na(14%).

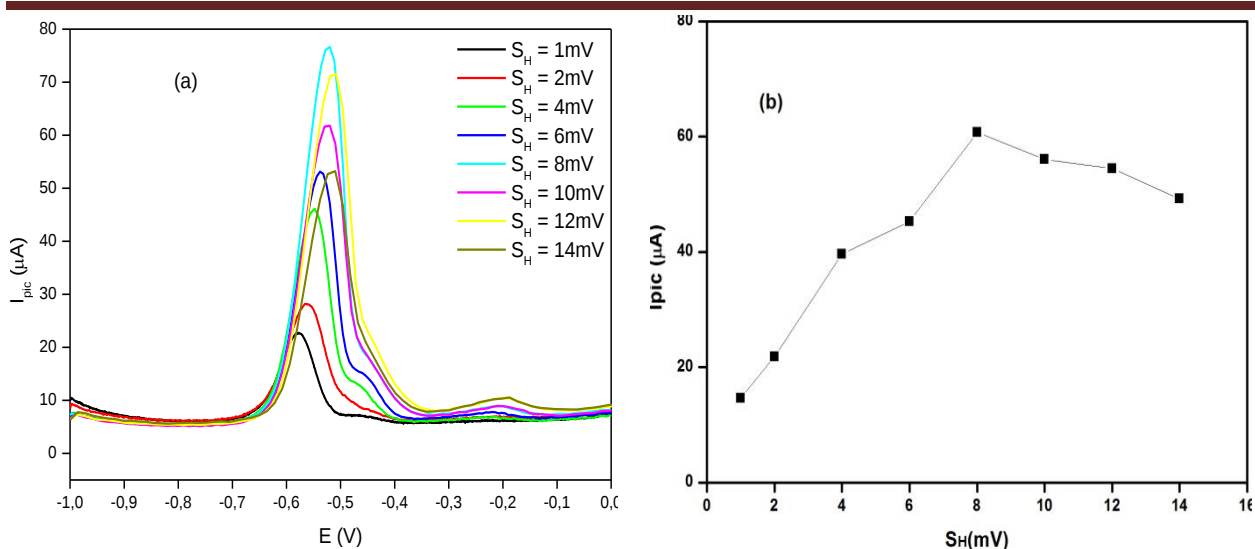


Figure IV.11 : a) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE/Maghnite-Na(14%) obtenus à partir de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1} Pb^{2+}$ à différentes valeurs de hauteur d'échelon (S_H) et b) Variation de I_{pic} en fonction de S_H à $E_d = -1,0V$ et aux valeurs optimales déterminées ($t_d = 15s$, $P_H = 50mV$ et $P_W = 20ms$). (Mêmes conditions que la figure IV.7).

IV.4.5 Effet du potentiel de déposition (E_d)

Le potentiel de déposition est un paramètre critique sur la sensibilité de la voltampérométrie par redissolution anodique. L'effet du potentiel de déposition (E_d) sur l'intensité du pic de redissolution anodique (I_{pic}) a été étudié sur le domaine de -0,4 à -1,0 V sur notre CPE/Maghnite-Na(14%).

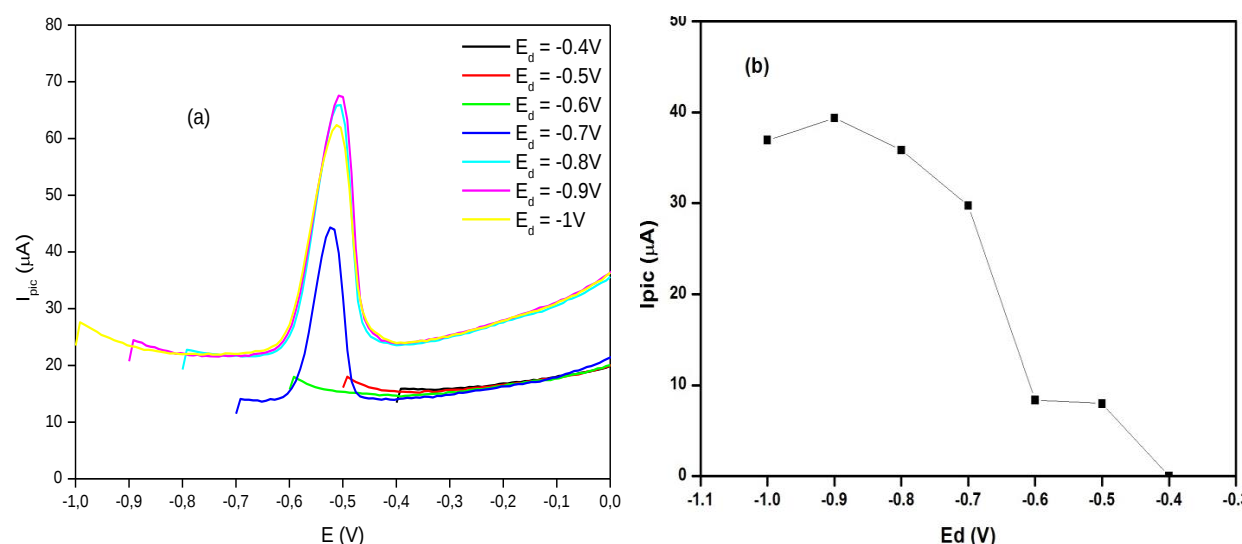


Figure IV.12 : a) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE/Maghnite-Na(14%) obtenus à partir de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1} Pb^{2+}$ à différentes valeurs de potentiel de déposition (E_d) et b) Variation de I_{pic} en fonction de E_d aux valeurs optimales déterminées : $t_d = 15s$, $P_H = 50mV$, $P_W = 20ms$ et $S_H = 8mV$. (Mêmes conditions que la figure IV.7).

La détection par SWASV a été réalisée aux valeurs optimales déterminées : $t_d=15s$, $P_H=50mV$, $P_W=20ms$ et $S_H=8mV$. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure IV.12. La courbe IV.12b montre que I_{pic} est pratiquement nul au potentiel de déposition $-0,4V$ puis croît pour des valeurs de E_d plus négatifs jusqu'à atteindre un quasi-plateau de $-0,8$ à $-1,0$ V. Pour la valeur de E_d appliquée égale à $-0,4$ V, le potentiel de réduction du plomb n'est pas encore atteint et donc la quantité d'ions Pb^{2+} réduite à la surface de l'électrode lors de la déposition est négligeable générant ainsi un courant de redissolution pratiquement nul. Dans le domaine $-0,5$ à $-0,8V$, I_{pic} croît avec la diminution de E_d et pour des valeurs de E_d inférieures à $-0,8$ V, la réduction des ions Pb^{2+} adsorbés est quasi-complète et le courant de redissolution généré est maximal et presque constant. Dans la suite de notre étude, la valeur de $-0,8$ V a été prise comme valeur optimale de détection de Pb^{2+} sur CPE/Maghnite-Na(14%).

IV.4.6 Effet du temps de préconcentration (t_p)

Le temps de préconcentration peut affecter considérablement la sensibilité de l'électrode de travail dans la SWASV. À mesure que ce temps augmente, plus d'ions de substrat s'accumulent sur la surface de l'électrode pour être réduits et déposés. L'effet du temps de préconcentration (t_p) sur l'intensité du pic de redissolution anodique (I_{pic}) a été étudié sur le domaine de 1 - 12 mn sur notre CPE/Maghnite-Na(14%). La détection par SWASV a été réalisée aux valeurs optimales déterminées : $t_d=15s$, $P_H=50mV$, $P_W=20ms$, $S_H=8mV$ et $E_d=-0,8V$. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure IV.13. La courbe IV.13b montre que I_{pic} croît avec

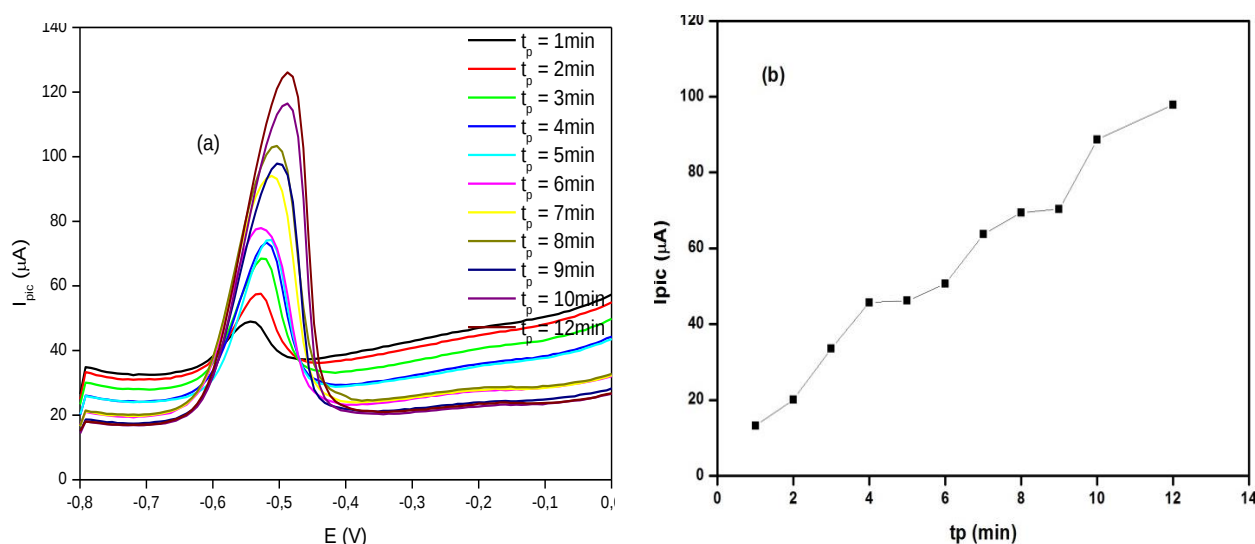


Figure IV.13 : a) Voltampérogrammes de SWASV sur CPE/Maghnite-Na(14%) obtenus à partir de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1} Pb^{2+}$ à différentes valeurs de temps de préconcentration (t_p) et b) Variation de I_{pic} en fonction de t_p aux valeurs optimales déterminées : $t_d=15s$, $P_H=50mV$, $P_W=20ms$, $S_H=8mV$ et $E_d=-0,8V$. (Mêmes conditions que la figure IV.7).

l'augmentation du temps de préconcentration (t_p) sur toute la plage étudiée (1 - 12 mn). L'augmentation du I_{pic} est due à la disponibilité des sites d'adsorption sur la surface de la Maghnite présente dans l'électrode de travail. Plus le t_p croît, plus la quantité d'ions Pb^{2+} accumulée puis réduite augmente. Dans la suite de notre étude et afin de réduire le temps de l'analyse, la valeur de t_p égale à 4 mn a été prise comme valeur optimale de détection de Pb^{2+} sur CPE/Maghnite-Na(14%).

IV.4.7 Droite d'étalonnage du capteur électrochimique

L'étalonnage de l'électrode CPE/Maghnite-Na(14%) développée a été réalisé par l'analyse de cations Pb^{2+} en solution aqueuse dans le domaine 10,3 – 414,3 $\mu g / L$ (50 nM – 2 μM) après préconcentration à pH=3,4 (HCl 0,001M) pendant $t_p=4$ mn sous potentiel à circuit ouvert et agitation suivi de détection par SWASV à pH=1,4 (HCl 0,10 M ne contenant pas de Pb^{2+}) aux valeurs optimales déterminées : $E_d=-0,8$ V, $t_d=15$ s, $P_H=50$ mV, $P_W=20$ ms ; $S_H=8$ mV et $v=200$ mV/s. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.14 qui montre que le courant de pic de redissolution obtenu est proportionnel à la concentration de Pb^{2+} dans le domaine de concentration étudiée (courbe IV.14b).

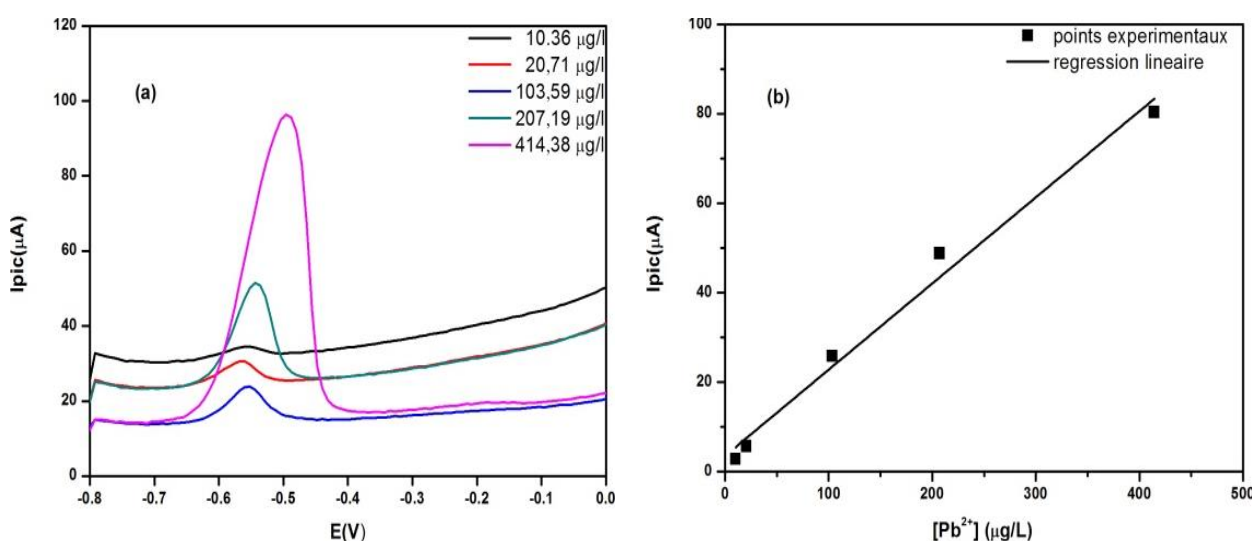


Figure IV.14 : a) Voltampérogrammes de SWASV à différentes concentrations de Pb^{2+} et b) Droite d'étalonnage de l'électrode développée sous conditions optimales: pH de préconcentration=3,4, contenu en Maghnite-Na=14%, temps de préconcentration=4min puis détection aux valeurs : $E_d=-0,8V$, $t_d=15s$, $P_H=50mV$, $P_W=20ms$, $S_H=8mV$ et $v=200$ mV/s.

L'équation de la droite de régression est $I_{pa} (\mu A) = 0,19[Pb^{2+}] (\mu g/L) + 3,48 (\mu A)$ ($R^2 = 0,9828$). La limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) ont été calculées comme ($LOD = 3 S_d / m$ et $LOQ = 10 S_d / m$) où m est la pente de la droite d'étalonnage et S_d est

l'écart-type de trois mesures de I_{pic} de la concentration Pb^{2+} la plus faible détectée ($10,3 \mu\text{g/L}$). Les paramètres analytiques de l'électrode développée sont résumés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Paramètres analytiques de l'électrode développée sous conditions optimales: pH de preconcentration=3,4, contenu en Maghnite-Na=14%, temps de preconcentration=4min et détection par SWASV aux valeurs optimales (courbe IV.14.b).

Ion	Pente ($\mu\text{A}/\mu\text{g/L}^{-1}$)	Ordonnée à l'origine (μA)	R^2	LR ($\mu\text{g/L}$)	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
Pb^{2+}	$0,19 \pm 0,01$	$3,48 \pm 2,70$	0,9828	10-414	8,5	28,5

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre IV, nous avons présenté la caractérisation électrochimique de l'électrode à pate de carbone modifiée par la Maghnite-Na par voltampérométrie cyclique (CV) et voltampérométrie par redissolution anodique en mode onde carrée (SWASV).

-Les voltampérogrammes de CV de solution aqueuse de cadmium et de plomb ont permis de déterminer les potentiels de pic anodique et cathodique du Cd et du Pb sur CPE modifiée par la Maghnite-Na.

-Les voltampérogrammes SWASV de cadmium sur CPE (non modifiée et modifiée avec Maghnite-Na) ont confirmé que la capacité de détection est due uniquement à la forte capacité d'échange de cations et capacité d'adsorption de la Maghnite-Na pour les cations de cadmium.

Dans cette première partie, les effets du pH de préconcentration et du contenu en Maghnite-Na ont été étudiés et leurs valeurs optimales déterminées (3,4 et 14%) respectivement puis utilisées dans la réalisation des deux courbes d'étalonnage pour le cadmium et pour le plomb à l'état de traces.

-La deuxième partie comporte l'optimisation des paramètres techniques de la SWASV pour la détection du plomb et la réalisation de sa courbe d'étalonnage à l'état de traces. L'optimisation concerne les paramètres de déposition (potentiel de déposition $E_d = -0,8\text{V}$ et temps de déposition $t_d = 15\text{s}$), les paramètres du mode de balayage SWV (hauteur de l'impulsion : $P_H = 15\text{s}$, durée de l'impulsion: $P_W = 20\text{ms}$ et de la hauteur d'échelon : $S_H = 8\text{mV}$) ainsi que du temps de préconcentration : $t_p = 4\text{mn}$. Après chaque mesure (détection), l'électrode de travail a été régénérée dans une solution aqueuse sodique $0,10\text{ M}$ (NaClO_4 ou NaCl).

L'optimisation des paramètres de SWASV a permis d'améliorer la limite de sensibilité de notre électrode et d'abaisser son LOD à $8,5 \mu\text{g/L}^{-1}$ pour le plomb qui est du même ordre de grandeur que la limite fixée par l'OMS permettant ainsi d'envisager son utilisation pratique comme capteur électrochimique dans la détection du plomb en solution aqueuse à l'état de traces.

Conclusion générale
et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, une nouvelle électrode modifiée à base de composite graphite-Maghnite a été développée et utilisée avec succès pour la détection du cadmium et du plomb à l'état de traces en solution aqueuse par voltampérométrie à redissolution anodique (ASV).

La Maghnite-Na a été obtenue par échange sodique de la Maghnite brute (sans aucun traitement chimique préalable) dans une solution de NaCl comme source de Na^+ . Les propriétés physicochimiques de la Maghnite brute et Maghnite-Na ont été analysées par plusieurs méthodes : MEB, microanalyse X (EDS), fluorescence X, diffraction de rayons X sur poudre, ATG-ATD, BET- N_2 et infrarouge (ATR). Cette caractérisation de la Maghnite a permis de :

- Déterminer la composition chimique élémentaire de la Maghnite, confirmer sa nature aluminosilicate et montmorillonitique ;
- Confirmer l'intercalation réussie de sodium par échange ionique dans la Maghnite pour donner la Maghnite-Na ;
- Déterminer les valeurs des paramètres physicochimiques principaux tels que : la distance basale ($d_{001}=12,4 \text{ \AA}$), les domaines de température relatifs à la perte d'eau adsorbée ($< 200 \text{ }^\circ\text{C}$) et à la deshydroxylation ($< 600 \text{ }^\circ\text{C}$), la surface totale ($S_{\text{BET}}=86 \text{ m}^2/\text{g}$), le volume microporeux (V_{DR}), mésoporeux (V_0) et total (V_T),...

L'électrode développée est une électrode à pate de carbone modifiée par la Maghnite-Na, la technique choisie est la SWASV et les ions cibles choisis sont le plomb et cadmium en solution aqueuse. Les paramètres électrochimiques principaux que sont : le pH de préconcentration, la teneur de l'électrode en Maghnite-Na ainsi que les paramètres de la technique utilisée SWASV ont été optimisés et leurs valeurs déterminées sont : pH de préconcentration=3,4, contenu en Maghnite-Na dans la CPE=14% ; $E_d=-0,8\text{V}$, $t_d=15 \text{ s}$, $P_H=50 \text{ mV}$, $P_W=20 \text{ ms}$, $S_H=8 \text{ mV}$, vitesse de balayage de potentiel $v=200 \text{ mV/s}$ et $t_p=4 \text{ min}$. Après chaque mesure (détection), l'électrode de travail a été régénérée dans une solution aqueuse sodique 0,10 M (NaClO_4 ou NaCl).

Sous ces conditions optimales déterminées, la réponse de l'électrode développée (CPE/Maghnite-Na) était linéaire ($R^2 = 0.9828$) avec la concentration de plomb dans la gamme étudiée de 10,3– 414,3 $\mu\text{g} / \text{L}$ (51 nM – 2,0 μM) avec une limite de détection (LOD) égale à 8,5 μgL^{-1} (41 nM). Cette valeur est du même ordre de grandeur que la limite fixée par l'OMS permettant ainsi d'envisager son utilisation pratique comme capteur électrochimique du plomb en solution aqueuse à l'état de traces dans sa composition actuelle ou après modification appropriée.

Les performances et applications analytiques de cette CPE/Maghnite-Na développée peuvent être améliorées et complétées par :

- ✓ La détection de cations de métaux lourds à potentiel de réduction plus négatif (Zn,...) et plus positif (Hg,...) ainsi que d'espèces metalloïdes (As) ;
- ✓ La détection de cations de métaux lourds dans les échantillons réels et l'étude des interférences possibles ainsi que la comparaison des résultats obtenus par cette électrode développée avec ceux d'autres méthodes analytiques (SAA,...) sur un même échantillon;
- ✓ La maîtrise de la granulométrie de la poudre de Maghnite-Na utilisée en vue d'augmenter sa surface de contact et donc la surface active de l'électrode ;
- ✓ L'amélioration du processus d'échange sodique de la Maghnite, c.-à-d. du taux de sodium intercalé permettant d'augmenter sa capacité d'échange cationique;
- ✓ La modification de la Maghnite-Na par intercalation d'espèces chimiques appropriées en vue d'augmenter ses capacités d'adsorption, de sensibilité et de sélectivité ;
- ✓ La détection d'espèces organiques (phénols,...) et biologiques,...

✓ Références bibliographiques

1. J. H. Duffus, *Pure and Appl. Chem.*, 74 (5) (2002) 793.
2. M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew and K. N. Beeregowda, *Interdiscip. Toxicol.*, 7 (2) (2014) 60.
3. G. Aragay, J. Pons and A. Merkoç, *Chem. Rev.*, 111 (5) (2011) 3433.
4. World Health Organisation, "Guidelines for drinking-water quality", 4th. ed., WHO (2011).
5. H. H. Girault, "Electrochimie Physique et analytique", Edition de Presses Polytechniques Universitaires Romandes (2007).
6. A. M. Bond, "Modern polarographic methods in analytical chemistry", CRC (1980).
7. P. A. Ariya, M. Amyot, A. Dastoor, D. Deeds, A. Feinberg, G. Kos, A. Poulain, A. Ryjkov, K. Semeniuk, M. Subir and K. Toyota, *Chem. Rev.*, 115 (10) (2015) 3760.
8. R. N. Adams, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1576.
9. N. Y. Stozhko, N. A. Malakhova, M. V. Fyodorov and K. Z. Brainina, *J. Solid State Electrochem.*, 12 (2008) 1185.
10. I. Švancara, K. Vytřas, K. Kalcher, A. Walcarius and J. Wang, *Electroanalysis*, 21 (1) (2009) 7.
11. R. Srinivasan, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, (2011).
12. K.G. Bhattacharyya and S.S. Gupta, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140 (2008) 114.
13. P.K. Ghosh and A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5691.
14. C. Mousty, *Appl. Clay Sci.*, 27 (2004) 159.
15. R.E. Grim and N. Guven, "Bentonites", *Elsevier Science*, (1978).
16. M. Belbachir and A. Bensaoula, *United States Patent*, US 7,094,823 B2 (2006).
17. B.J. Alloway, "Heavy metals in soils", 3rd. ed. Springer (2013).
18. <http://www.energy.gov.dz/>, "Bilan des réalisations du secteur de l'énergie et des mines 1962-2010", (Edition 2011).
19. S. Gombert et al., "Pollution atmosphérique par les métaux", EDP Sciences (2005).
20. W. M. Haynes, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 97th ed., CRC (2017).
21. P. Srivastava, B. Singh, M. Angove, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 28-38.
22. <http://www.record-net.org>, "Record, Etat de l'art concernant la mesure des émissions et le traitement des métaux dans les fumées. Cas du cadmium, du mercure et du plomb", 2002, 214 p, n°00-0220/1A.
23. <http://www.cadmium.org>.

24. WHO Regional office for Europe, "Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution", WHO (2007).
25. B. A. Fowler, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 238 (2009) 294–300.
26. <https://www.bag.admin.ch>, "Le plomb", Office fédéral de la santé publique OFSP, Confédération suisse, (2015).
27. V. Laperche, M. C. Dictor, B. Clozel-Leloup et Ph. Baranger, "Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et sols pollués", BRGM/RP-52881-FR, 136p., (2004).
28. <https://substances.ineris.fr>, "plomb et ses dérivés inorganiques", INERIS – DRC-09-103112-08910C, (2016)
29. G. Flora, D. Gupta and A. Tiwari, *Interdiscip Toxicol.*, 2012, Vol. 5(2): 47–58.
30. <https://web.unep.org/> "Principales conclusions scientifiques concernant le plomb", United nations environment programme, UNEP (2010).
31. www.who.int/mediacentre/factsheets, "Intoxication au plomb et santé", (2017)
32. N. Ahalya, T.V. Ramachandra and R.D. Kanamadi, *Research Journal of Chemistry and Environment*, Vol.7 (4) Dec. (2003) 71-79.
33. M.G.A. Korna, J.B. de Andrade, D.S. de Jesus and V.A. Lemosc, *Talanta* 69 (2006) 16–24
34. S.L.C. Ferreira, J.B. de Andrade and M.G.A. Korna, *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 358–367.
35. http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/legislation_en.html
36. Décret exécutif n° 11-219 du 10 Rajab 1432 correspondant au 12 juin 2011 fixant les objectifs de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau des populations.
37. Hulanicki, S. Geab and F. Ingman, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 63, No. 9, pp. 1247-1250, 1991.
38. J. Mocak, A. M. Bond, S. Mitchell and G. Scollary, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 69, No. 2, pp. 297-328, 1997.
39. P. Gründler, "Chemical Sensors-An Introduction for Scientists and Engineers", Springer (2007)
40. J. Janata, "Principles of Chemical Sensors", Springer 2nd ed. (2007)
41. C. M. A. Brett, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 12, pp. 1969–1977, 2001
42. A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, "Electrochemical dictionary", 2nd. ed., Springer, Berlin, (2012).

43. P.T. Kissinger, W.R. Heineman, "Laboratory techniques in electroanalytical chemistry", CRC Press (1996).
44. C.G. Zoski, "Handbook of Electrochemistry", Elsevier Science (2007).
45. J. Wang, "Analytical Electrochemistry", 3th. ed., John Wiley and Sons (2006).
46. A.J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochimie: Principes, méthodes et applications" (1983).
47. F. Scholz, "Electroanalytical methods", 2nd. ed., Springer (2010).
48. Christopher M. A. Brett, "Electrochemistry Principles, Methods, and Applications", Oxford UP (1993).
49. V. Mirceski, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, "Square Wave Voltammetry", Springer (2007).
50. D. Arrigan, M. Thompson , A. Economou , J. Campo, S. Lunte, C. Kranz, R. Compton, A. O'Riordan, C. Banks, S. M. Reddy, "Electrochemical Strategies in Detection Science", RSC (2015).
51. S. A. Ozkan, J-M. Kauffmann, P. Zuman, "Electroanalysis in Biomedical and Pharmaceutical Sciences", Springer (2015).
52. J. L. Burgot, "Méthodes électrochimiques d'analyse", Lavoisier (2012).
53. F. G. Thomas, G. Henze, "Introduction to Voltammetric Analysis, Theory and Practice", CSIRO Publishing (2001).
54. R. A. Durst, A. J. Baumner, R. W. Murray, R. P. Buck, and C. P. Andrieux, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 69, No. 6, pp. 1317-1323 (1997)
55. I. Švancara, K. Kalcher, A. Walcarius and K. Vytras, "Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes", CRC (2012).
56. M. E. Essington, "Soil and water chemistry. An integrative approach" CRC Press (2003).
57. H.H. Murray, "Applied Clay Mineralogy. Occurrences, Processing and Application of common Clays", Elsevier (2006).
58. S. Guggenheim and al. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 54, No. 6, 2006, 761–772.
59. A. Meunier, "Clays", Springer (2005).
60. O. Touret, C. H. Pons, D. Teissier and Y. Tardy, *Clay Minerals*, 25, 1990, 217-233
61. F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly, "Handbook of clay science", Elsevier Science (2006).
62. G. Sposito, "The chemistry of soils", 2nd. ed., Oxford UP (2008).
63. A. M.L. Kraepiel, K. Keller and F.M.M. Morel, *Journal of colloid and interface science*, 1999, 43-54.
64. N. Aliouane, A. Hammouche, R.W. De Doncker, L. Telli, M. Boutahala and B. Brahimi, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 103.

65. J.R. White and A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 197 (1986) 233.
66. E. Ngameni, I. K. Tonlé, J.T. Apohkeng, R.G.B. Bouwé, A.T. Jieumboué and A. Walcarius, *Electroanalysis*, 18 (2006) 2243.
67. H. Khalaf, O. Bouras and V. Perrichon, *Microporous Mater.*, 8 (1997) 141.
68. F. Rouessac et A. Rouessac, "Analyse Chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes", 6^{ème} ed., Dunod (2004).
69. G. Burgot, J.L. Burgot, "Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications", 3th. ed. Lavoisier (2011).
70. N. Broll, "Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X", Techniques de l'ingénieur, PE 1080.
71. C. E. Chitour, "Physico-chimie des surfaces", OPU, (2004).
72. K. S. W. Sing, *Pure and Appl. Chem.*, Vol.54, No.11, 2201-2218, 1982
73. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, "Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications", 2nd. ed., Elsevier (2014).
-
74. V. C. Farmer, "the layers silicates: in the infrared spectra of minerals", Mineralogical Society. London, 331-363 (1974).
75. E. Srasra, F. Bergaya and J.J. Fripiat, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 42, No. 3, 237-241, 1994.
76. H. Paqueton, J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage", Techniques de l'ingénieur, P 865.
77. A. Walcarius, T. Barbaise and J. Bessiere, *Anal. Chim. Acta*, 340 (1997) 61.
78. I. K. Tonle, E. Ngameni and A. Walcarius, *Sens. Actuators B*, 110 (2005) 195.
79. R.G.B. Bouwe, I.K. Tonle, S. Letaief, E. Ngameni and C. Detellier, *Appl. Clay Sci.*, 52 (2011) 258.
80. J.D.G. Durán, M.M. Ramos-Tejada, F.J. Arroyo and F. González-Caballero, *J. Colloid Interface Sci.*, 229 (2000) 107.
81. F. Chouli, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada and E. Morallon, *J. Polym. Res.*, 19 (2012) 3.
82. I. Toumi, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada and E. Morallon, *J. Alloys Compd.*, 551 (2013) 212.
83. A. Zehhaf, E. Morallon and A. Benyoucef, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 23 (2013) 1485.
84. K. H. Tan, "Principles of Soil Chemistry", 4th. ed. CRC (2011).

85. H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, S. Sahnoun, C. Tiar and F. Gomri, *Appl. Clay Sci.*, 90 (2014) 81.
86. F. Arbaoui and M.N. Boucherit, *Appl. Clay Sci.*, 91–92 (2014) 6.
87. A. El-Kebir, A. Harrane and M. Belbachir, *Arab. J. Sci. Eng.*, 41 (2016) 2179.
88. A. Harrane, R. Meghabar and M. Belbachir, *Int. J. Mol. Sci.*, 3 (2002) 790.
89. O.Y. Kwon, K.W. Park and S.Y. Jeong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22 (7) (2001) 678.
90. S. Guggenheim and A.F.K. Van Groos, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 5, 433-443, 2001.
91. H.J. Salavagione, D. Cazorla-Amorós, S. Tidjane, M. Belbachir, A. Benyoucef and E. Morallón, *Eur. Polym. J.*, 44 (2008) 1275.
92. Z. Ding and R.L. Frost, *Thermochim. Acta*, 416 (2004) 11.
93. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (4) (1985) 603.
94. A. Sdiri, T. Higashi, T. Hatta, F. Jamoussi and N. Tase, *Chem. Eng. J.*, 172 (2011) 37.
95. A. Zehhaf, A. Benyoucef, R. Berenguer, C. Quijada, S. Taleb and E. Morallon, *J. Therm. Anal.*
96. J. Madejova, *Vibrational Spectroscopy*, V 31, 1, 2003, 1-10.
97. J. Madejova and P. Komadel, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 5, 410-432, (2001).
98. J Bishop, J Madejová, P Komadel, H Fröschl, *Clay Minerals*, 2002, 607-616.
99. A. Ourari, A. Flilissa, M. Boutahala and H. Ilikti, *J. Surfactants Deterg.*, 17 (2014) 785
100. E. Álvarez-Ayuso and A. García-Sánchez, *Clays Miner.*, 51 (5) (2003) 475.
101. T. Mathialagan and T. Viraraghavan, *Sep. Sci. Tech.*, 38 (1) (2003) 57.
102. W.M. Ye, Y. He, Y.G. Chen, B. Chen and Y.J. Cui, *Eng. Geol. Soc. Territ.*, 6 (2015) 533.
103. M. Hamidpour, M. Kalbasi, M. Afyuni, H. Shariatmadari and G. Furrer, *Environ. Earth Sci.*, 62 (2011) 559.
104. C.A. da Rosa, I.C. Ostroski, J.G. Meneguín, M.L. Gimenes and M.A.S.D. Barros, *Appl. Clay Sci.*, 104 (2015) 48.
105. J.M. Sperry and J.J. Peirce, *Water Environ. Res.*, 71 (3) (1999) 316.
106. E. I. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi, K.O. Adebawale and A.E. Ofomaja, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 292 (2007) 202.
107. L.F. Ribeiro and J.C. Masini, *Electroanalysis*, 26 (2014) 2754.
108. C. Hu, K. Wu, X. Dai and S. Hu, *Talanta*, 60 (2003) 17.
109. S.B. Hočevar, I. Švancara, K. Vytřas and B. Ogorevc, *Electrochim. Acta*, 51 (2005) 706.

- 110. D. Sun, C. Wan, G. Li and K. Wu, *Microchim. Acta*, 158 (2007) 255.
- 111. L. Baldrianova, I. Svancara and S. Sotiropoulos, *Anal. Chim. Acta*, 599 (2007) 249.
- 112. R. Güell, G. Aragay, C. Fontàs, E. Anticó and A. Merkoçi, *Anal. Chim. Acta*, 627 (2008) 219.
- 113. C. Kokkinos, A. Economou, I. Raptis and C.E. Efstathiou, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5294.
- 114. K.C. Armstrong, C.E. Tatum, R.N. Dansby-sparks, J.Q. Chambers and Z. Xue, *Talanta*, 82 (2010) 675.
- 115. H. Ashkenani and M.A. Taher, *Microchim. Acta*, 178 (2012) 53.
- 116. A.A. Ensafi, Z. Nazari and I. Fritsch, *Analyst*, 137 (2012) 424.

RESUME

Ce travail décrit l'élaboration d'une électrode à pâte de carbone modifiée par une bentonite (Maghnite) comme capteur électrochimique non polluant, sélectif et à faible coût pour la détection du cadmium et du plomb en solution aqueuse par voltampérométrie à redissolution anodique en mode onde carrée. Les propriétés physico-chimiques de la Maghnite ont été analysées par MEB, EDS, fluorescence X, diffraction de rayons X, TG et ATD, BET-N₂ et spectroscopie infrarouge ATR. Le pH de préconcentration et la teneur de l'électrode en Maghnite optimaux ont été respectivement de 3,4 et 14% en masse. Les valeurs optimales des paramètres de la voltampérométrie à redissolution anodique en mode onde carrée pour la détection du plomb ont été: $E_d = -0,8V$, $t_d = 15s$, $P_H = 50mV$, $P_W = 20ms$ et $S_H = 8mV$, $t_p = 4min$ et une vitesse de balayage de $200 mV / s$. Sous ces conditions optimales déterminées, la réponse de l'électrode développée était linéaire ($R^2 = 0.9828$) avec la concentration de plomb dans la gamme étudiée de $10,3- 414,3 \mu g / L$ ($51 nM - 2,0 \mu M$) avec une limite de détection (LOD) égale à $8,5 \mu gL^{-1}$ ($41 nM$).

Mots clés : Bentonite, Maghnite, Electrode à pate de carbone, Voltampérométrie par redissolution anodique, Voltampérométrie à onde carrée, Capteur électrochimique, Cadmium et Plomb.

ABSTRACT

This work describes the use of a carbon paste electrode (CPE) modified with a Bentonite clay (Maghnite) as an electrochemical non-pollutant, selective and low cost sensor for Cadmium and Lead detection in aqueous solution by SWASV. The physico-chemical properties of the Maghnite clay were analysed by SEM, EDS, XRF, XRD, TGA and DTA, N₂-BET and ATR-infrared spectroscopy.

The optimal preconcentration pH and Maghnite content in the electrode were found to be 3.4 and 14% w/w respectively. The optimal SWASV parameters' values for detection of Lead were found to be: $E_d = -0.8V$, $t_d = 15s$, $P_H = 50mV$, $P_W = 20ms$ and $S_H = 8mV$, $t_p = 4 min$ and scan rate of $200 mV/s$. Under these optimised conditions, the response of the developed electrode was linear ($R^2 = 0.9828$) with Lead concentration in the studied range from 10.3 to $414.3 \mu gL^{-1}$ ($51 nM - 2.0 \mu M$) with a limit of detection (LOD) value of $8.5 \mu gL^{-1}$ ($41 nM$).

Keywords: Bentonite, Maghnite, Carbon paste electrode (CPE), Anodic stripping voltammetry (ASV), Square wave voltammetry (SWV), Electrochemical sensor, Cadmium and Lead.

ملخص

يصف هذا العمل استخدام قطب معجون الكربون معدل مع طين البنتونيت (المغنيت) باعتبارها مستشعر كهروكيميائي غير ملوث انتقائي ومنخفض التكلفة لكشف الكاديوم والرصاص في محلول مائي باستعمال الفولتمتري النزعي المصعدي . تم تحليل الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمغنيت بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (SEM)، مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS)، تحليل فلورية الأشعة السينية (XRF)، حيود الأشعة السينية (XRD)، التحليل الحراري (TGA-ATD)، إيسوثرم الامتزاز (BET-N₂) و مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR-ATR). تم العثور على أفضل درجة حموضة التركيز القبلي ومحتوى المغنيت في القطب المعدل 3.4 و 14% ك/ك على التوالي كما تم العثور على القيم المثلى لمعاملات الفولتمتري النزعي المصعدي باستعمال الموجة المربعة للكشف عن الرصاص التي كانت: $E_d = -0.8 V$, $t_d = 15 s$, $P_H = 50mV$, $P_W = 20 ms$, $S_H = 8 mV$, $t_p = 4 min$ وسرعة المسح $200 mV/s$. و تحت القيم المثلى كانت استجابة القطب المصمم خطية ($R^2 = 0.9828$) مع تركيز الرصاص على المدى المدروس من 10.3 إلى $414.3 \mu gL^{-1}$ ($51 nM - 2.0 \mu M$) مع حد للكشف (LOD) قيمته $8.5 \mu gL^{-1}$ ($41 nM$).

كلمات مفتاحية : البنتونيت، المغنيت، قطب معجون الكربون، فولتمتري النزعي المصعدي، فولتمتري الموجة المربعة، مستشعر كهروكيميائي، الكاديوم و الرصاص.