



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE

Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal

THESE

Présentée

Pour l'obtention du

Doctorat en Cotutelle

Par

HAROUNA MASSAI

Discipline : Chimie Physique

Spécialité : Electrocatalyse



Préparation et caractérisation des capteurs électrochimiques à base des phosphates naturels et d'argile Camerounaise : Application à l'électroanalyse des nitrates et de quelques polluants organiques et inorganiques.

Soutenue le 25 mai 2011 devant la commission d'examen :

Président : A. HAFID : Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques (Béni Mellal) – Maroc

Examineurs : M. SAJIEDDINE : Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques (Béni Mellal) – Maroc

A.ZOUHRI : Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques (Settat) – Maroc

A. ANOUAR : Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques (Settat) – Maroc

Rapporteurs : LOURA B. BENOIT : Professeur à l'Institut Supérieur du Sahel, Université de Maroua - Cameroun

KETCHA M. JOSEPH : Professeur à l'Université de Yaoundé I- Cameroun

A. CHTAINI : Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques (Béni Mellal) - Maroc

Dédicace

A Ma feuie mère *ASTA KAOURI*, Mon feu Père *MASSAI ZAKAOU*, Ma grand sœur
TOBIE MASSAI, Mon petit Frère *DJIBRILLA MASSAI* et Ma chère épouse
ROUGAYATOU LAMY.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques (LEMMI) à la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal (Maroc) à l'Université Sultan Moulay Slimane, sous la direction du Professeur Abdelilah CHTAINI et au Laboratoire de Chimie Physique de l'université de Yaoundé I (Cameroun) sous la direction Respective des Professeurs Loura B. Benoit et Ketcha Joseph Mbadcam.

Monsieur A. CHTAINI, directeur de thèse, a assuré l'encadrement de ce travail, je lui témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé et prodigué des conseils. Sa disponibilité et ses conseils précieux ont grandement facilité l'aboutissement de ce travail.

Je remercie Monsieur Ketcha Joseph Mbadcam et Monsieur Loura Bénait Benguella Professeur respectivement à l'université de Yaoundé I et à l'université de Maroua pour l'initiation et le suivi de ce travail de thèse.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur A. EL BOUADILI, Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal et à Monsieur A. EL GHMARI, Vice Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal.

Je suis très heureux de témoigner ma profonde gratitude et ma reconnaissance à Monsieur A. HAFID pour ces conseils, son soutien constant et d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur M. SAJIEDDINE Professeur à la FST (Béni- Mellal), à Monsieur A. ZOUHRI Professeur à la FST (Settat) et à Monsieur A. ANOUAR Professeur à la FST (Settat) de bien vouloir juger ce travail de thèse.

Je tiens à remercier de fond de cœur ma famille qui n'a jamais ménagé ni le temps ni son activité pour mener à son terme et dans les meilleures conditions ce travail il s'agit de : Ma Grand-Sœur TOBIE MASSAI, Mon petit frère DJIBRILLA MASSAI, Mon épouse ROUGAYATOU LAMY, Mon Grand frère NAYI MASSAI et Mon oncle MADIA KAOURI.

Je suis très profondément reconnaissant à mon ami personnel Monsieur SIDINA Mohamed Mahmoud le Mauritanien pour son soutien moral.

Cette thèse est pour moi une occasion pour remercier de près ou de loin tous ceux ou celles qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Dédicace	i
Remerciements	Erreur ! Signet non défini.
Listes des figures	viii
Liste des Tableaux	xii
Abréviations	xiii
Résumé	Erreur ! Signet non défini.
Abstract	xv
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	4
I- Introduction.....	5
I-1 Les principales causes de la pollution.....	5
I-2 Les effets de la pollution de l'eau	8
II- Généralités sur les Nitrates	8
II.1 Origine et Utilisation des nitrates.....	8
II.2 Les effets néfastes des nitrates.....	9
III- Généralités sur les pesticides	9
III.1. Paraquat	10
III.1.1. Propriétés physico-chimiques de paraquat	10
III.1.2. Toxicité de paraquat	10
III.2. Diquat	11
III.2.1. Propriétés physico-chimiques.....	11
III.2.2. Toxicité de diquat	11
III.3. Paramètres physicochimiques du paraquat et du diquat	12
IV- Les polyphénols	12
IV.1 Nitrophénol.....	12
IV.1.1 Utilisation de Nitrophénol	13
IV.1.2. Propriétés physico-chimiques de Nitrophénol.....	13
IV.1.3. Toxicité de Nitrophénol.....	14
V- Les métaux Lourds	14
V.1 Introduction.....	14
V.2. Les effets des métaux lourds sur l'environnement	14
V.3. Les Effets des métaux lourds sur la santé humaine	15
VI- Généralités sur les argiles et les phosphates naturels.....	16

VI.1 Les Argiles.....	16
VI.1.1 Définition de l'argile	16
VI.1.2 Utilisation des argiles	16
VI.2 Les phosphates naturels (PN)	17
VI.2.1 Introduction	17
VI.2.2 Utilisation des phosphates naturels.	17
VII- Mode de détection et de conversion des substances chimiques par voie électrochimique. 18	
VII.1 Généralités sur les électrodes modifiées.	18
VII.1.1 Modification de la surface des électrodes solides.	20
VII.1.1.1. Modification covalente.....	20
VII.1.1.2. Modification par adsorption	20
VII.1.1.3 Modification par film polymérique ou modification multicouches.	21
VII.1.2. Modification directe : les électrodes à pâte de carbone	23
VII.1.2.1. Electrodes à pâte de carbone à liant non conducteur	24
VII.1.2.2. Electrode à pâte de carbone à liant conducteur	24
VII.2. Application des électrodes modifiées pour le contrôle de l'environnement	25
VII.2.1. Introduction	25
VII.2.2. Les Nitrates	25
VII .2.2.1. Méthodes d'analyse des nitrates.....	25
VII.2.2.2. Méthodes électrochimiques d'analyse des nitrates.	25
VII.2.3. Les pesticides.	26
VII.2.3.1. Méthodes d'analyse des résidus de pesticides	26
VII.2.3.2. Méthodes électrochimiques d'analyse des résidus de pesticides	26
VII.2.4. Métaux lourds.....	27
VII.2.4.1. Méthodes d'analyse des métaux lourds.....	27
VII.2.4.2. Méthodes électrochimiques d'analyse des métaux lourds	28
VII.2.5. Nitrophénol	29
VII.2.5.1. Méthodes d'analyse de nitrophénol	29
VII.2.5.2. Méthodes électrochimiques d'analyse de Nitrophénol	30
VII.3. Application des électrodes modifiées.....	30
VII.3.1. Les électrodes métalliques	30
Références.....	33
Chapitre II : Techniques expérimentales	42
I. La voltamétrie.....	43

I.1. Composants et principes des techniques voltamétriques.	43
I.2. Analyses voltamétriques [1].....	44
I.2.1. La voltamétrie cyclique.....	44
I.2.2. La voltamétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry).....	48
II. Mesure d'impédance électrochimique.....	48
III. Chronoampérométrie.....	51
IV. Chronopotentiométrie.....	52
V. Spectrométrie infrarouge.....	53
VI. Diffraction des rayons X.....	54
VII. Microscopie électronique à balayage.....	54
VIII. Surfaces spécifiques d'échanges (méthode BET).....	55
Références.....	56
Chapitre III : Etude de la réduction des ions nitrate sur les électrodes de cuivre modifiées	57
III-1- Electroréduction des nitrates sur une électrode de cuivre.....	58
III-1- Voltammétrie linéaire à balayage.....	58
III-2- Electroréduction des nitrates sur une électrode de cuivre modifiée par les phosphates naturels.....	66
III.2.1. Composition du minerai de phosphates naturels.....	66
III.2.2. Composition de la matière phosphatée.....	67
III.2.3. Structure des apatites.....	67
III.2. 4. Electrodes de cuivre modifiées par le phosphate naturel.....	68
III.2.4.1. Partie expérimentale.....	69
III.2.4.1.1. Réactifs.....	69
III.2.4.1.2. Procédure.....	69
III.2.4.2. Résultats et discussion.....	69
III.2.4.2.1. Morphologie de la surface.....	69
III.2.4.2.2. Analyses électrochimiques de surface.....	72
III.2.4.2.3. Electroréduction des nitrates.....	74
III. 3. Electroréduction des nitrates sur une électrode de cuivre modifiée par l'argile camerounaise	78
III.3.1. Caractérisation physico- chimique de l'argile.....	78
III.3.2. Voltamétrie cyclique.....	78
III.3.3. Réduction des ions nitrates sur l'électrode d'argile.....	79
III.3.3.1 Voltamétrie cyclique.....	79
III.3.3.2 Voltamétrie linéaire.....	80

III.3.3.3. Voltamétrie à onde carrée	81
Références.....	83
Chapitre IV : Préparation et caractérisation des électrodes à base des argiles camerounaises.	86
IV.1. Electrode de cuivre modifiée par les argiles Camerounaises. Application à l'électroanalyse des pesticides.....	87
IV.1.1. Généralités sur le paraquat et le diquat.....	87
IV.1.2. Partie expérimentale	88
IV.1.2.1. Réactifs et procédure	88
IV.1.3. Résultats et discussion.....	88
IV.1.3.1. Caractérisation de l'électrode de cuivre modifiée par l'argile	88
IV.1.3.2. Courbes voltammétriques	90
IV.1.3.3. Détection des pesticides sur l'électrode d'argile	95
IV.1.3.3.1- <i>Courbes voltamétriques</i>	95
IV.1.3.3.2 <i>Effet de la concentration du paraquat</i>	96
IV.2. Electrode de cuivre modifiée par les argiles Camerounaises. Application à l'électroanalyse des métaux lourds.....	98
IV.2.1. Electroanalyse du plomb et du cadmium.....	98
IV.2.2. Détection des ions Pb ²⁺ et Cd ²⁺ par l'électrode d'argile	98
IV.2.3.-Influence de temps d'accumulation du cadmium.....	99
IV.2.4.-Courbe de calibration du cadmium	100
IV.2.5.-Détection du plomb	101
IV.2.5.1 Courbe de calibration du plomb	101
IV.2.6. Spectre MET.....	102
Références.....	107
Chapitre V Application à l'électroanalyse du Lait.....	108
V- Généralités : Electroanalyse des nitrates dans le lait.....	Erreur ! Signet non défini.
V. 1. Généralités sur le nitrate	109
V.1.1. Sources des nitrates.....	109
V.2) Les nitrates dans l'habitat.....	111
V.3) Impact des nitrates sur l'environnement.....	114
V.4) Impact sur la santé humaine	115
V.5) Différentes méthodes d'analyse des nitrates	117
V.6) Réglementation actuelle	118
V.7) Recommandation en vertu des principes de précaution.....	119

V.8. Méthodes d'analyse des nitrates	120
V.2 Partie Expérimentale.....	122
V.2.1. Capteurs électrochimiques	122
V.2.2 Application analytique du capteur EMMI. Capt.....	124
V.2.2.1. Collecte de lait dans la Région Tadla Azilal.....	124
V.2.2.2 Protocole de manipulations.....	126
V.3. Résultats et discussions.....	126
V.4. Electroanalyse de paraquat et diquat dans le lait	135
V.4.1. Courbe d'étalonnage enregistré pour la paraquat dans le lait.....	135
V.5. Analyse du paraquat dans le lait collecté dans la région.	136
References.....	138
CONCLUSION GENERALE	141

Listes des figures

Figure 1: Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.	43
Figure 2 : Fonction imposée.....	45
Figure 3: Voltamogramme cyclique enregistré pour une espèce Red seule en solution.....	45
Figure 4: Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps.	49
Figure 5: Voltamogramme résultant de la voltamétrie à onde carrée.	49
Figure 6: Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique	50
Figure 7: Chronoampérogramme typique ; i_{res} le courant résiduel [8].	51
Figure 8: Chronopotentiogramme typique d'un système électrochimique réversible.	52
Figure 9. Voltammogrammes linéaires enregistrés pour une électrode de cuivre en milieu électrolytique $HClO_4$ (0.1M), contenant (courbe b) ou non (courbe a) $NaNO_3$ (0.235M) à 50mV/s.	59
Figure 10 : Effet de la vitesse de balayage sur l'allure du voltammogramme enregistré par une électrode de cuivre en milieu $HClO_4$ contenant $NaNO_3$ (0.235M).	59
Figure 11. Diagramme d'impédance enregistré pour une électrode de cuivre en milieu $HClO_4$ (0.1M) contenant $NaNO_3$ (0.235M).	60
Figure 12 : Voltammogramme linéaire enregistré pour l'électrode de cuivre en milieu $HClO_4$ (0.1M) contenant $NaNO_3$ (0.235M), $v = 100$ mV/s.	61
Figure 13 : Voltammogrammes linéaires enregistrés par l'électrode de cuivre en milieu $HClO_4$ (0.1M). a- contenant NO_2^- et b- contenant NO_3^- . $V = 100$ mV/s.	61
Figure 14 : Evolution du potentiel du pic (P2) avec $\ln(v)$	62
Figure 15 : Variation de la densité de courant de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.	63
Figure 16 : Evolution de la conductivité totale de la solution avec le temps d'électrolyse des nitrates.	63
Figure 17. Voltammogrammes linéaires de l'électrode de Cuivre dans $NaNO_3$ à différentes concentrations, en milieu électrolytique $HClO_4$ (0.1M), $v = 50$ mV/s.	64
Figure 18. Evolution de la densité de courant de réduction de NO_3^- avec la concentration. ...	65
Figure 19. Evolution des concentrations des nitrates consommés et des nitrites formés avec le temps d'électrolyse. $E = -0.6V$ en milieu électrolytique $HClO_4$ contenant NO_3^- (0.235M).	65
Figure 20: Projection de la maille hexagonale sur le plan 001 de l'hydroxyapatite [20].	68

Figure 21: Projection sur le plan de base 001 de la structure de l'apatite (on a retiré les	68
Figure 22 : Micrographie électronique de phosphate naturel.....	70
Figure 23 : Spectre de diffraction X de phosphate naturel après traitement.....	71
Figure 24 : Spectre d'adsorption infrarouge de phosphate naturel traité à 900°C.....	71
Figure 25 : Voltammogrammes enregistrés en milieu HClO ₄ (0.1M) pour :.....	72
Figure 26 : Courbes de polarisation enregistrées pour l'électrode :.....	73
Figure 27 : Impédance électrochimique dans HClO ₄ (0.1M) de :.....	74
Figure 28 : Voltammogrammes linéaires enregistrés en milieu HClO ₄ (0.1M) contenant NO ₃ ⁻ (0.2M), pour les électrodes : a- Cu, b- NP/Cu.....	75
Figure 29 : Voltammogrammes linéaires électrode enregistrés pour l'électrode NP/Cu en milieu HClO ₄ (0.1M) contenant NO ₃ ⁻ (0.2M) à différentes vitesses de balayage (10 à 200 mV/s).....	75
Figure 30: Voltammogrammes à ondes carrées enregistrés pour l'électrode NP/Cu en milieu HClO ₄ (0.1M) contenant différentes concentrations des ions nitrates.....	76
Figure 31 : Courbe de calibration représentant l'évolution de la densité de courant des pics de réduction avec la concentration des ions nitrates.....	77
Figure 32. Courbe voltampérométrique enregistré pour l'électrode d'argile en milieu HClO ₄ (0.1M), v = 50 mV/s. Effet de variation de la borne anodique.....	78
Figure 33. Courbe voltampérométrique enregistré pour l'électrode d'argile en milieu HClO ₄ (0.1M), v = 50 mV/s. Effet de la vitesse de balayage.....	79
Figure 34. Voltammogrammes enregistrés pour l'électrode d'argile en milieu HClO ₄ (0.1M) à différents temps de préconcentration. a- HClO ₄ , b-HClO ₄ T _p = 1 min, c- HClO ₄ T _p = 3 min, d- HClO ₄ T _p = 5 min, e- HClO ₄ T _p = 15 min.....	80
Figure 35. Voltammogrammes linéaires enregistrés pour l'électrode d'argile en milieu HClO ₄ (0.1M) à différents temps de préconcentration. a- HClO ₄ , b-HClO ₄ T _p = 1 min, c- HClO ₄ T _p = 3 min, d- HClO ₄ T _p = 5 min, e- HClO ₄ T _p = 15 min, f- HClO ₄ T _p = 20 min,	81
Figure 36. Micrographie électronique de l'argile Camerounaise.....	88
Figure 37. Composition chimique de l'argile Camerounaise traitée.....	89
Figure 38. Courbes de polarisation enregistrées pour les électrodes de cuivre et cuivre modifié par l'argile en milieu HClO ₄ (0.1M).	90
Figure 39. Voltammogramme cyclique enregistré pour l'électrode de cuivre modifiée par l'argile en milieu HClO ₄ (0.1M) contenant 0.02 mg/l de paraquat, la vitesse de balayage est égale à 50 mV/s.....	91
Figure 40. Effet de la vitesse de balayage sur la hauteur des pics.	92

Figure 41. Voltammogrammes enregistrés pour l'électrode de cuivre modifiée par l'argile en présence du paraquat à différentes concentrations à vitesse de balayage égale à 50 mV/s.	93
Figure 42. Courbes voltampérométriques à onde carrée dans HClO ₄ (0.1M), du paraquat (à différentes concentrations) adsorbé à la surface de l'électrode de cuivre modifiée par l'argile. Temps d'accumulation est de l'ordre de 30 min.	93
Figure 43. voltammogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode de cuivre modifiée par l'argile en milieu électrolytique HClO ₄ (0.1M), à vitesse de balayage égale à 50 mV/s. Effet du nombre de cycles.	94
Figure 44. Voltammogrammes à onde carrée enregistrés pour l'électrode d'argile en milieu HClO ₄ (0.1M) à différents temps de préconcentration.....	82
Figure 45. Courbes voltampérométrique du paraquat adsorbé sur l'argile en milieu HClO ₄ (0.1M), v= 50 mV/s.....	96
Figure 46. Etude de l'effet de la variation de la vitesse de balayage sur la réponse voltamétrique du paraquat adsorbé sur l'argile.	96
Figure 47. Effet de la concentration du paraquat sur le Voltammogramme cyclique enregistré pour l'électrode d'argile en milieu électrolytique HClO ₄ (0.1M), v =50 mV/s, temps d'imprégnation = 15 minutes.	97
Figure 48. Influence de la concentration du paraquat sur les courbes voltampérométrique à onde carrée enregistrées pour l'électrode d'argile en milieu HClO ₄ (0.1M). a- pas de paraquat, b- 310 ⁻³ mg/l, c- 5.10 ⁻³ mg/l, d- 10.10 ⁻³ mg/l, e- 15.10 ⁻³ mg/l.....	98
Figure 49. Voltammogrammes correspondant à la détection des ions Cd ²⁺	99
Figure 50. Effet du temps de pré concentration sur la densité de courant de réduction des ions Cd ²⁺	100
Figure 51. Variation de la densité du pic de réduction du cadmium à la surface de l'électrode d'argile en fonction de la concentration.	100
Figure 52. Voltammogrammes correspondant à la détection des ions Pb ²⁺ par l'électrode d'argile, en milieu HClO ₄ (0.1M). Effet de la variation de la concentration des ions Pb ²⁺	101
Figure 53 : Courbe de calibration du plomb à la surface de l'électrode d'argile.	102
Figure 54 : Spectre MET de l'argile avant réduction des métaux.....	103
Figure 55 : Spectre MET de l'argile après électroanalyse du cadmium	104
Figure 56 : Spectre de l'argile après électroanalyse du plomb et de cadmium	105
Figure 57 : Principe d'un capteur	122

Figure 58 :. Structure d'un capteur.....	123
Figure 59. Principe de fonctionnement du capteur à nitrate	123
Figure 60. Différents endroits de collecte du lait. Région Tadla Azilal.....	125
Figure 61. Square Wave voltamogrammes enregistrés en milieu perchlorate (0.1M), temps de préconcentration : 10 minutes. a- électrode imprégnées dans le lait contenant du nitrate, b- électrode imprégnée dans le lait ne contenant pas les nitrates.....	126
Figure 62. Evolution du pic de réduction de nitrate en fonction du temps de préconcentration	127
Figure 63. Squares waves enregistrés après imprégnation de l'électrode de travail dans différents échantillon du lait. Temps de préconcentration : 10 min, milieu électrolytique HClO ₄ 0.1M.....	132
Figure 64. Courbe de titrage du nitrate	133
Figure 65. Evolution de la concentration de nitrate en fonction des échantillons étudiés	134
Figure 66. SQW enregistrés pour différentes concentrations du paraquat dans le lait	135
Figure 67. Courbe d'étalonnage du paraquat dans le lait	136

Liste des Tableaux

Tableau 1: Paramètres physicochimiques du paraquat et du diquat.....	12
Tableau 2: Propriétés physicochimiques du p-nitrophénol.	13
Tableau 3: La composition minéralogique du phosphate de la région de Khouribga [21].	66
Tableau 4. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de Tafel enregistrées pour les électrodes étudiées, en milieu HClO ₄	73
Tableau 5. Résumé de paramètres électrochimiques déduits à partir des droites de Tafel.	90
Tableau 6. Résultats de l'analyse sur différents échantillons.....	133
Tableau 7. Quantité de nitrate absorbée par l'organisme par jour en fonction du poids corporel.....	134

Abréviations

EPC :	Electrode à pâte de carbone
GCE :	Electrode du carbone vitreux
ECS :	Electrode à calomel saturée
CE :	Electrophorèse capillaire
HPLC :	Chromatographie liquide à haute performance
GC-MS :	Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectroscopie de masse
HPLC-MS :	Chromatographie liquide à haute performance couplé à la spectroscopie de masse
SAA :	Spectrométrie d'adsorption atomique
SEA :	Spectrométrie d'émission atomique
ICP-AES :	Spectrométrie d'émission plasma
CVAAS :	Spectrométrie d'adsorption atomique en phase vapeur à froid
SWV :	Voltamétrie à onde carrée
CV :	Voltamétrie cyclique
DPASV :	Voltamétrie par redissolution anodique à onde carrée.
DPP :	Polarographie pulsionnelle différentielle
ASV :	Voltamétrie par redissolution anodique
DPV :	Voltamétrie pulsionnelle différentielle
EBD :	Eau bidistillée
MEB :	Microscopie électronique à balayage
RSD :	Déviat ion standard relative
HAP :	Hydroxyapatite
FAP :	Fluoroapatite
PN :	Phosphate Naturel
UV :	Ultraviolet
ME :	Microélectrodes
PQ :	Paraquat
DQ :	Diquat
MET :	Microscopie électronique à transmission

Résumé

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

Il s'agit des électrodes à pate de carbone modifiée par l'argile Camerounaise et le phosphates naturel Marocain. L'acticité et l'efficacité électrochimique des électrodes ont été évalués par voltamétrie cyclique et voltamétrie à onde carrée. La Structure et la morphologie des couches ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB).

Dans le cas de l'analyse des métaux lourds, l'intensité du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé, augmente avec la durée d'accumulation jusqu'à atteindre une limite. La cinétique d'adsorption de ces métaux sur l'argile camerounaise a été étudiée.

Nous avons testé l'efficacité d'un capteur électrochimique élaboré au laboratoire, à analyser les nitrates et quelques herbicides contenus éventuellement dans le lait collecté dans la région Tadla Azilal.

Les résultats préliminaires ont montré que les échantillons de lait dosés contiennent effectivement des quantités de nitrate à différentes doses. La variation de la concentration de nitrate dépend principalement des régions de collecte.

Au contraire les analyses portées sur le paraquat et le diquat ont que montré que les échantillons étudiés dans le lait respectent largement les normes internationales.

Abstract

INTRODUCTION GENERALE

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

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

Dans notre équipe d'électrochimie Moléculaire et matériaux inorganique on s'intéresse surtout à développer des électrodes solides à faible coût avec une grande activité telle que : Les matériaux à base de phosphate naturel Marocain et l'argile Camerounaise, ces matériaux peuvent être très promoteurs pour la détection des polluants organiques et inorganique contenus dans les effluents industriels etc... ainsi qu'à l'électro analyse des ions nitrates dans les eaux polluée et dans le lait.

Le Paraquat (1,1-diméthyl-4,4-bipyridylum) et le Diquat (1,1'-éthylène -2,2'-bipyridylum) sont des herbicides non sélectifs très puissants utilisés pour éliminer les mauvaises herbes dans différents types de cultures ou pour servir à des fins non agricoles. Les concentrations maximales permises par le règlement sur la qualité de l'eau potable sont présentement de $70 \mu\text{g l}^{-1}$ pour le diquat et $10 \mu\text{g l}^{-1}$ pour le paraquat.

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

La présentation de cette étude est structurée en Cinq parties :

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

Nous rappellerons aussi les différents modes de modifications des électrodes solides et à pate de carbone.

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

Dans le troisième chapitre nous aborderons, d'une part la caractérisation d'une électrode de cuivre modifiée pour l'electroanalyse des ions nitrates, la caractérisation électrochimique des herbicides adsorbées, d'autre part l'étude d'adsorption de paraquat à la surface de l'électrode modifiée par l'argile Camerounaise.

Le quatrième chapitre, fera l'objet d' analyse des résultats des traces du paraquat et du diquat en solution aqueuse à l'aide de l'électrode à pate de carbone modifiée par l'argile Camerounaise et le phosphate naturel (PN), puis nous réduirons ensuite les métaux lourds dans les eaux usées tels que le plomb et cadmium.

Nous réserverons le Cinquième chapitre pour tester l'efficacité de notre capteur électrochimique élaboré dans notre équipe d'électrochimie Moléculaire et matériaux Inorganiques, à analyser les nitrates et quelques herbicides contenus éventuellement dans le lait collecté dans la région Tadla Azilal.

CHAPITRE I :
BIBLIOGRAPHIE

I- Introduction

La pollution de l'environnement est aujourd'hui un problème auquel le monde fait face. Ses conséquences sont si tragiques qu'elle suscite de nombreux débats et conférences internationales. Il faut donc surveiller les milieux naturels ainsi que la qualité de l'eau, de l'air et des sols.

La place de l'eau dans la santé constitue un important et vaste sujet. C'est pourquoi pour cette thématique, il a fallu se limiter aux éléments qui ont une fonction plus essentielle dans le maintien de la santé humaine, « ne dit-on pas l'eau c'est la vie », soit principalement ceux relatifs à l'eau potable, aux activités de contact et à la consommation des produits halieutiques.

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

Malheureusement, les populations et les industries s'installent très souvent à proximité des cours d'eau, pour des raisons utilitaires ou par choix de ce mode de vie. Dans le monde, plus de deux milliards de personnes n'ont pas accès à l'eau potable. Dans le pays où l'eau manque, les populations sont obligées de consommer et d'utiliser le peu d'eau dont ils disposent. Les réseaux hydrographiques des pays industrialisés reçoivent dont les rejets agricoles, industriels et municipaux, résultats des activités anthropiques liées à la productivité économique ou à la nécessité de combler les besoins des habitants.

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

I-1 Les principales causes de la pollution

On distingue plusieurs formes de pollution :

a) *La pollution naturelle*

Pendant des siècles, compte tenu de la faible densité des populations et de l'absence de véritables technologies, la pollution se résumait en fait à une forme « naturelle » de

dégradation. Les eaux souterraines contiennent quelques impuretés, même si elles ne sont pas affectées par les activités humaines.

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

A cela s'ajoutent les eaux de pluie susceptibles d'engendrer une forte pollution de l'environnement surtout après une longue période de sécheresse.

b) La pollution domestique

La pollution domestique est importante dans le domaine de l'utilisation de l'eau. Cette dernière provient de l'utilisation quotidienne de l'eau dans les foyers. Les eaux usées domestiques regroupent les eaux dites « ménagères », comme les eaux usées de cuisine ou de salle de bain (on retrouve des graisses, des savons et détergents) et les eaux de toilettes. A cela s'ajoute les eaux usées rejetées par les installations collectives, comme les hôpitaux les commerces, les bâtiments scolaires, ou bien encore les hôtels etc...

c) La pollution agricole

Les pesticides, les engrais, les herbicides et les déchets animaliers sont des sources agricoles de contamination des eaux souterraines. Les sources agricoles de contamination sont nombreuses et variées: débordement des engrais et des pesticides pendant la manipulation, écoulement du chargement et lavage des pulvérisateurs de pesticide ou de tout autre équipement d'application, utilisation de produit chimique etc...

Une région agricole qui manque de drainage est considérée par beaucoup de fermiers comme étant terre perdue du point de vue du revenu. Ainsi, ils peuvent installer des tuiles de drain ou des puits de drainage pour rendre la terre plus productive. Les puits de drainage servent alors de conduit direct aux eaux souterraines pour les déchets agricoles.

Le stockage de produits chimiques agricoles près des conduites d'eaux souterraines, telles que les puits, les trous d'évier, est susceptible de s'accumuler et de provoquer une

contamination. La contamination peut également se produire quand des produits chimiques sont stockés dans des secteurs découverts, non protégés du vent et de la pluie.

d) La pollution industrielle

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

L'activité économique moderne exige le transport et le stockage de la matière employée dans la fabrication, le traitement, et la construction. De cette manière, une partie de ce matériel peut être perdue par débordement, par fuite, ou par mauvaise manipulation. L'élimination des pertes, associée aux activités ci-dessus, est une autre source de contamination des eaux souterraines. Certaines entreprises, habituellement sans accès aux réseaux d'égouts, se servent dans les eaux souterraines peu profondes. Elles emploient des fosses ou des puisards secs, ou envoient l'eau usagée dans les réservoirs septiques. Tout ceci peut mener à la contamination des sources souterraines d'eau potable. Les fosses et les puisards secs provoquent l'infiltration des déchets directement dans le sol. Les systèmes septiques ne peuvent pas traiter les pertes industrielles. Les pratiques en matière de disposition d'eau usagée de certains types d'entreprises, telles que des stations-service d'automobile, fabricants de composant électrique ou de machine, processeurs de photo, sont particulièrement concernés parce que les déchets qu'ils génèrent sont susceptibles de contenir des produits chimiques toxiques. Les autres sources industrielles de contamination incluent: le nettoyage des réservoirs ou la pulvérisation d'équipement sur la terre, l'évacuation de déchets dans les systèmes septiques ou les puits secs et le stockage de matériaux dangereux dans des secteurs découverts ou dans les secteurs qui n'ont pas des garnitures avec des drains ou des bassins de captation. D'autre part, les souterrains et les réservoirs de stockage contenant des produits pétroliers, des acides, des dissolvants ou des produits chimiques peuvent avoir des fuites dues à la corrosion, à des défauts ou à des problèmes dans les installations,... L'exploitation du carburant et des minerais non combustibles peut créer une contamination des eaux souterraines. Les problèmes proviennent du processus d'extraction lui-même, de l'élimination des déchets, et du traitement des minerais et des déchets qu'il crée.

De très nombreuses molécules sont donc susceptibles de polluer les écosystèmes aquatiques. Toutefois, nous nous intéresserons dans cette étude à la pollution par des micropolluants organiques et/ou minéraux à cause des nombreuses maladies qu'ils causent par

la consommation d'une eau non potable sur plusieurs personnes qui n'ont pas accès à l'eau potable.

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

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

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

II- Généralités sur les Nitrates

II.1 Origine et Utilisation des nitrates

L'industrialisation des pratiques culturales, et en particulier l'emploi massif d'engrais, est la cause principale d'une préoccupante pollution des nappes souterraines par les nitrates. L'agriculture constitue souvent la première cause des pollutions des nitrates dans les ressources en eau. Elle est caractérisée par d'importants rejets d'azote, de nitrates et de nitrites, que l'on trouve en forte concentration dans les engrais mais également dans les lisiers et purins d'élevage. Les nitrates sont donc des composés naturels présents dans tous les écosystèmes. Cependant leurs origines proviennent souvent de l'épandage des engrais dans les champs et sur les pelouses pour nourrir les végétaux, conséquence ils sont entraînés par les pluies directement dans les étangs et les cours d'eaux voisines par le ruissellement de surface, ou via les canalisations des réseaux de drainage.

II.2 Les effets néfastes des nitrates.

Le risque environnemental le plus cité est celui de la pollution de l'eau potable ou de l'eutrophisation des eaux, lorsque les engrais, organiques ou minéraux, répandus en trop grande quantité par rapport aux besoins des plantes et à la capacité de rétention des sols, qui dépend notamment de sa texture, sont entraînés vers la nappe phréatique par infiltration, ou vers les cours d'eau par ruissellement.

La connaissance de leurs effets toxiques est relativement récente. A forte dose, le nitrate a des conséquences désastreuses sur l'homme et les animaux. Il peut générer des produits toxiques et même cancérigènes, le nitrate très soluble dans l'eau des lacs favorise le phénomène d'eutrophisation.

III- Généralités sur les pesticides

Les pesticides (insecticides, raticides, fongicides, et herbicides) sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les animaux ou les plantes jugés nuisibles aux plantations. Malheureusement, tous les pesticides épandus ne remplissent pas leur emploi. Une grande partie d'entre eux est dispersée dans l'atmosphère, soit lors de leurs applications, soit par évaporation ou par envol à partir des plantes ou des sols sur lesquels ils ont été répandus. Disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, ils retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols d'où ils sont ensuite drainés jusque dans les milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration). Les pesticides sont ainsi aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine toutes les eaux continentales : cours d'eau, eaux souterraines et zones littorales.

Les pesticides sont très rarement employés à l'état pur pour des raisons principalement de sécurité [1], mais elles sont sous formes diluées dans des préparations liquides ou sèches. Les différents produits entrant dans ces compositions, sont des adjuvants de formulation [2].

Les pesticides, produits phytosanitaires, se répartissent en plusieurs grandes familles dont les herbicides pour lutter contre les mauvaises herbes, les insecticides contre les insectes, les fongicides contre les champignons. Ces nombreux produits de synthèse sont susceptibles de toucher les cours d'eau et l'eau souterraine des zones de culture intensive où ces produits sont largement utilisés. La quantité de pesticides présents dans l'environnement est donc très difficile à évaluer d'autant plus que les phénomènes de dégradation peuvent donner des sous-produits inconnus, dans certains cas, plus toxiques que le pesticide de départ.

Ces dernières années, l'inquiétude grandit en raison des risques possibles que présente la présence de ces pesticides dans l'eau et les aliments [3-5] pour la santé publique et les écosystèmes [6-9]. Dans le présent travail nous intéresserons à deux herbicides largement utilisés au Cameroun et au Maroc à savoir le paraquat et le diquat.

III.1. Paraquat

Le paraquat (dichlorure 1,1-diméthyl-4,4-bipyridylium) est un herbicide de contact comportant deux noyaux pyridyle qui est le plus souvent commercialisé sous forme de dichlorure de paraquat. Il est utilisé dans la lutte contre les mauvaises herbes aquatiques, les mauvaises herbes dans les cultures semencières et les vergers, comme dessiccant et défoliant pour les fanes de coton, du maïs, du riz et de pomme de terre et comme matériel d'aide à la récolte du soja.

III.1.1. Propriétés physico-chimiques de paraquat

Le paraquat n'a pas de pression de vapeur mesurable et il est très soluble dans l'eau (environ 620 g l⁻¹ à 20°C) [10]. Appliqué sous forme de dichlorure à la surface des plantes, le paraquat fait l'objet d'une photodégradation en dichlorure de 4-carboxyl-1-méthylpyridinium et en chlorhydrate de méthylamine [11].

Il peut aussi subir la dégradation microbienne et, en raison de la présence de l'ion paraquat chargé positivement, il est rapidement et complètement adsorbé sur les particules d'argile dans la couche supérieure du sol [11]. Une fois inactivé par le sol, le paraquat ne disparaît que très lentement et il est peu probable qu'il atteigne la nappe phréatique par lixiviation [12]. Lorsqu'on l'applique dans les systèmes aquatiques, il disparaît rapidement, en l'espace de six à quatorze jours, à cause de son adsorption dans les sédiments et les plantes et de son prélèvement par les plantes [11].

III.1.2. Toxicité de paraquat

Le paraquat est extrêmement toxique vis-à-vis de ceux qui l'utilisent. On compterait, de par le monde, quelques deux mille décès d'utilisateurs par an. Les effets toxiques du paraquat sont principalement dus aux cations et aux anions des halogènes [13]. Une majeure inquiétude est l'ingestion accidentelle et délibérée de l'ingrédient actif trouvé dans l'herbicide, surtout que les petites quantités de paraquat sont fatales. L'exposition à l'ingrédient actif concentré est un problème pendant le mélange et la charge des vaporisateurs.

L'empoisonnement tranchant peut résulter au niveau de système respiratoire et affecter le système nerveux et les reins. Il cause beaucoup de cas d'empoisonnement humain, avec le poumon qui est le tissu cible fondamental [14]. La mort est causée généralement par une fibrose pulmonaire évolutionnaire et une prolifération de l'épithélium pulmonaire [15]. Dans les pays en voie de développement, les conditions incontrôlées d'usage d'herbicides rendent l'usage très difficile et par conséquent est à l'origine des problèmes de la santé.

III.2. Diquat

Le Diquat (dibromure 1, 1'-diméthyl-4, 4'-bipyridilium) est un hydrocarbure cyclique, dérivé du pyridilium synthétisé pour la première fois par Budavari en 1996 [16]. Il est exclusivement plus largement utilisé. Il est commercialisé en général sous forme de sel de dibromure ou de dichlorure monohydraté [17]. Il est employé comme agent de dessiccation avant la récolte de diverses cultures semencières, pour le défanage de la pomme de terre et pour la destruction des mauvaises herbes aquatiques.

III.2.1. Propriétés physico-chimiques

Le diquat est une poudre cristalline de couleur jaune pâle stable en conditions neutre et acide [16,18], instable en condition alcaline (hydrolyse) [17]. Il n'est pas volatil et n'a pas de pression de vapeur mesurable [19].

En raison de sa double charge positive, le cation du diquat est solidement adsorbé sur les minéraux argileux négatifs du sol [20]. Par conséquent, il demeure dans les couches supérieures du sol pendant une longue période [21], et il est peu probable qu'il soit lixivié dans la nappe phréatique. Le diquat appliqué comme dés herbant dans les milieux aquatiques disparaît de l'eau après quatre semaines par adsorption sur les plantes et les sédiments [22]. La photodécomposition contribue également à la disparition du diquat dans l'eau [22].

III.2.2. Toxicité de diquat

Le diquat présente une certaine affinité pour le foie et le rein mais une faible affinité pulmonaire [17]. L'ingestion d'une quantité massive de diquat est responsable d'une nécrose généralisée, d'abord digestive puis myocardique, hépatique et rénale [23]. La symptomatologie digestive est au premier plan (douleurs buccales, pharyngées). En 24 heures s'installent une insuffisance circulatoire, une insuffisance rénale aiguë, une hépatite toxique, des troubles de conscience, des convulsions puis un coma et l'intoxiqué décède parfois de troubles du rythme ventriculaire [24].

L'atteinte hépatique est modérée. La fibrose pulmonaire, caractéristique du paraquat n'a pas été décrite [17], probablement par faible affinité du diquat pour le tissu pulmonaire [25]. Le diquat a donc la réputation d'être moins toxique que le paraquat, réputation en partie non justifiée par les six décès sur onze cas publiés [26]. La mortalité est en fait élevée [27] rétro sternale, abdominale avec vomissements abondants et diarrhées souvent hémorragiques.

III.3. Paramètres physicochimiques du paraquat et du diquat

Les concentrations maximales permises par le Règlement sur la qualité de l'eau potable sont présentement de 70 $\mu\text{g l}^{-1}$ pour le diquat et de 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ pour le paraquat. Leurs caractéristiques chimiques sont rassemblées dans le tableau 1:

Tableau 1: Paramètres physicochimiques du paraquat et du diquat.

Paramètres physico-chimiques	Paraquat	Diquat
Masse atomique	257.2	344.07
Température de fusion	175-180°C	180 °C
Température d'ébullition (P= 1 Atm)	>300°C	300°C
Solubilité	620 g l ⁻¹	700 g l ⁻¹
pH	6-7	6-7
Limite de qualité	0.01mg l ⁻¹ [28]	0.07mg l ⁻¹ [29]

IV- Les polyphénols

IV.1 Nitrophénol

Le phénol et ses dérivés se trouvent sur de nombreuses listes prioritaires de polluants étudiés [30] et se classent parmi les composés organiques toxiques les plus importants [31]. La source principale est l'industrie de fabrication et de procédé. Les composés Nitro-aromatique tels que, le nitrobenzène, nitrotoluènes et les nitrophenols sont largement trouvés dans l'environnement: dans l'eau douce, dans les environnements marins et dans l'atmosphère.

Les Nitrophenols sont présents dans les effluents industriels qui fabriquent des explosifs, des colorants, et aussi dans les effluents d'irrigation agricoles [32]. Les composés Nitroaromatiques peuvent être formés par des réactions atmosphériques photochimiques à cause de la présence des oxydes de l'azote (NO₂) par l'émission de gaz industriel et

automobile [33]. Ces composés ont été détectés dans les eaux industrielles, eaux douces et marines [34].

IV.1.1 Utilisation de Nitrophénol

Les Nitrophenols sont parmi les polluants organiques les plus communs dans les eaux industrielles et agricoles.

Ces composés sont impliqués dans la synthèse de beaucoup de produits chimiques, en particulier, les pesticides, insecticides, herbicides et les fongicides. Ils sont utilisés dans la production de teintures, peinture et le caoutchouc.

IV.1.2. Propriétés physico-chimiques de Nitrophénol

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

Les nitrophénols sont des acides quasiment forts stables. On interprète l'accroissement de stabilité de la base conjuguée par la résonance du doublet non liant de l'oxygène avec le cycle aromatique substitué par les groupes nitro attracteurs inductifs et mésomères. Puisqu'il s'agit d'acidité relative à un solvant donné en l'occurrence l'eau et non d'acidité en phase gazeuse, il faut tenir compte de la solvataion différente de l'acide et de sa base conjuguée.

Le nitrophénol est légèrement soluble dans l'eau froide. Ses caractéristiques chimiques sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2: Propriétés physicochimiques du p-nitrophénol.

Paramètres	Valeurs
Masse molaire (g/mol)	139.11
Couleur	Jaune léger
Etat physique	Poudre cristalline
Point de fusion (°C)	44-45
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	216
Densité g/cm ³ à 14 °C	1,495
Solubilité dans l'eau (mg l ⁻¹)	1400

IV.1.3. Toxicité de Nitrophénol

Les Nitrophénols, causent des maux de tête, fatigue, nausée, et cyanosis (couleur bleue dans les lèvres, oreilles, et ongles). Ils sont toxiques aux êtres humains [35], en particulier, le para-nitrophenol (p-NPh) qui est un dérivé toxique du parathion, et il est aussi présent dans les eaux d'industries rejetées par les raffineries et fabricants de médicaments.

La désintoxication d'eau contaminée avec les composés nitroaromatiques est habituellement un processus très difficile. La présence d'un groupe nitro confère aux composés aromatiques une stabilité chimique et une résistance forte contre la dégradation microbienne [34, 36, 37]. La détection de ce composé est par conséquent une matière d'inquiétude pour le contrôle de l'environnement [38].

V- Les métaux Lourds

V.1 Introduction

L'homme a utilisé les métaux lourds et continue à les utiliser. Parfois avec inconscience ou pire, en toute conscience. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire. Car les métaux lourds sont aussi des toxiques puissants. On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 [39]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. Ceux-ci sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ils sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger à proprement parler. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants.

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic) [40]. Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent les appelés « éléments traces ».

V.2. Les effets des métaux lourds sur l'environnement

Les éléments traces, présents sous une forme particulière dans les sols, apparaissent sous l'effet de l'érosion.

Le ruissellement sur les surfaces imperméables ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Outre que les phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement. De fait de leurs propriétés physicochimiques intéressantes (thermiques, électriques, mécaniques, catalytiques, etc...) les métaux lourds sont très largement utilisés. L'industrie métallurgique et minière est la principale source d'émission humaine, le plomb étant présent dans les déchets d'exploitation. On peut citer également la présence de plomb dans les batteries automobiles. Les rejets atmosphériques sont responsables de la quasi-totalité des métaux, mercure, cadmium, arsenic, chrome, plomb.

V.3. Les Effets des métaux lourds sur la santé humaine

Le plomb peut se retrouver dans l'eau et les sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau et lors de l'usure des peintures au plomb. Ainsi les soudures au plomb utilisées dans la fabrication des boîtes de conserve peuvent également contaminer les aliments [41]. Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme. C'est un élément toxique par inhalation et ingestion: saturnisme, toxique pour les organismes vivants (plantes etc.), perturbe la photosynthèse et d'autres mécanismes du métabolisme. Il a des effets toxiques sur le système nerveux central et périphérique. Les enfants exposés de manière prolongée à de faibles doses de plomb peuvent développer le saturnisme (maladie caractérisée par divers troubles : croissance, développement du système nerveux central, développement intellectuel et comportement). Chez les adultes, à fortes doses, celui-ci peut induire des troubles de la reproduction, des insuffisances rénales, et des encéphalopathies.

Le cadmium est connu depuis les années de 2^{ème} siècle. Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques) [42], le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec des aliments. Chez l'homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension.

Une exposition de courte durée à des fortes concentrations de poussières ou de fumées, de composés de cadmium est irritante pour les cellules des systèmes respiratoires et gastro-intestinaux [43]. Une exposition de courte durée à des concentrations de cadmium supérieures aux concentrations maximales recommandées peut causer des nausées, des vomissements, de la diarrhée, des crampes musculaires, de la salivation, des troubles sensoriels, des lésions hépatiques, des convulsions, un état de choc et de l'insuffisance rénale.

Lors d'une exposition prolongée à des concentrations supérieures aux limites recommandées, le cadmium peut entraîner de l'emphysème, des dommages aux reins et au foie et le ramollissement des os.

VI- Généralités sur les argiles et les phosphates naturels

VI.1 Les Argiles

VI.1.1 Définition de l'argile

L'argile désigne tout matériau naturel composé des grains fins, qui passe à l'état plastique en présence de teneurs en eau appropriées et durcit par séchage ou par chauffage [44], la plasticité étant l'aptitude du matériau à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage. Les applications scientifiques et technologiques des argiles sont très nombreuses et dépendent pour la plupart non seulement de la structure et des propriétés spécifiques de l'espèce argileuse considérée mais aussi et souvent de sa minéralogie locale c'est-à-dire des minéraux ou impuretés qui lui sont associées et susceptibles de modifier certaines de ses propriétés. Or pour un même type d'argile, les impuretés varient d'une région du globe à l'autre, il s'en suit que les traitements que doit subir le matériau argileux pour la même application varieront également.

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

VI.1.2 Utilisation des argiles

Les argiles sont utilisées par l'homme depuis la nuit des temps [44]. Leur emploi, par exemple pour la fabrication de briques de terre crue, de pisé, de tablettes d'argile ou de récipient a contribué au même titre que l'agriculture au développement des premières civilisations. Aujourd'hui elles sont employées aussi bien comme constituant mineur (Peintures, matières plastiques, cosmétiques, produits pharmaceutique, adsorbant, catalyseur, etc) que comme matière première majoritaire, par exemple pour la production de matériaux céramiques de grande diffusion. Alors que la consommation de ces produits tend à se généraliser, leur production reste très peu développée dans certains pays en voie de développement. Un certain nombre de travaux ont déjà été effectués sur des matériaux argileux camerounaise à base de kaolinite, d'illite, de palygorskite, de smectite, ou de talc. Ils ont concerné l'étude des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés catalytiques. [45,46].

VI.2 Les phosphates naturels (PN)

VI.2.1 Introduction

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

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

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

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

VI.2.2 Utilisation des phosphates naturels.

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

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

VII.1 Généralités sur les électrodes modifiées.

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

Un des objectifs essentiels des électrochimistes est le contrôle de la réactivité de l'interface électrode-solution. L'application d'un potentiel permet de faire varier le niveau énergétique de l'interface mais généralement sans contrôle de sélectivité. De façon à imposer et à contrôler les propriétés de l'interface, de nombreux chercheurs de plusieurs disciplines ont modifié la surface d'électrodes par toutes sortes de composés organiques ou organométalliques [47-50]. Depuis l'électropolymerisation du pyrrole par Diaz et ses collaborateurs [51], les électrodes modifiées ont été essayées dans des domaines d'applications divers : photosensibilisation, électrochromisme, anti-corrosion [52], batterie et accumulateur de faible poids, et également électrocatalyse [53,54]. Ces recherches permettent l'étude des réactions de transfert de matière aux interfaces solide/solution et le développement de méthodologies électro-analytiques permettant de caractériser et d'exploiter les propriétés des matériaux inorganiques tels que les zéolithes, apatite, les silices, et d'autres solides apparentés.

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

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

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée [55] désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe rédox, catalyseur, complexant, adsorbant,...) a été délibérément fixée. Les premiers dans ce domaine ont été Lane et Hubbard [56] qui, en 1973, ont démontré l'influence importante de la modification d'électrodes de platine, par adsorption de dérivés éthyléniques, sur la cinétique de réaction électrochimiques. A la suite de ces premiers travaux, les méthodes qui ont été d'abord développées pour préparer des électrodes modifiées chimiquement ont fait appel à l'adsorption ou à la fixation covalente (greffage) de molécules simples, conduisant à la modification de la surface de l'électrode par une monocouche de réactif [57,58]. Cependant, la technique de modification d'électrodes qui a été la plus développée est celle basée sur le dépôt de multicouches de réactif, opération généralement réalisée par l'adsorption de film de polymères à la surface de l'électrode, qui permet d'obtenir de véritables matériaux moléculaires d'électrode de structure tridimensionnelle [59,60].

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

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

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

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

VII.1.1 Modification de la surface des électrodes solides.

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

VII.1.1.1. Modification covalente

La modification covalente implique des liaisons covalentes entre la surface de l'électrode et le modificateur pour former une monocouche. On peut citer le travail de J. Schreurs et *al.* [61] qui ont étudié la liaison de l'ion cobalt (Co^{2+}) par une fonction amide à la surface d'une électrode de carbone vitreux.

VII.1.1.2. Modification par adsorption

Cette stratégie a été adoptée par plusieurs auteurs [62-66]. Les métaux tels que le platine, l'or, l'argent et l'acier sont depuis longtemps utilisés en raison de leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques. Ces électrodes sont très sensibles à des phénomènes d'adsorption.

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

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

supposent la mise en jeu de liaisons beaucoup plus solides et plus spécifiques dites liaisons chimiques.

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

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

a. Adsorption physique

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

b. Adsorption Chimique

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

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

VII.1.1.3 Modification par film polymérique ou modification multicouches.

Une première étude décrivant la préparation électrochimique d'un film conducteur de polypyrrole a été publiée en 1968 [67]. En 1979, Diaz et ses collaborateurs [51] décrivent une électropolymerisation du pyrrole dans l'acétonitrile. Puis, d'autres polymères ont pu être

obtenus par voie électrochimique : polyzulène, polythiophène, polyindole [68], polycarbazole [69], polyfluorènes [70].

Les premières électrodes modifiées par des complexes possédant un groupement électropolymérisable ont été décrites par Meyer et ses collaborateurs [71].

Différents complexes de fer, de ruthénium et d'osmium ont été électropolymérisés à la surface d'une électrode de platine et de carbone vitreux. D'autres électropolymérisations ont été publiées concernant des complexes à ligands polypyridines [72-74] et porphyrines [75,76].

La modification d'une surface d'or par des polymères a suscité beaucoup d'intérêt depuis la première publication de Nuzzo et *al.* [77]. Elle apparaît comme une bonne approche pour l'accumulation des espèces cibles par complexation. En effet, elle permet d'immobiliser une grande quantité de ligands à la surface d'électrode, donc d'accumuler une plus grande quantité d'analyte et d'obtenir ainsi une sensibilité plus élevée. Wallace et *al.* [78] ont étudié en 1986 une électrode modifiée par un polypyrrole fonctionnalisé par le dithiocarbamate pour la détection de cuivre.

La modification d'une électrode solide par un film de polymère permet de former des multicouches d'espèces actives à sa surface. Typiquement, les polymères utilisés pour la modification chimique d'électrode ont un groupement électrochimiquement ou chimiquement actif, comme par exemple des sites redox ou chélateurs [79,80].

Un des axes majeurs des méthodes électrochimiques est le développement des électrodes modifiées dans des études antérieures d'électrodeposition des métaux nobles (Ag, Au, Pt, Pd...) [81-83]. Il a été trouvé que le métal noble déposé offre une grande activité catalytique pour plusieurs réactions de réduction et d'oxydation.

L'état très dispersé du métal noble sur la surface de substrat, et la surface de substrat était prouvé pour être plus actif que les électrodes du métal. Viltscinka et *al.* ont été les premiers à modifier l'électrode de graphite par un film d'or afin de doser le mercure en utilisant la voltamétrie linéaire par redissolution anodique [84]. Le même film a été utilisé pour la détermination de l'arsenic en modifiant différentes électrodes comme le carbone vitreux et l'électrode de platine [85,86].

Svancara et *al.* ont utilisé l'électrode à pâte de carbone modifiée par un film de mercure pour la détermination de Zn(II) dans l'eau potable en utilisant la voltamétrie pulsionnelle différentielle par redissolution anodique [87].

Un des grands progrès dans l'électrochimie réside dans l'utilisation des électrodes chimiquement modifiées en vue d'éliminer certains polluants organiques et/ou inorganiques.

Les méthodes chimiques et photochimiques ont été remplacées par des électrodes modifiées par des oxydes [88-91] ou par des électrodes de diamant dopé au bore [92-95].

En fait, la conversion et/ou l'incinération d'une variété large de composés aromatiques peut avoir lieu à la surface de la matière des électrodes avec une efficacité satisfaisante. Dans le processus de la conversion, les composés aromatiques sont seulement transformés en composés biocompatibles pour permettre leur élimination supplémentaire par les traitements biologiques. Selon la matière de l'électrode, le mécanisme d'oxydation se fait à travers l'introduction préliminaire d'oxygène dans le réseau d'oxyde et qui en résulte un changement d'état d'oxydation du métal. Ce mécanisme a lieu dans le cas par exemple des électrodes à base d'(IrO_2 , RuO_2 , SnO_2 et PbO_2) [89,96-100].

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

Les électrodes à pâte de carbone (EPC) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [101]. Les EPCs sont préparées en mélangeant de la poudre de carbone avec un liant adapté comme la paraffine liquide ou la graisse de silicone. La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme une seringue en plastique ou un tube de verre. Une électrode à pâte de carbone chimiquement modifiée (EPCCM) est obtenue par ajout d'un réactif chimique à la mixture [102,103] la surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essai léger.

Plusieurs modes de modification de l'électrode ont été utilisés, pour la détermination d'ions ou de molécules organiques et bio-organiques : introduction dans la pâte d'un adsorbant tels que les polymères [104,105] et la silice [106], dissolution directe de molécules complexantes [107] dans le liant ou fixation de ces molécules sur un solide...

En 1964 Kuwana et *al.* [108,109] ont modifié l'électrode à pâte de carbone par dissolution de composés organiques électroactifs tels que l'antraquinone ou les 5-aminobenzophénone dans le liant. Ces auteurs ont montré que l'électrode à pâte de carbone contenant un constituant autre que le liant, peut avoir un comportement distinct, lui permettant d'améliorer ses performances. Cette méthode a beaucoup contribué au développement de cette électrode, principalement en électroanalyses [110,111]. En fonction de l'électrolyte support, l'électrode à pâte de carbone peut être utilisée dans un large domaine de potentiels, -1.4 V/ECS à +1.3 V/ECS et même atteindre un potentiel de +1.7V/ECS selon Lindquist [112].

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

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

VII.1.2.1. Electrodes à pâte de carbone à liant non conducteur

Les liants utilisés sont généralement les huiles de paraffine ou de silane, le nujol, bromoforme ou le bromonaphtalène. La vitesse de transfert des électrons diminue avec l'addition du liant [113]. Le rapport liant-carbone est déterminé selon la consistance et les propriétés désirées de la pâte. Généralement ces rapports sont de 18ml de paraffine pour 5g de carbone ou 2ml de nujol pour 1g de carbone. Dans le cas de ces électrodes, seule la fraction de composé électroactifs se trouvant à l'interface pâte de carbone-électrolyte externe participe aux transferts de charges.

Depuis 1975, les électrodes à pâte de carbone à liant non conducteur modifiées ont trouvé un grand nombre d'applications en électroanalyses des solutions [114]. Yao *et al.* [115] ont appliqué la méthode décrite par Kuwana [103] en dissolvant directement dans le liant, paraffine, un aldéhyde afin de fixer l'espèce électroactive à analyser. Cette modification de l'électrode permet l'amélioration de sa performance par une augmentation de sa sensibilité et de sa sélectivité ou par protection de sa surface de réaction non désirées.

VII.1.2.2. Electrode à pâte de carbone à liant conducteur

Dans ces électrodes, le liant conducteur peut être identique à l'électrolyte ou de nature différente. Contrairement aux électrodes à pâte de carbone à liant non conducteur, celles à liant conducteur fournissent des courbes volta-amperométriques présentant uniquement des pics attribuables, soit à des réductions, soit à des oxydations, se produisant à des potentiels bien déterminés et très reproductibles. Il convient de souligner que, quel que soit le mécanisme envisagé, les différents auteurs s'accordent pour reconnaître que la transformation électrochimique des solides incorporés dans ce type d'électrode peut être totale si les quantités de solide ne sont pas trop importantes et si les vitesses de balayage sont suffisamment faibles. Il ne s'agit donc plus de réaction superficielle, se produisant uniquement à l'interface de l'électrolyte à pâte de carbone, comme dans les électrodes à liant non conducteur avec un

échange électronique s'opérant au sein de la masse de la pâte de carbone. De ce fait les quantités d'électricité mises en jeu sont beaucoup plus grandes et on observe des quantités de courants d'oxydation ou de réduction plus importantes.

VII.2. Application des électrodes modifiées pour le contrôle de l'environnement

VII.2.1. Introduction

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

VII.2.2. Les Nitrates

VII.2.2.1. Méthodes d'analyse des nitrates

On utilise de nos jours plusieurs procédés pour éliminer ou réduire la concentration des ions nitrates en solution. On peut citer les échanges d'ions, la précipitation, l'osmose inverse, l'ultrafiltration, l'électrodialyse, le coût de traitement très élevé, l'efficacité relativement basse ou la complexité des opérations limitent les méthodes suscitées. La méthode d'analyse des nitrates par des électrodes modifiées n'est pas largement utilisée. Mais à l'heure actuelle c'est aussi l'une des meilleures méthodes de réduction de nitrates même en faible concentration.

VII.2.2.2. Méthodes électrochimiques d'analyse des nitrates.

La pollution des cours d'eau et des nappes phréatiques par les nitrates est un problème environnemental de plus en plus préoccupant. Ainsi, du fait de la pollution croissante des eaux par les nitrates, face aux limitations des techniques actuelles de traitement, il y a un intérêt évident à mettre au point une méthode d'élimination qui soit moins coûteuse, plus efficace et plus souple d'utilisation. L'équipe du Professeur Linol Roué de L'INRS-EMT ont travaillé au cours des dernières années sur l'électroréduction des nitrates sur divers électrocatalyseurs nanostructurés (Rh, Pd, Cu, Ni, alliages Cu-Ni, etc...) préparés par broyage mécanique à haute énergie ou par électrodéposition impulsionnelle. [116] Certains travaux ont été étudiés en préparant des électrodes pour le suivi en continu des ions nitrates. Ces

études ont montré que les électrodes métalliques de cuivre, de palladium permettent de déterminer en continu la variation de concentration des ions nitrates. Le fait que les électrodes soient sensibles à la présence d'une pollution due aux nitrates est l'un des objectifs de ces travaux.

VII.2.3. Les pesticides.

VII.2.3.1. Méthodes d'analyse des résidus de pesticides

Plusieurs techniques ont été décrites pour la détermination des résidus de pesticides dans l'eau telle que le dosage biologique [11,12], électrophorèse capillaire (CE) [117,118] et la chromatographie liquide à haute performances (HPLC) en utilisant la détection par UV [119,120], immunoassay [121-124], potentiométrie [125,126]. La plupart de ces techniques souffrent soit de l'instabilité du réactif ou de système instrumental, elles exigent un prétraitement étendu des échantillons. Les électrodes modifiées sont en particulier largement utilisées en analyse de traces des polluants chimiques [127-129]. De plus, leur petite taille, leur facilité d'utilisation ou encore la possibilité qu'ils offrent de réaliser des mesures sur site en fait des outils particulièrement intéressants.

VII.2.3.2. Méthodes électrochimiques d'analyse des résidus de pesticides

Actuellement, la majorité des techniques destinées à évaluer la qualité des eaux sont pratiquées au laboratoire et fournissent des informations qualitatives et quantitatives relatives à la composition des échantillons prélevés sur le terrain ainsi que des données écotoxicologiques. Sans remettre en cause l'intérêt de telles techniques, elles n'en demeurent pas moins inadaptées à une surveillance sur site en continu et en temps réel.

La diversité et la sensibilité des analyses exigées actuellement ont contraint l'expérimentateur à utiliser des techniques plus précises et plus performantes, susceptibles de fournir des résultats qualitatifs et quantitatifs dans des milieux complexes, permettant aussi l'investigation de plusieurs composés au cours d'une même opération. Les méthodes électrochimiques répondent généralement à ces critères tout en offrant d'autres avantages à savoir une excellente précision et une manipulation aisée et rapide.

Les électrodes chimiquement modifiées apparaissent justement comme des instruments capables de répondre à ces exigences. D'une manière générale, leur utilisation est simple et elles peuvent facilement être employées, *in situ*, pour des mesures en temps réel.

Les travaux récents, rapportés dans la littérature, ont montré des méthodologies analytiques qui emploient des microélectrodes (ME) à plusieurs applications comme électrode

de travail [128-134]. Leur application et construction a été augmentée intensivement, année après année. Le nombre de travaux concernant la construction, caractérisation et application des ME est considérable dans la dernière décennie [135-140]

Electrochimiquement, les pesticides ont été analysés dans les surfaces des électrodes différentes, on peut citer les métaux nobles [132], mercure [141] et d'électrodes chimiquement modifiées [142,143].

Les pesticides ont fait l'objet de très nombreuses études afin de mettre au point des électrodes modifiées à partir de technologies différentes [144]. Souza et *al.* proposent, par exemple, une microélectrode d'or pour la détection du paraquat [134]. L'électrode à pâte de carbone modifiée par la résine d'Amberlite XAD-2 a été développée pour la détermination du paraquat par voltamétrie à redissolution cathodique [145]. Cependant, la limite de détection (0.10 mg par ml) trouvée par cette méthode n'était pas très satisfaisante. De plus, les surfactants qui sont des formulants du paraquat, ont fortement perturbé cette méthode. Récemment, l'électrode du carbone vitreux modifiée par l'argile a prouvé une grande activité pour la détermination du paraquat avec une détection limite d'environ 5×10^{-10} mol l⁻¹ [146]. La voltamétrie couplée à la spectroscopie de résonance paramagnétique d'électron (RPE) [147] a été développée pour déterminer le cyanoparaquat dans le carbonate du propylène.

Le paraquat est parfois détecté dans son état cationique, sur des électrodes à pâte de carbone modifiées par les zéolites et aussi sur des électrodes de carbone vitreux, en utilisant les méthodes électrochimiques, en l'occurrence, la voltamétrie cyclique, la chronoamperométrie, la voltamétrie à onde carré et la chronocoulométrie [148,149]. Il a été observé que le produit neutre obtenu par la réduction de paraquat, forme un dépôt insoluble sur la surface de l'électrode.

D'autres auteurs se sont intéressés aux variations de la consommation d'O₂ ou de la production de CO₂ lors de la photosynthèse pour détecter la présence d'herbicides [150,151].

VII.2.4. Métaux lourds

VII.2.4.1. Méthodes d'analyse des métaux lourds

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

La contamination de l'environnement par des traces de métaux toxiques est actuellement un problème majeur. Elle en résulte une demande croissante en moyens

d'analyse de polluants métalliques, en particulier dans les milieux naturels, car il est nécessaire de pouvoir identifier les polluants chimiques présents dans l'environnement et de les quantifier au niveau de traces et d'ultra-traces à l'aide de méthodes d'analyses fiables, sensibles et reproductibles et si possible peu coûteuses.

Plusieurs techniques analytiques sont disponibles actuellement pour le contrôle des éléments métalliques à l'état de traces. La chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS). Les spectrométries d'adsorption atomique (SAA), d'émission atomique (SEA) et d'émission plasma (ICP) sont en particulier deux méthodes très utilisées dans ce domaine. La spectroscopie d'adsorption atomique a permis d'atteindre des seuils de détection très bas [152,153]. Plusieurs travaux de spéciation ou de détermination des métaux lourds ont été réalisés, en utilisant la spectrométrie d'adsorption atomique en phase vapeur à froid (CVAAS) [154,155].

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

Cependant l'appareillage utilisé pour ces différentes techniques est donc en général très lourd et coûteux [156]. Ces techniques ne remplissent pas toujours certaines conditions comme la multiplicité des dosages, la simplicité du mode opératoire, la précision, la sensibilité et la rapidité d'exécution. En outre, l'analyse au laboratoire est souvent coûteuse et nécessite beaucoup de temps : prélèvement, transport et stockage des échantillons à analyser, coût du prétraitement et de l'équipement, personnel qualifié, etc...

VII.2.4.2. Méthodes électrochimiques d'analyse des métaux lourds

Pour affronter les nouveaux défis liés aux problèmes analytiques, il y a un grand besoin d'effectuer plusieurs analyses simultanément et rapidement dans les mêmes échantillons, par une méthode analytique performante avec une haute sensibilité et une haute sélectivité. Les techniques électrochimiques offrent l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en œuvre [156-158]. Dans ce contexte, les méthodes électrochimiques présentent beaucoup d'avantages comparativement aux méthodes spectroscopiques, l'équipement étant moins coûteux et les mesures pouvant être réalisées directement sur site [159].

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

Dans les travaux antérieurs la détermination des ions métalliques était principalement portée à des électrodes à base de mercure [160-162]. Beaucoup de chercheurs [163-165] ont détecté des métaux en trace à la surface d'électrode de mercure, basé sur la complexation de ces ions avec le diacetyldioxime dans la solution. Des résultats prometteurs ont été obtenus par cette électrode; mais l'addition de diacetyldioxime pollue les échantillons. Quand les êtres humains étaient informés de leur environnement pollué, les électrodes de mercure libres, utilisées pour la détection des ions métalliques sont devenues attirantes [166-168].

Baldwin est le premier qui a utilisé le diacetyldioxime [102] comme un modificateur d'électrode à pâte de carbone pour la détermination de Ni (II) et Cu (I). L'insertion directe de l'agent modificateur est la stratégie la plus utilisée pour modifier les électrodes à pâte de carbone. La pâte de carbone représente une des matières les plus commodes pour la préparation d'électrodes modifiées.

M.F. Mousavi et *al.* [169] ont modifié l'électrode à pâte de carbone par le 1,4-bis (prop-2-ényloxy)-9,10-anthraquinone afin de détecter le plomb en utilisant la voltamétrie par redissolution anodique à onde carrée (DPASV). D'autres travaux sur la détermination du même métal ont été réalisés en modifiant l'électrode à pâte de carbone [170,171].

VII.2.5. Nitrophénol

Les Nitrophénols sont considérés comme des produits toxiques par l'Agence de la Protection de l'environnement aux Etats-Unis [172]. Par conséquent, il est important de fournir plus d'effort dans la recherche de nouvelles méthodes de hautes efficacités pour la détection de ce type de produits.

VII.2.5.1. Méthodes d'analyse de nitrophénol

La haute toxicité des nitrocomposés en général, et les aromatiques nitro-substitués en particulier, présente une inquiétude spéciale à cause de la possibilité de propagation de ces composés dans l'environnement. Ils sont navigables par plusieurs voies et causent des effets nuisibles pour l'homme, les organismes aquatiques et autres formes de vie [173]. L'analyse des composés nitro-aromatiques surtout les nitrophénols, dans les eaux, a reçu une considérable attention [174-176]. Dans ce contexte, une variété de méthodes analytiques qui incluent la chromatographie liquide (HPLC) [177-181], la spectrophotométrie UV Visible

[182,183], la spectrophotométrie [184] a été rapportée. Cependant, les échantillons nécessitent un prétraitement tel que la séparation, extraction, et/ou la purification par adsorption.

VII.2.5.2. Méthodes électrochimiques d'analyse de Nitrophénol

Les méthodes électrochimiques, tels que la polarographie pulsionnelle différentielle (DPP), voltamétrie par redissolution anodique (ASV) et la voltamétrie pulsionnelle différentielle (DPV), sont largement sollicitées pour la détermination de micropolluants organiques et inorganiques [185]. En général, ces méthodes offrent une haute sensibilité, une basse limite de détection, opération facile, et quelquefois un usage simple d'instrumentation. L'usage de polarographie classique a été rapporté pour l'analyse de nitrocomposés dans différents échantillons tels que le sang et l'eau industrielle [186,187]. La DPP a été employée pour la détermination des traces de plusieurs composés, tels que le nitrobenzène [184] et le 4-nitrophenol [189]. La méthode DPV a été utilisée pour la détermination du 4-nitroaniline et du 4-nitrotoluene dans des échantillons synthétiques [190] et elle a été appliquée aussi pour déterminer la quantité de phénol [191]. Il est rapporté que la sensibilité appréciable supplémentaire pour déterminer la quantité de nitrophenol, des pesticides et autres nitro-aromatiques peuvent être obtenus en utilisant la voltamétrie différentielle par redissolution anodique [192,193].

Les électrodes à pâte de carbone modifiées sont fréquemment utilisées pour la détermination des micropolluants à cause de leur efficacité, sélectivité et la sensibilité qui peut être obtenues en variant le modificateur.

Kauffmann [194] a rapporté qu'une électrode à pâte du carbone modifié avec les lipides et protéines (enzymes) a une application potentielle dans l'analyse des micropolluants dans l'environnement. De plus, les électrodes modifiées par l'argile (tel que bentonite et Namontmorillonite (SWy-2)) [149,150] ont été sollicitées largement pour la détermination des composés organiques. Ces électrodes présentent des propriétés surfaciques, qui sont capables d'adsorber les espèces électroactives pour leur détermination directe.

VII.3. Application des électrodes modifiées

VII.3.1. Les électrodes métalliques

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

a) Electrodes à base des métaux purs

Les métaux tels que le platine, l'argent, l'or et l'acier sont depuis longtemps utilisés [195,196] en raison de leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques. Ces électrodes sont très sensibles à des phénomènes d'adsorption.

b) Electrodes à base des métaux supportés ou additionnés

Le métal peut être simplement dispersé sur un support dans le but d'accroître sa surface spécifique sans que le support ne joue de rôle catalytique. Il peut encore être additionné de certaines substances qui améliorent son activité. En fin, il arrive que le support soit catalytiquement actif et que l'on ait ce que l'on appelle un catalyseur bifonctionnel. Comme exemple important de ce dernier cas, on peut citer les catalyseurs dans lesquels le platine et le palladium sont supportés sur le charbon actif [197].

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

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

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

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

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

VII.3.2. Les électrodes non métalliques

Ces solides peuvent être utilisés soit à l'état massif, ce qui est le cas le plus fréquent, soit sous forme de film à la surface du métal de base massif [197]. Le film d'oxyde peut être préparé par oxydation ménagée et contrôlée du métal.

L'étude bibliographique relative au premier chapitre nous a permis de montrer l'importance de l'utilisation des électrodes modifiées en rapport avec leur efficacité d'analyse, elle nous a aussi permis de faire une connaissance des différentes formes des pollutions dans notre environnement.

Les propriétés physico-chimiques, leurs toxicités des différents polluants dans l'eau sont également soulignées. Le chapitre suivant nous permettra de nous familiariser avec les techniques expérimentales.

Références

- [1] G.Giry, Sorption de trois herbicides sur un sol limousin. Influence de coadsorbats organiques, Thèse de l'Université de Limoges, (1998).
- [2] J. Fourmier, Chimie des pesticides, Agence de Coopération Culturelle et Technique, Paris, (1988) 91-113.
- [3] P. Cabras, A. Angioni, J. Agr. Food Chem., 48(4) (2000) 967-973.
- [4] S.A. Senseman, T.L. Lavy, J.D. Mattice, E.E.Gbur, B.W. Skulman. Environ. Sci. Tech., 31 (1997) 395-401.
- [5] T.D. Bucheli, S.R.Müller, S. Heberle, R.P. Schwarzenbach, Environ. Sci. Tech., 32 (1998) 3457-3464.
- [6] P.K. Gupta, Toxicol., 198 (2004) 83-90.
- [7] F. Konradsen, W. Van der Hoek, D.C.Cole, G. Hutchinson, H.Daisley, S. Singh, M. Eddleston, Toxicol., 192 (2003) 249-261.
- [8] S. Mourato, E. Ozdemiroglu, V. Foster, Environ. Sci. Technol., 34 (2000) 1456-1461.
- [9] R. Schultz, C. Hahn, E.R. Bennet, J.M. Dabrowski, G. Thiere, S.K.C. Peall, Environ. Sci. Technol., 37 (2003) 2139-2144.
- [10] FAO/OMS, Data Sheet on pesticides, N°4-Paraquat. Organisation mondiale de la santé, Genève, (1975).
- [11] IPCS. Environmental Health Criteria Document N°39, Paraquat and diquat. International Programme on Chemical Safety, Genève, (1984).
- [12] L.A. Summers, The bipyridinium herbicides. Academic Press, London, (1980).
- [13] J. T. Stevens, D. D. Sumner, Jr., Eds. Academic Press, New York, NY, (1991) 1088.
- [14] C.M. Chen, A.C. Lua, J. Toxicol. Environ. Health A, 59 (2000) 477.
- [15] National academy of sciences. Drinking water and health, vol. 1, National Research Council, Washington, DC, 1977.
- [16] S. Budavari, The Merck Index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 12th ed, Rahway, New Jersey, Merck and co, Inc, p 568, (1996).
- [17] WHO (1984). Paraquat and Diquat. (Environmental Health Criteria 39). International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva; Cluzeau S (Ed) (1996). Index Phytosanitaire, 32^{ème} éd, Paris, Association de coordination technique agricole, pp 277-278.
- [18] S. Cluzeau, Index Phytosanitaire, 32^{ème} éd, Paris, Association de coordination technique agricole, pp 277-278, (Ed) (1996).

- [19] Agriculture Canada. Guide to the chemicals used in crop protection. 7e édition. Publication n° 1093 (1982).
- [20] The Royal Society of Chemistry. The agrochemicals handbook. 2e édition (première mise à jour, avril 1988). Nottingham (1988).
- [21] Weed Science Society of America. Herbicide handbook. 5e édition. Champaign, IL (1983).
- [22] Hazardous Substances Databank. Toxicology Data Network. U.S. National Library of Medicine, Bethesda, MD (1988).
- [23] FAO/OMS. Pesticide residues in food, 1978. Evaluations. Données et recommandations du Comité mixte des résidus de pesticides, Rome, 27 novembre – 6 décembre 1978. Document n° 15 (Suppl.) de la Production et de la protection des végétaux de la FAO, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, Rome, (1979).
- [24] L.G. McCarthy, CP. Speth, Ann. Emerg. Med., 12 (1983) 394-396.
- [25] M.J. Ellenhorn, D.G. Barceloux, Medical Toxicology: diagnosis and treatment of human toxicology, New York, Elsevier, (1988) 1092-1093.
- [26] R. Vanholder, F. Colardyn, J. DeReuck, M. Praet, N. Lameire, S. Ringoir, Am. J. Med., 70 (1981) 1267-1271.
- [27] S.M. Pond, Pesticides: paraquat and diquat. In: Pond LR et al, Goldfrank's Toxicologic Emergency, 4th ed, Norwalk, Appleton & Lange, (1990) 713-719.
- [28] FAO/OMS. Data sheet on pesticides, No 4- Paraquat. Organisation mondiale de la santé, Genève, (1975).
- [29] FAO/OMS. Pesticide residues in food, 1982. Évaluations. Données et recommandations de la réunion mixte sur les résidus de pesticides tenue à Rome du 23 novembre au 2 décembre 1982. Document no 49 de la série Plant Production and Protection de la FAO (1983).
- [30] D. Mackay, Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 1991.
- [31] C. Leuenberger, J. Czuczwa, J. Tremp, W. Giger, Nitrated phenols in rain: atmospheric occurrence of phytotoxic pollutants. Chemosphere, 17(1988) 511-515.
- [32] D.M. Munnecke, Appl. Environ. Microbiol., 32(1976) 7-13.
- [33] R. Belloli, B. Barletta, E. Bolzacchini, S. Meinardi, M. Orlandi, B. Rindone, J. Chromatogr. A, 846 (1999) 277.
- [34] E. Lypczynska-Kochany, J. Water Pollut. Res, 27 (1992) 1.
- [35] E. Lypczynska-Kochany, Chemosphere, 22 (1991) 529.

- [36] K.H. Lanouette, Chem. Eng. 84 (1977) 99.
- [37] Z.I. Bhatti, H. Toda, K. Furukawa, Water Res, 36 (2002) 1135.
- [38] P. Mulchandani, C.M. Hangarter, Y. Lei, W. Chen, A. Mulchandani, Biosensors and Bioelectronics, 21 (2005) 523–527.
- [39] C. Baird, Environmental Chemistry, W.H. Freeman and company, New York, (1995).
- [40] S.E. Manahan, Environmental Chemistry, 6^{ème} édition, Lewis Publishers, (1994).
- [41] J.S. Meyer, Marine Environ. Res, 53 (2002) 423.
- [42] N. Ghosh, Biomed Environ. Sci., 5(3) (1992) 236.
- [43] D. Purves, Fundamental Aspects of pollution Control and Environmental Science, 1, ed. Wakeman, Elsevier.
- [44] Association Internationale Pour l'Étude des Argiles, Newsletter n°32, February 1996.
- [45] L. PAULING , Nature de la liaison chimique. Paris : Presses Universitaires de France, 1949.
- [46] D. L. CARROLL, T. H.KEMP, T. J.BASTOW, M. E.SMITH, Solid-state NMR characterization of the thermal transformation of a Hungarian white illite. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2005, vol. 28, p. 31-43.
- [47] J. Schreurs, E. Barendrecht, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 103 (1984) 205.
- [48] L.R. Faulkner, Chem. Engen. News, 29 (1984).
- [49] R.J. Waltman, J. Bargon, Can. J. Chem., 64 (1986) 76.
- [50] H.D. Abruna, Coord. Chem. Rev., 86 (1988) 135.
- [51] A.F. Diaz, K.K. Knazawa, G.P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 635 (1975).
- [52] A. El Mhammedi, A. Chtaini, A. El Bouadili, Bull. Electrochem., 20 (12) (2004) 533-537.
- [53] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies, 10 (2007) 1-12
- [54] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, J. Hazard. Mater., 145 (2007) 1–7.
- [55] J.L. Anderson, L.A. Coury, Jr. et J. Leddy, Anal. Chem., 70 (1998) 519-89.
- [56] R.F. Lane, A.T. Hubbard, J. Phys. Chem., 77(1973) 1401-10.
- [57] H.O. Finklea, Electroanal. Chem., 19(1996) 109-335.
- [58] A.J. Downard, Electroanalysis, 12(2000) 1085-96.
- [59] R.W. Murray, Electroanal. Chem., 13 (1984) 191-386.
- [60] M. Kaneko, D. Woehrlé, Adv. Polym. Sci., 84 (1998) 141-228.
- [61] J. Schreurs, Thesis, Eindhoven University of Technology, 1983.
- [62] R.F. Lane, A.T. Hubbard, J. Phys. Chem., 77 (1973) 1401.

- [63] J.M. Pinilla, L. Hernandez, A.J. Conesa, *Anal Chim. Acta*, 319 (1996) 25.
- [64] Yull. D'yachenko, V.V. Kondrat'ev, Z.H. *Anal. Khim.*, 53 (1998) 401.
- [65] Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Anal. Chim. Acta*, 387 (1999) 85.
- [66] M. Kopanica, L. Novotny, *Anal. Chim. Acta*, 368 (1998) 211.
- [67] A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 267 (1968) 433.
- [68] G. Touillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 173.
- [69] a- A. Desbene-Monvernay, P.C. Lacaze, J.E. Dubois, *J. electroanal. Chem.*, 129 (1981) 229.
- b- A. Desbene-Monvernay, J.E Dubois, P.C Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, 189 (1985) 51.
- [70] J. Rault-Berthelot, J. Simonet, *N. J. de chimie*, 10 (1986)169.
- [71] H.D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T.J. Meyer, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1.
- [72] J.M. Galvert, R.H. Schmehl, B.P. Sullivan, J.S. Facci, T.J. Meyer, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 22(1983) 2151.
- [73] G.E. Jeffrey, H.S. Munro, D. Parker, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 644.
- [74] S. Cosnier, A. Deronzier, J.C. Moutet, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2390.
- [75] K.A. Macor, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 105(1983) 5601.
- [76] A. Bettelheim, B.A. White, S.A. Raybuck, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1009.
- [77] R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4481-3.
- [78] D.M.T. O'Riordan, G.G. Wallace, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 131.
- [79] M.A. Rahman, M.-S. Won, Y.-B. Shim, *Anal. Chem*, 75 (2003) 1129.
- [80] M.A. Rahman, D.S. Park, M.-S. Won, S.-M. Park, Y.-B. Shim, *Electroanalysis*, 16 (2004) 1370.
- [81] E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis and D. Jannakoudakis, *Synth. Met.*, 9 (1984) 19
- [82] A. D. Jannakoudakis, E. Thcodoridou, D. Jannakoudakis, *Synth. Met.*, 10 (1985) 131.
- [83] E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis, J. O. Besenhard and R. F. Sauter, *Synth. Met.*, 14 (1986) 125.
- [84] E.A. Vitichiniskaia, L.L. Zeigman, S.G. Morton, *Electroanalysis*, 7 (1995) 264.
- [85] A.M. Vasil'ev, Z.A. Temerdashev, T.G. Tsyupko, *Zh Anal. Khim*, 54 (1999) 728.
- [86] H. Huang, P.K Dasgupta, *Anal. Chim. Acta*, 380 (1999) 27.
- [87] I. Svancara, M. Pravda, M. Hvizdalova, K. Vytras, K. Kalcher and *Electroanalysis*, 6 (1994) 663.
- [88] Ch. Comninellis, G.P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 335.

- [89] R. Kotz, S. Stucki, B.J. Carcer, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 14-99.
- [90] N.J. Bunce, S.G. Merica, J. Lipkowski, *Chemosphere*, 35 (1997) 2719.
- [91] Y.J. Feng, X.Y. Li, *Water Res*, 37 (2003) 2399.
- [92] M. Panizza, P.-A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, *J. Electroanal. Chem.*, 507 (2001) 206.
- [93] M. Panizza, P.-A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 336.
- [94] P. Canizares, J. Garcí'a-Gomez, C. Saez, M.A. Rodrigo, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 917.
- [95] L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 951.
- [96] Ch. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 108.
- [97] S. Stucki, R. Kotz, B.J. Carcer, W. Suter, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 99.
- [98] A.M. Polcaro, S. Palmas, S. Dernini, *Curr. Top. Electrochem.*, 4 (1997) 137.
- [99] J. Iniesta, J. González-García, E. Expo'sito, V. Montiel, A. Aldaz, *Water Res*, 35 (2001) 3291.
- [100] B. Idbelkas, D. Takky, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 26 (2001) 33.
- [101] R.N. Adams, *Anal. Chem.*, 0 (1958) 1576.
- [102] K. Ravichandran, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1586-91.
- [103] T. Kuwana, W.G. French, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 241-2.
- [104] R.C. Bower, R.W. Murray, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 461.
- [105] G.L. Lundquist, G. Washinger, J.A. Cox, *Anal. Chem.*, 47(1975) 319.
- [106] M.A. Ruizbarrio, J.M. Pingarron Carrazon, *J. Anal. Chem.*, 344 (1992) 34.
- [107] A.R. Paniagva, M.D. Vazquez, M.L. Tascon, P.S. Batanero, *Electroanalysis*, 5 (1993) 155.
- [108] T. Kuwana, W.G. French, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 241.
- [109] F.A. Schult, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 10 (1995) 95.
- [110] R.P. Baldwin, L. Kryger, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1790.
- [111] J. Wang, T. Martinez, *Electroanalysis*, 2 (1990) 419.
- [112] J. Linquist, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1006.
- [113] K. Kalcher, *Electroanalysis*, 2 (1990) 419.
- [114] B.F. Walknis, J.R. Sehling, E. Kariv, L.L. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3549.
- [115] T. Yao, S. Musha, *Anal. Chim. Acta*, 110 (1979) 203.

- [116] Soropogui, Koikoi; Sigaud, Monique; Vittori, Olivier. Alert electrodes for continuous monitoring of nitrate ions in natural water. *Electroanalysis* (2006), 18(23), 2354-2360.
- [117] M.C. Carneiro, L. Puignou, M.T. Galceran, *Ana. Chim. Acta*, 408(1-2) (2000) 263-154.
- [118] E. Vinner, M. Stievenart, L. Humbert, D. Mathieu, M. Lhermithe, *Biom. Chromatogr.*, 15(5) (2001) 342-34.
- [119] M.C. Carneiro, L. Puignou, M.T. Galceran, *J. Chromatogr. A*, 669(1-2) (1994) 217-224.
- [120] R. Gill, S. C. Qua. A. C. Moffat, *J. Chromatogr.*, 255 (1983) 275.
- [121] M.C. Carneiro, L. Puignou, M.T. Galceran, *J. Chromatogr. A*, 669(1-2) (1994) 217-224.
- [122] I. Ahmad, *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, 66 (1983) 663.
- [123] Z. Niewola, J.P. Benner, H. Swaine, *Analyst*, 111 (1986) 399.
- [124] R.A. Braithwait, *Hum. Toxicol.*, 6 (1987) 83.
- [125] V.V. Cosofret, R.P. Buck, *Anal. Chin. Acta*, 162 (1984) 375.
- [126] B. Saad, M. Ariffin, M. I. Saleh, *Talanta*, 47 (1998) 1231.
- [127] P. Manisankar, S. Viswanathan, H.G. Prabu, *Int. J. Anal. Chem.*, 82 (2002) 331.
- [128] P. Manisankar, S. Viswanathan, H.G. Prabu, *Int. J. Anal. Chem.*, 84 (2004) 389.
- [129] P. Manisankar, C. Vedhi, S. Viswanathan, H.G. Prabu, *J. Environ. Sci. Health Part B*, 39 (2004) 89.
- [130] E. Nebling, T. Grunwald, J. Albers, P. Schafer, R. Hintsche, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 689.
- [131] X. Xie, D. Stueben, Z. Berner, J. Albers, R. Hintsche, E. Jantzen, *Sens., Actuators B*, 97 (2004) 168.
- [132] D. De Souza, S.A.S. Machado, *Quim. Nova*, 26 (2003) 644.
- [133] R.A. De Toledo, M. Castilho, L.H. Mazo, *Anal. Bioanal. Chem.*, 36 (2005) 1113.
- [134] D. D. Souza, S. A. S. Machado, R.C. Pires, *Talanta*, 69 (2006) 1200–1207.
- [135] C.G. Zoski, *Electroanalysis*, 14 (2002) 1041.
- [136] R.M. Wightman, D.O. Wipf, in: A.J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances*, vol.13, Marcel Dekker, New York, 1984.
- [137] K. Stulik, C. Amatore, K. Holub, V. Marecek, W. Kutner, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 1483.
- [138] V. Komanicky, W.R. Fawcett, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 1185.
- [139] J. Osteryoung, in: M.I. Montenegro, M.A. Queirss, J.L. Dasbach (Eds.), *Microelectrodes: Theory and Applications*, Applied Sciences, Canada, 1991.

- [140] A.N. Correia, L.H. Mascaro, S.A.S. Machado, L.H. Mazo, L.A. Avaca, *Quim. Nova*, 18 (1995) 475.
- [141] A. Walcarius, L. Lamberts, *J. Electroanal. Chem.*, 406 (1996) 59.
- [142] T.H. Lu, I.W. Sun, *Talanta*, 53 (2000) 443-451.
- [143] M.A El Mhammedi, M. Bakasse, A. Chtaini, *Electroanalysis*, 19 (16) (2007) 1727 – 1733.
- [144] M.J. Dennison, A.P.F. Turner, *Biotechnology Advances*, 13 (1995) 1-12.
- [145] E. Alvarez, M.-T. Sevilla, J.M. Pinilla, L. Hernandez, *Anal. Chim. Acta*, 260 (1992) 19.
- [146] J.-M. Zen, S.-H. Jeng, H.-J. Chen, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 498.
- [147] R.G. Compton, A.M. Waller, P.M. S. Monk, D.R. Rosseinsky, *J. Electroanal. Chem.*, 267(1989) 309-312.
- [148] A. Walcarius, L. Lamberts, G. Derouane, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 2257.
- [149] E. Eric Engelman, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, 349 (1993) 141-158.
- [150] D. Schubnell, M. Lehnann, W. Baumann, *Biosensors and Bioelectronics*, 14 (1999) 465-472.
- [151] L. Canpanella, F. Cubadda, M.P. Sanmartino, *Water Ressources*, 35(1) (2000) 69-76.
- [152] Norme française NFT 90-131 septembre 1986.
- [153] J. Issaq, Hallem, W.L. Zielinski, Jr. *Anal. Chem.*, 46 (11) (1974) 1436.
- [154] Y. Madrid, C. Cabera, T. Perez-Corona, C. Camara, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 750.
- [155] L.R. Bravo-Sanchez, B. San Vicente de la Riva, J.M. Costa-Fernandez, R. Pereio, A. Sanz-Medel, *Talanta*, 55(2001)1071.
- [156] F.R. Rouessac, A. Rouessac, Dunod, Paris (2000).
- [157] J. Wang, *J. Anal. Chem.*, 337 (1990) 508-11.
- [158] Z. Galus, *Analyst*, 119 (1994) 763-6.
- [159] M.-L. Tercier, J. Buffe, F. Graziottin, *Electroanalysis*, 10 (1998) 355-63.
- [160] E. Fischer, C.M.G. Berg, *Anal. Chim. Acta*, 385 (1999) 273.
- [161] H.Y. Yang, I.W. Sun, *Anal. Chim. Acta*, 358 (1998) 285.
- [162] M. Korolezuk, *Talanta*, 53 (2000) 679.
- [163] M.A. Saito, J.W. Moffett, *Mar. Chem.*, 75 (2001) 49.
- [164] F. Cordon, S.A. Ramirez, G.J. Gordillo, *J. Electroanal. Chem.*, 534 (2002) 131.
- [165] D. Sancho, L. Deban, I. Campos, R. Pardo, M. Vega, *Food Chem.*, 71 (2000) 139.
- [166] M.F. Mousavi, A. Rahmani, S.M. Golabi, M. Shamsipur, H. Sharghi, *Talanta*, 55 (2001) 305.

- [167] K.C. Honechurch, J.P. Hart, D.C. Cowell, *Anal. Chim. Acta*, 431 (2001) 89.
- [168] Y. Bonfil, M. Brand, E.K. Eisner, *Anal. Chim. Acta*, 464 (2002) 99.
- [169] M.F. Mousavi , A. Rahmani , S.M. Golabi , M. Shamsipur , H. Sharghi, *Talanta*, 55 (2001) 305–312.
- [170] P. Tuzhi, T. Zhe, W. Guoshun, S. Baoen, *Electroanalysis*, 6 (1994) 597.
- [171] T.H. Degfa, B.S. Chandravanshi, H. Alemu, *Electroanalysis*, 11 (1999) 1305.
- [172] 4-Nitrophenol, Health and Environmental Effects Profile No. 135, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1980.
- [173] M. Kotoucek, M. Halata, J. Ruzicka, *Chemica XXXIII*, 117(1994) 31.
- [174] D.W. McLeese, V. Zitko, M.R. Peterson, *Chemosphere*, 8(1979) 53.
- [175] U.S. Environmental Protection Agency, *Fed. Regist.*, 44 (1979) 233.
- [176] U.S. Environmental Protection Agency, *Fed. Regist.*, 52 (1989) 131.
- [177] J.J. Scanlon, P.A. Flaquer, G.W. Robinson, G.E. O'Brien, P.E. Sturrock, *Anal. Chim. Acta*, 158 (1984) 169.
- [178] A. Brega, P. Prandini, C. Amaglio, E. Pafumi, *J. Chromatogr.*, 535 (1990) 311.
- [179] J. Ruana, I. Urbe, F. Borrull, *J. Chromatogr.*, 655 (1993) 217.
- [180] S.N. Lanin, Yu.S. Nikitin, *Talanta*, 36 (1989) 573.
- [181] B. Makuch, K. Guzda, M. Kaminski, *Anal. Chim. Acta*, 284 (1993) 53.
- [182] H. Fan, W. Zhang, R. Yan, X. Lin, *Chem. J. Chin. Univ.* 15 (1994) 1305.
- [183] G. Norwitz, N. Nataro, P.N. Keliher, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 639.
- [184] Z. Wang, J. Zhang, J. Liu, G. Zhao, *Chin. J. Anal. Chem.*, 21 (1993) 581.
- [185] S.R. Glass, S.P. Perone, D.R. Ciarlo, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 1914.
- [186] M. Zietek, *Mikrochim. Acta*, 11 (1975) 463.
- [187] Q. Zhang, *Chin. J. Anal. Chem.* 12 (1984) 757.
- [188] J. Wei, P. Li, X. Wang, *J. Wuhan Univ.* 4 (1987) 81.
- [189] L. Zhang, J. Wei, *Environ. Pollut. Protect.* 21 (1999) 42.
- [190] Z. Grabaric, B.S. Grabaric, M. Esteban, E. Casassas, *J. Electroanal. Chem.*, 420 (1997) 227.
- [191] M. del Mar Cordero-Rando, I. Naranjo-Rodriguez, J.L. Hidalgo de Cisneros, *Anal. Chim. Acta*, 370 (1998) 370.
- [192] R. Kalvoda, M. Kopanica, *Pure Appl. Chem.*, 61 (1989) 97.
- [193] H. Benadikova, R. Kalvoda, *Anal. Lett.*, 17 (1984) 1519.
- [194] J.-M. Kauffmann, *NATO ASI Ser.*, 38 (1997) 107.

- [195] C. Lamy, J.-M. Léger, J. Chim. Phys., 88 (1991) 1649.
- [196] E. Morallon, F. Cases, J.L. Vasanez, A. Aldaz, ISE 42nd Meeting, Montreux-Switzerland, p. 70-81.
- [197] Z. Liu, L. Hong, M.P. Tham, T.H. Lim, H. Jiang, J. Power Sources, 161 (2006) 831-835.
- [198] M. A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini, Appl. Surf. Sci., 253 (2007) 5925.

*Chapitre II : Techniques
expérimentales*

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

I. La voltamétrie

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

I.1. Composants et principes des techniques voltamétriques.

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont illustrées par la figure 1. Elles sont composées par :

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

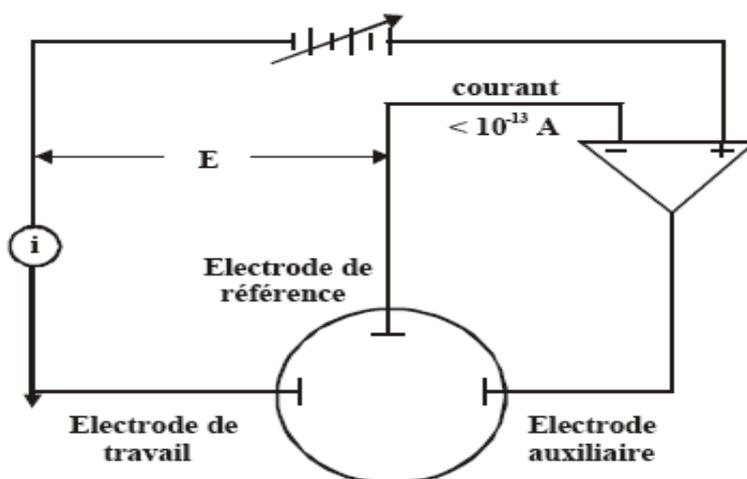


Figure 1: Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.

I.2. Analyses voltamétriques [1]

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

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

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

$$E = E_i \pm vt$$

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

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

Les techniques voltamétriques utilisées dans ce travail sont :

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

I.2.1. La voltamétrie cyclique

Le principe de la voltamétrie cyclique est comparable à la voltamétrie linéaire, mais le balayage des potentiels s'effectue de façon cyclique. Par exemple, après avoir balayé vers les potentiels anodiques et réalisé des oxydations, on inverse le sens de variation du potentiel effectue pour une exploration vers les potentiels cathodiques. On enregistre donc sur le voltammogramme les courbes de polarisations anodiques et cathodiques du système. Cette méthode consiste à analyser le comportement électrochimique d'un système en appliquant à une électrode un balayage de potentiel variant avec le temps et enregistré $I(E)$, ceci revient à construire une surface tridimensionnel $[I, E, t(E(t))]$ (figure 2).

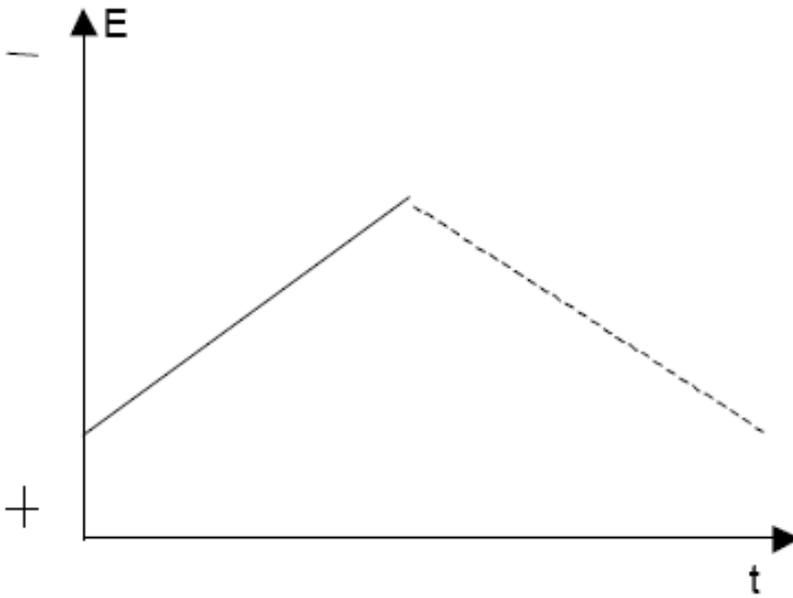


Figure 2 : Fonction imposée

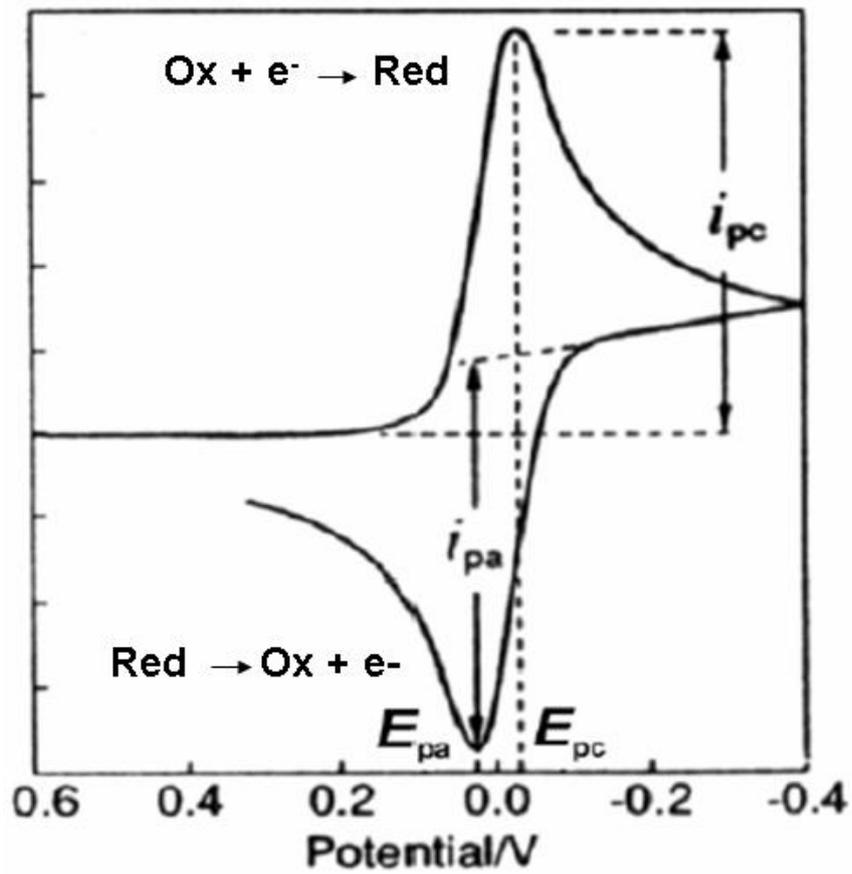


Figure 3: Voltamogramme cyclique enregistré pour une espèce Red seule en solution.

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

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

Au milieu des années 1960, divers développements nouveaux ont amélioré significativement la sensibilité et la sélectivité des méthodes voltamétriques, c'est à cette époque que sont apparus les amplificateurs opérationnels, dispositifs peu coûteux, qui ont permis l'essor commercial d'une nouvelle génération d'appareils très performants qui ont tiré l'attention de plusieurs auteurs [2-6].

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

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

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

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

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

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

R : la constante des gaz parfaits,

T : la température en Kelvin

n : le nombre d'électrons mis en jeu

F : la constante de Faraday.

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



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

Les deux caractéristiques d'un voltammogramme sont le courant de pic (i_p) et le potentiel de pic (E_p). Le courant de pic est donné par l'équation de Sevcik-Randles [7]:

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

Avec K : coefficient numérique,

A : surface de l'électrode (cm^2),

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

v: vitesse de balayage ($\text{v} \cdot \text{s}^{-1}$),

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

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

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

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

avec n nombre d'électrons mis en jeu.

Le potentiel standard pour un système réversible est donné par :

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

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

I.2.2. La voltamétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry)

La voltamétrie à onde carrée est basée sur la combinaison d'une modulation d'onde carrée d'amplitude $\Delta E = 50 \text{ mV}$ et de période $1/f$ (typiquement la fréquence $f = 50 \text{ à } 200 \text{ Hz}$) avec une rampe en escalier (figure 4). Le signal mesuré est la différence Δi entre les courants mesurés, à la fin de chaque pulse montant et descendant de l'onde carrée, (figure 5). Le pas de potentiel ΔE_p , la durée et l'amplitude sont des paramètres susceptibles d'influencer la largeur et la hauteur de pic, c'est-à-dire, le pouvoir de résolution et la sensibilité de la méthode. Le principal avantage de la SWV, est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées, typiquement $v = 400 \text{ à } 1600 \text{ mV s}^{-1}$, et ainsi permet d'augmenter le rapport i_f/i_c et par la sensibilité, en prenant avantage des réponses temporelles différentes du i_f et i_c . En effet, après un changement instantané de potentiel, la décroissance du courant capacitif a lieu plus rapidement que la décroissance du courant faradique. En voltamétrie à onde carrée, deux courants sont mesurés : celui mesuré à la fin de pulse haut et celui mesuré à la fin du pulse bas. Ces deux courants sont ensuite automatiquement soustraits pour donner le courant (visualisé). Le signal est sous forme de pics et la variation de potentiel peut être rapide. Cette méthode autorise des vitesses de balayage de plus de 1 V s^{-1} .

II. Mesure d'impédance électrochimique

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

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

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

Si I^0 n'est pas nul, on opère dans les conditions où ce courant est stationnaire ($I^0 = \text{constante}$).

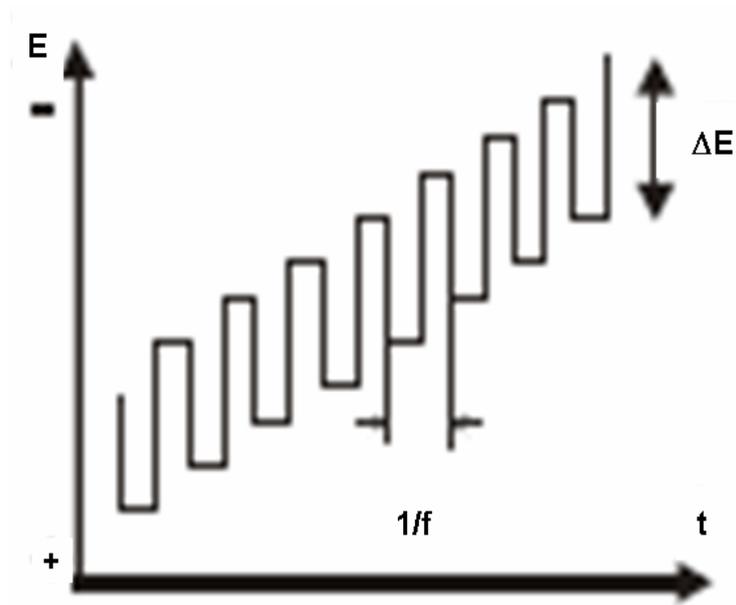


Figure 4: Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps.

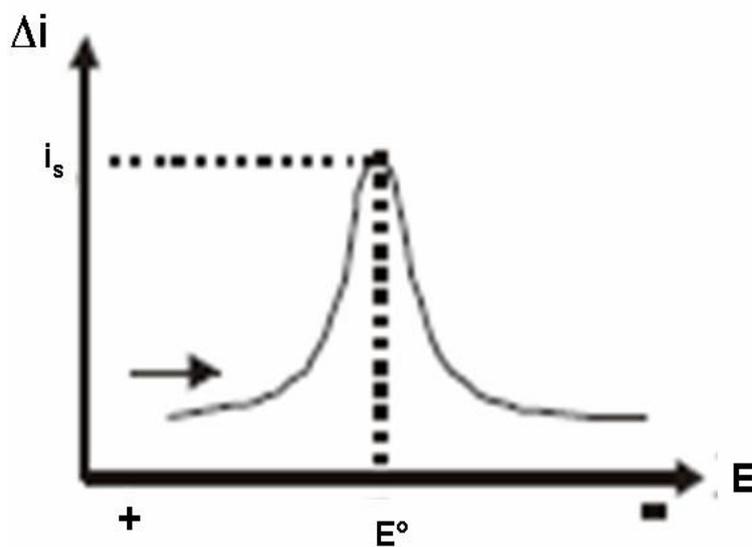


Figure 5: Voltamogramme résultant de la voltamétrie à onde carrée.

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

Lors de l'étude des systèmes électrochimiques par impédance, les diagrammes sont souvent plus complexes.

Ils font apparaître de la sortie, d'une manière générale, deux types de boucles de variations d'impédance (figure 6) :

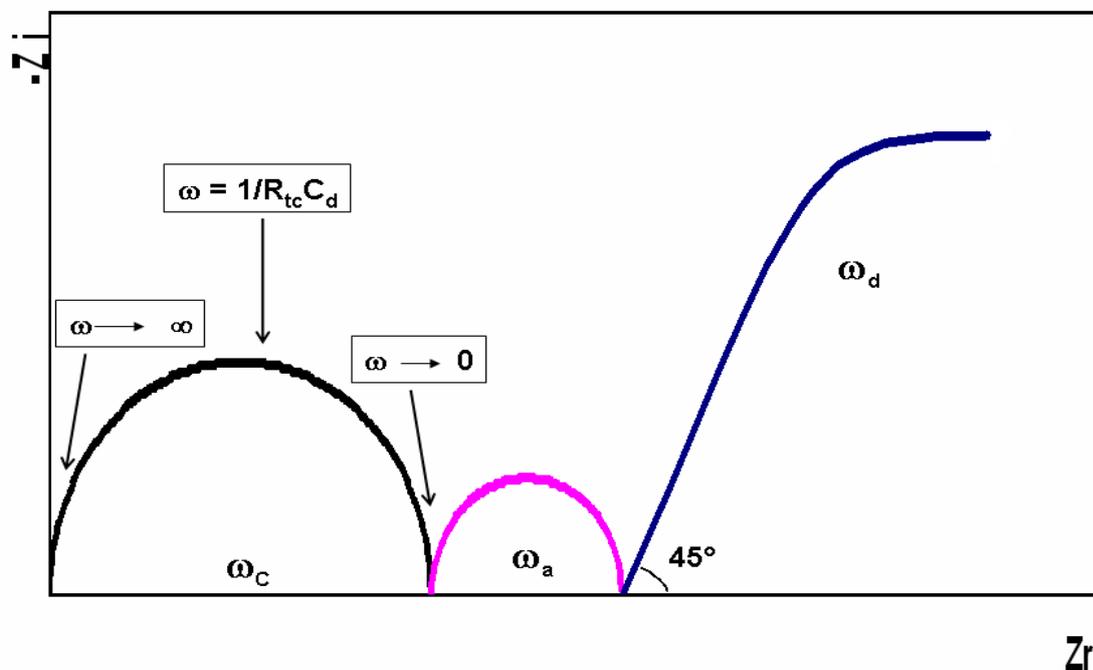


Figure 6: Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique

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

Des boucles à basse fréquence, attribuées aux phénomènes de surface, adsorption d'intermédiaires réactionnels ou processus de diffusion de surface. Cette dernière correspondant à l'intervention prédominante du processus faradique (transfert de charge à l'interface d'électrode et processus diffusif), le passage de courant alternatif par le processus capacitif interfacial se trouvant alors bloqué.

Cette boucle que l'on désigne par le terme de « boucle de diffusion », peut être caractérisée par la fréquence de diffusion (f_d). Son amplitude mesurée sur l'axe des réels est fonction à la fois de R_{tc} et des caractéristiques du processus diffusionnel mis en jeu, notamment de l'épaisseur de la couche de diffusion.

III. Chronoampérométrie

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

La Figure 7 montre une courbe chronoampérométrique typique caractérisée par la diminution de courant avec le temps. On définit le temps t_s , comme l'intersection de la tangente de cette courbe et l'axe du temps. Le courant résiduel est en rapport avec la morphologie du dépôt.

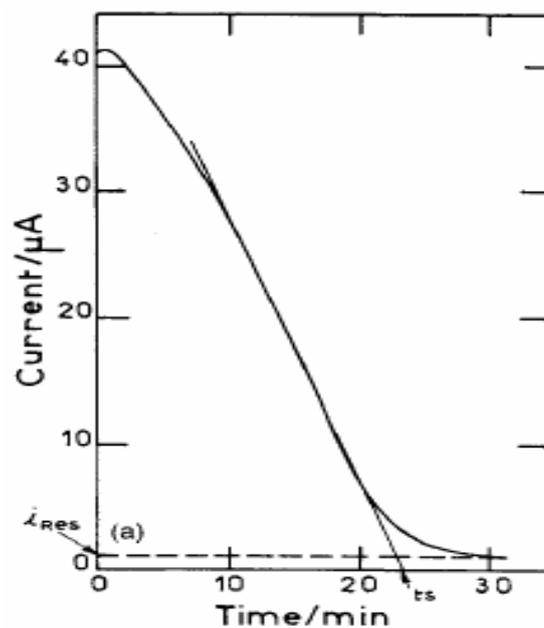


Figure 7: Chronoampérogramme typique ; i_{res} le courant résiduel [8].

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

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

Avec K : coefficient numérique,
 D : coefficient de diffusion de l'espèce étudiée ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$),
 C : concentration de l'espèce étudiée ($\text{mol}.\text{cm}^{-3}$).

La sensibilité de l'analyse est influencée par la présence des impuretés électro-actives dans l'électrolyte, ceci donne un courant appelé résiduel, ce dernier dépend également de la nature de l'électrode et des traitements chimiques et électrochimiques qui lui ont été imposés [9,10]. La mise sous tension d'électrode de travail crée un courant capacitif qui s'annule rapidement.

IV. Chronopotentiométrie

Les techniques électroanalytiques font intervenir essentiellement trois grandeurs (ou une fonction qui en dérive, par exemple l'impédance électrochimique) qui sont le courant i , le potentiel E et le temps t . Etymologiquement, la chronopotentiométrie est une mesure du potentiel E en fonction du temps t . En pratique, on impose à l'aide d'un ampérostatis (générateur à courant contrôlé) l'intensité de courant qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, et on mesure la différence de potentiel existant entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence. L'électrochimie à courant imposé peut revêtir diverses formes selon le signal d'excitation imposé i , constant ou variable avec le temps. Généralement on se limite au signal non nul (ce qui implique au moins une réaction électrochimique) et constant (figure 8).

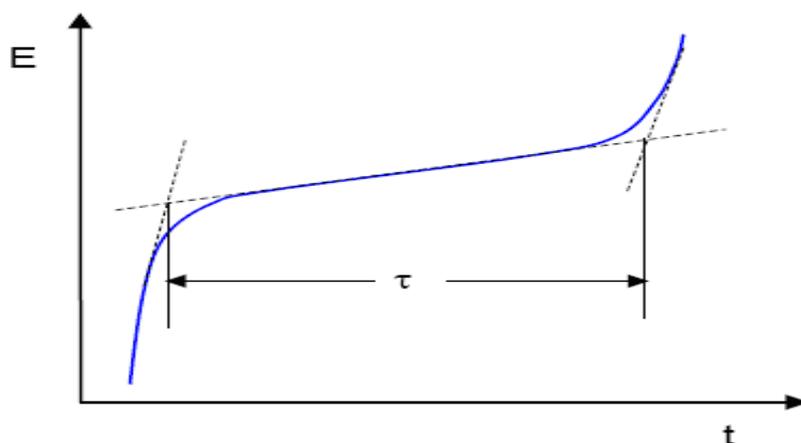


Figure 8: Chronopotentiogramme typique d'un système électrochimique réversible.

Dans le cas considéré, c'est-à-dire dans celui de l'existence d'une réaction électrochimique en régime de diffusion pure, la modification transitoire des espèces électro-

actives qui en résultent entraîne une variation temporelle de la réponse à toute excitation électrique appliquée à l'électrode indicatrice. Le potentiel de l'électrode change alors rapidement de telle sorte que la réaction électrochimique d'une seconde espèce électroactive puisse produire. Le temps qui s'écoule entre l'instant où l'on impose le courant i et celui où le potentiel varie brusquement est noté τ , on l'appelle temps de transition. Le temps τ est relié à de la concentration et au coefficient de diffusion de l'espèce électroactive considérée par l'équation de Sand [11] :

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

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

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

V. Spectrométrie infrarouge

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

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

Le domaine infrarouge peut être divisé en trois régions :

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

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

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

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

VI. Diffraction des rayons X

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

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

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

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

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

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

VII. Microscopie électronique à balayage

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

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

VIII. Surfaces spécifiques d'échanges (méthode BET)

La méthode de la mesure de surfaces spécifiques présente l'avantage de fournir deux paramètres concernant la connaissance de la structure du solide : l'étendue de l'interface solide gaz et une estimation de l'énergie d'adsorption. Nous pouvons obtenir également une estimation de la microporosité et de la mésoporosité. La surface spécifique se détermine à partir de la mesure de la pression relative qui permet de calculer le nombre de molécules de gaz adsorbées. L'étude du graphique permet de déterminer le nombre de molécules de gaz adsorbées lorsque celles-ci forment une couche mono moléculaire, en connaissant l'aire d'encombrement d'une molécule de ce gaz, il est possible de déterminer la surface spécifique de la poudre du solide. Une calibration est toutefois nécessaire pour mesurer le volume de gaz adsorbé, car la surface spécifique dépend de la masse du solide considéré.

La surface totale de l'échantillon est donnée par l'équation :

$$St = 3.98 [1-P/P0] [Ades/Acal] Vcal \quad (9)$$

$P/P0 = 0,3$ pression partielle d'azote

Ades : aire du pic de désorption

Acal : aire du pic de calibration

Vcal : volume de la cellule de calibration

La surface spécifique est donnée par la formule :

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

M : masse de l'échantillon

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

Références

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

***Chapitre III : Etude de la réduction
des ions nitrate sur les électrodes de
cuivre modifiées***

III-1- Electroréduction des nitrates sur une électrode de cuivre

La réduction des ions nitrate sur une électrode de platine, a été étudiée par voltammétries à balayage linéaire et à onde carrée, dans une solution HClO_4 (0.5M) à pH compris entre 3 et 4.

La cellule de mesure est une cuvette à double parois et supportant 3 électrodes :

- Une électrode de référence, Ag-AgCl,
- Une contre électrode, plaque de platine (1 cm^2),
- Une électrode de cuivre, plaque de 1 cm^2 .

La surface de cuivre est soumise, en plus du polissage mécanique, à un prétraitement électrochimique, consistant à un balayage consécutif à grandes vitesses, généralement 500 mV/s , qui permet de nettoyer l'électrode.

Le domaine idéalement polarisable d'une électrode de cuivre en milieu acide est limité aux potentiels supérieurs par la dissolution du cuivre à partir de 0 V/Ag-AgCl et aux potentiels négatifs par la réduction de l'eau à partir de -1.4 V/Ag-AgCl . Le balayage en potentiel est effectué du potentiel le plus positif vers les potentiels négatifs, soit de 0 V/ECS à -1.4 V/Ag-AgCl .

III-1- Voltammétrie linéaire à balayage

La figure 9 illustre les voltammogrammes linéaires (LSV) enregistrés par une électrode de cuivre en milieu HClO_4 (0.1M) contenant (courbe b) ou non les ions nitrate, NaNO_3 à 0.235 M , (courbe a).

L'addition des ions nitrate au milieu entraîne l'accroissement des courants cathodiques et l'apparition de deux pics. Le premier sous forme d'un empilement (P1) aux potentiels compris entre 0 et -0.2 V et le second (P2) bien défini à environ -1.2 V .

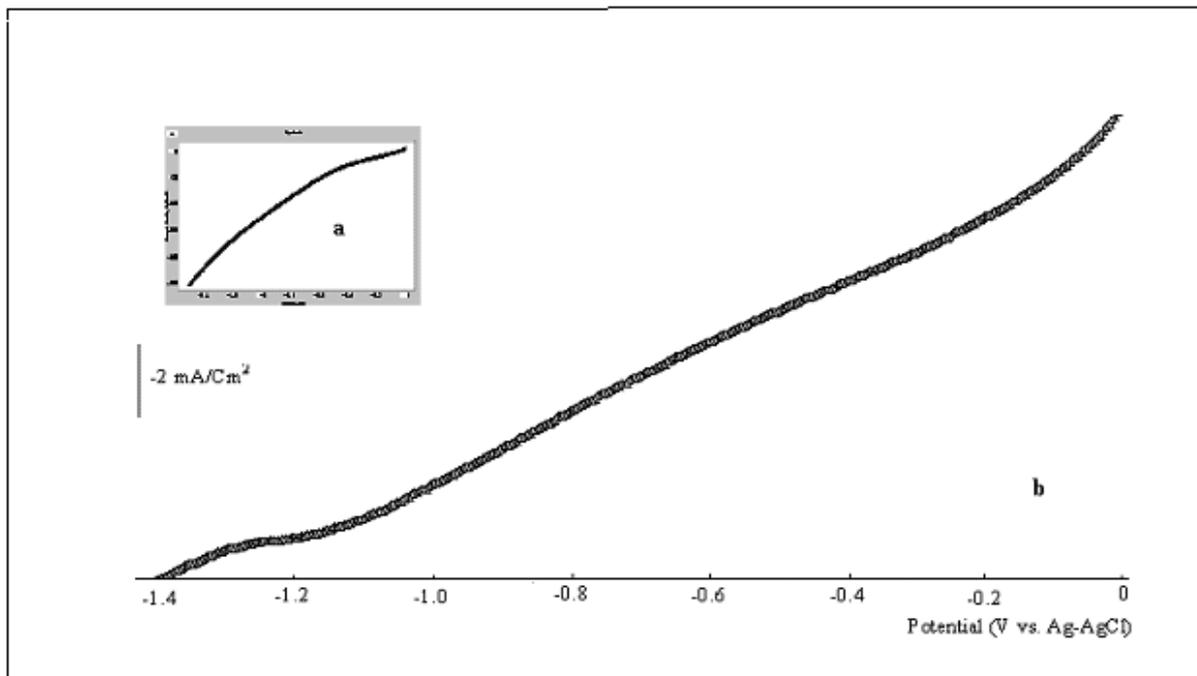


Figure 9. Voltammogrammes linéaires enregistrés pour une électrode de cuivre en milieu électrolytique HClO₄ (0.1M), contenant (courbe b) ou non (courbe a) NaNO₃ (0.235M) à 50mV/s.

L'effet de la vitesse de balayage sur l'allure des voltammogrammes linéaires enregistrés en présence des ions nitrate est illustré par la figure 10.

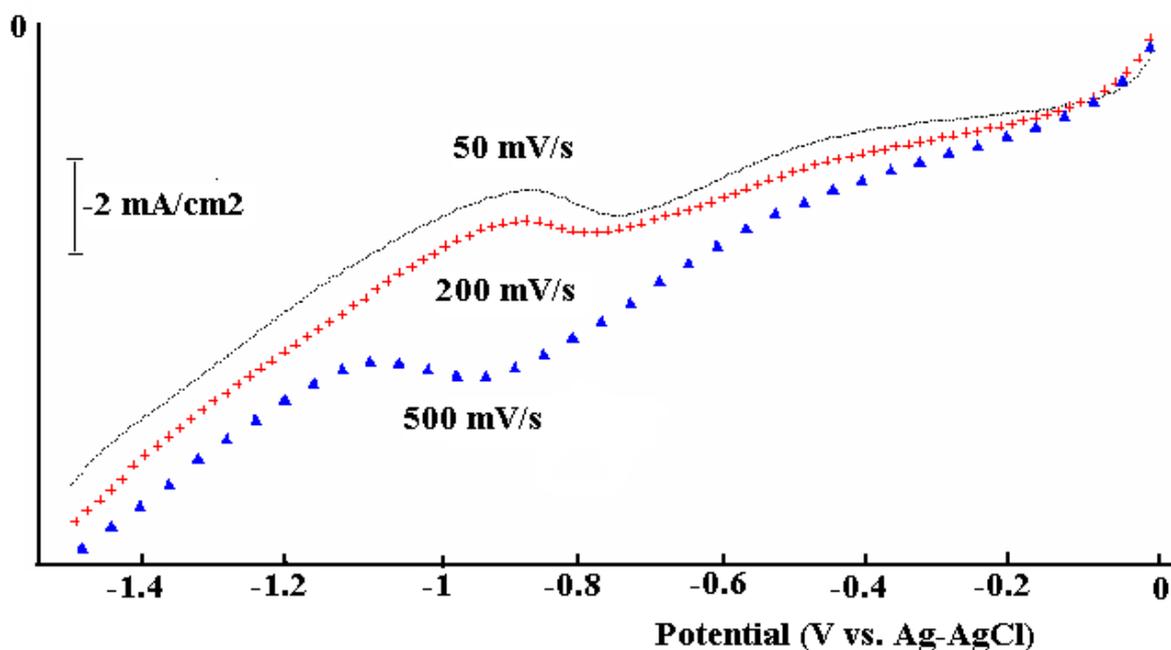


Figure 10 : Effet de la vitesse de balayage sur l'allure du voltammogramme enregistré par une électrode de cuivre en milieu HClO₄ contenant NaNO₃ (0.235M).

Nous constatons que l'élévation de la vitesse de balayage entraîne le déplacement du pic cathodique (P2) vers les potentiels négatifs. Le nombre des électrons engagés dans le pic de réduction dans un système irréversible peut être déterminé par la relation suivante [1] :

$$J_p = -(2,99 \times 10^5) n (\alpha n c)^{1/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \quad \text{Première loi de Fick} \quad (1)$$

Où A est la surface de l'électrode exprimée en cm^2 , C est la concentration des nitrates dans la solution exprimée en mol/cm^3 , D le coefficient de diffusion des ions nitrate ($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), v la vitesse de balayage (mV/s), J_p l'intensité de courant de diffusion en A, α le coefficient du transfert de charge, n_c le nombre d'électrons échangés dans l'étape de la réaction considérée et n le nombre d'électrons engagés dans la réaction de réduction. L'équation (1) est applicable uniquement dans le cas où le processus interracial est contrôlé par la diffusion. Cette condition est vérifiée par le diagramme d'impédance, enregistré en milieu HClO_4 (0.1M) contenant des nitrates présenté par la figure 11.

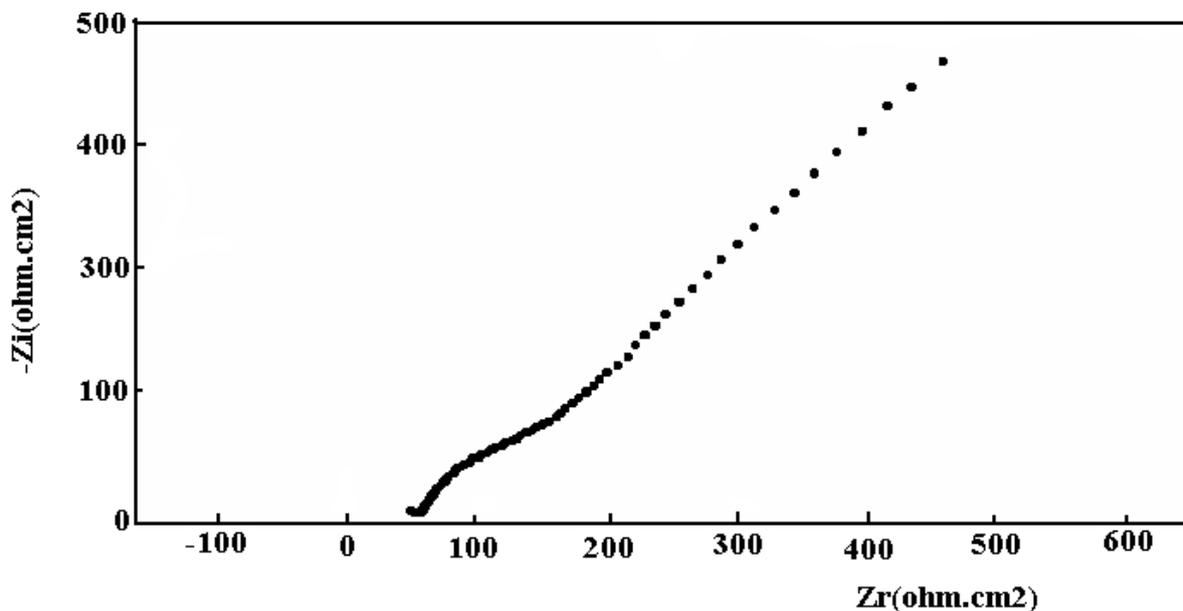


Figure 11. Diagramme d'impédance enregistré pour une électrode de cuivre en milieu HClO_4 (0.1M) contenant NaNO_3 (0.235M).

Ce diagramme illustre une demi-boucle inductive à haute fréquence qui peut être attribuée au phénomène de diffusion. A faibles fréquences nous avons une droite de Warburg qui correspond à un phénomène d'adsorption.

Après plusieurs balayages et à haute vitesse de balayage (100 mV/s) nous avons constaté que le voltammogramme linéaire présente deux pics relativement définis, le premier à environ -0.58V (P1) et le second à -0.7V (P2).

Le voltammogramme linéaire enregistré pour l'électrode de cuivre en milieu HClO_4 (0.1M) contenant cette fois-ci les ions nitrites (0.01M) (Fig.12) présente le même comportement sauf que les intensités de courant sont moins importantes, et qu'on n'observe pas le pic à 0.5 V (P1).

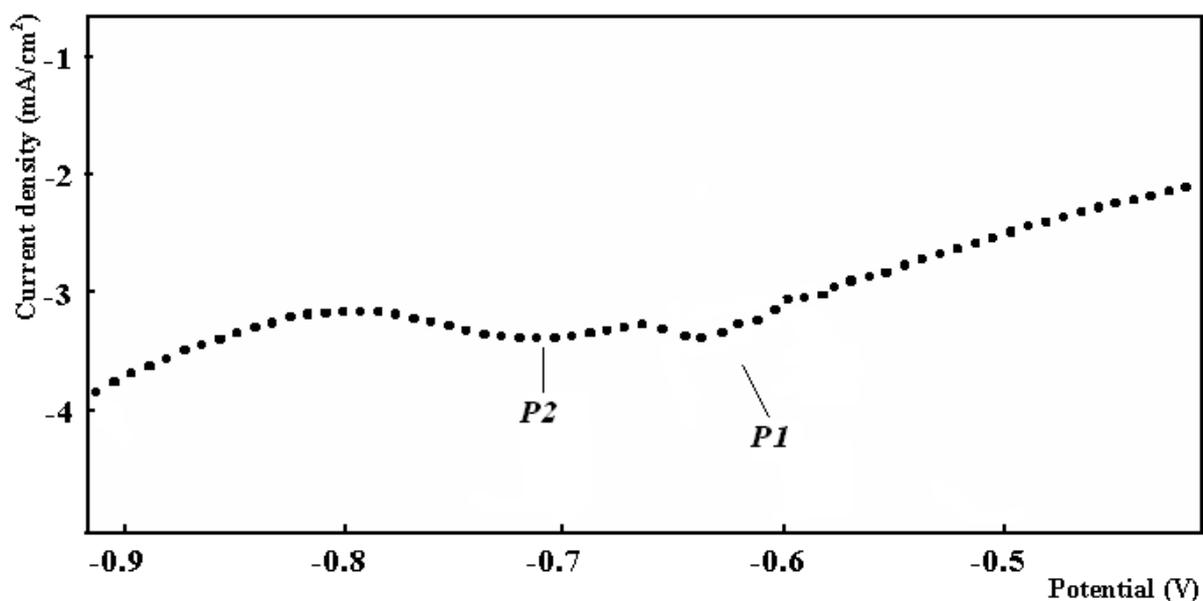
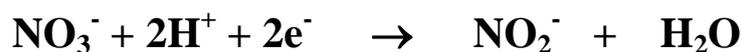


Figure 12 : Voltammogramme linéaire enregistré pour l'électrode de cuivre en milieu HClO₄ (0.1M) contenant NaNO₃ (0.235M), $v = 100$ mV/s.

Ce qui nous laisse suggérer que le pic (P1) correspond à la réduction des nitrates en nitrites selon la réaction suivant :



La présence du pic (P2) respectivement dans les milieux, HClO₄ (0.1M) contenant des nitrates et HClO₄ (0.1M) contenant les nitrites (Fig. 13), laisse penser qu'il correspond à la réduction des nitrites.

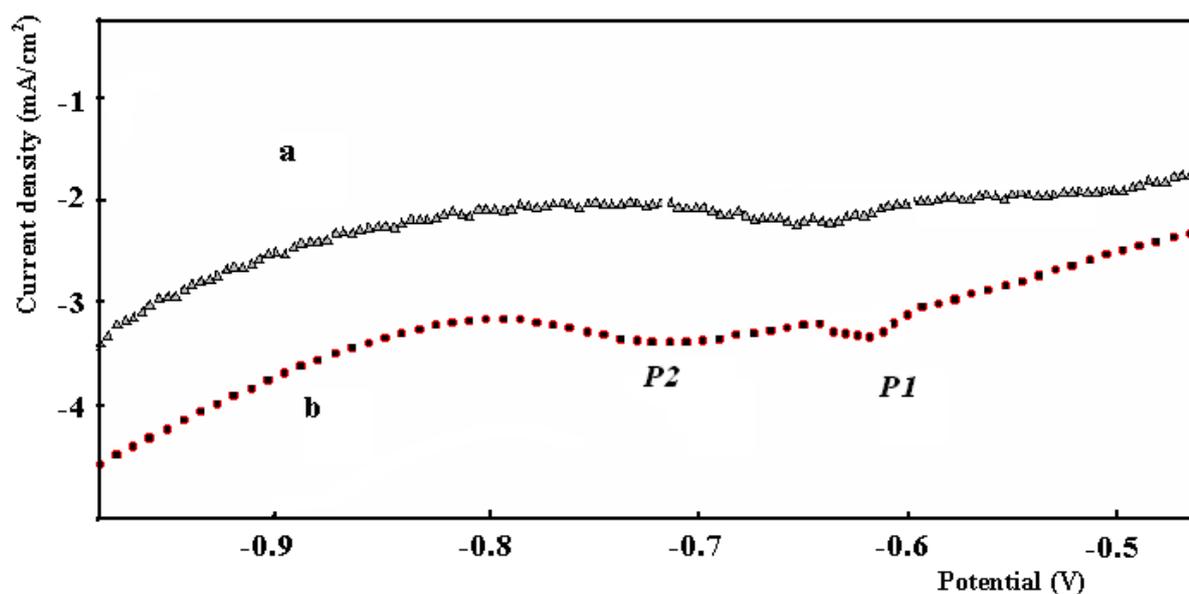


Figure 13 : Voltammogrammes linéaires enregistrés par l'électrode de cuivre en milieu HClO₄ (0.1M). a- contenant NO₂⁻ et b- contenant NO₃⁻. $V = 100$ mV/s.

La figure 14 représente l'évolution du potentiel du pic P2 avec le logarithme de la vitesse de balayage ($\ln v$). Cette courbe est linéaire ce qui indique que le potentiel du pic obéit à la relation :

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha F} [0.780 + \ln(D^{1/2}/K^\circ) + \ln(\alpha Fv/RT)^{1/2}] \quad (2)$$

Où E° est le potentiel de la réaction, D le coefficient de diffusion ($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), v la vitesse de balayage (mV/s) et α le coefficient de transfert de charge. A 298 °K, $\alpha = 0.75$.

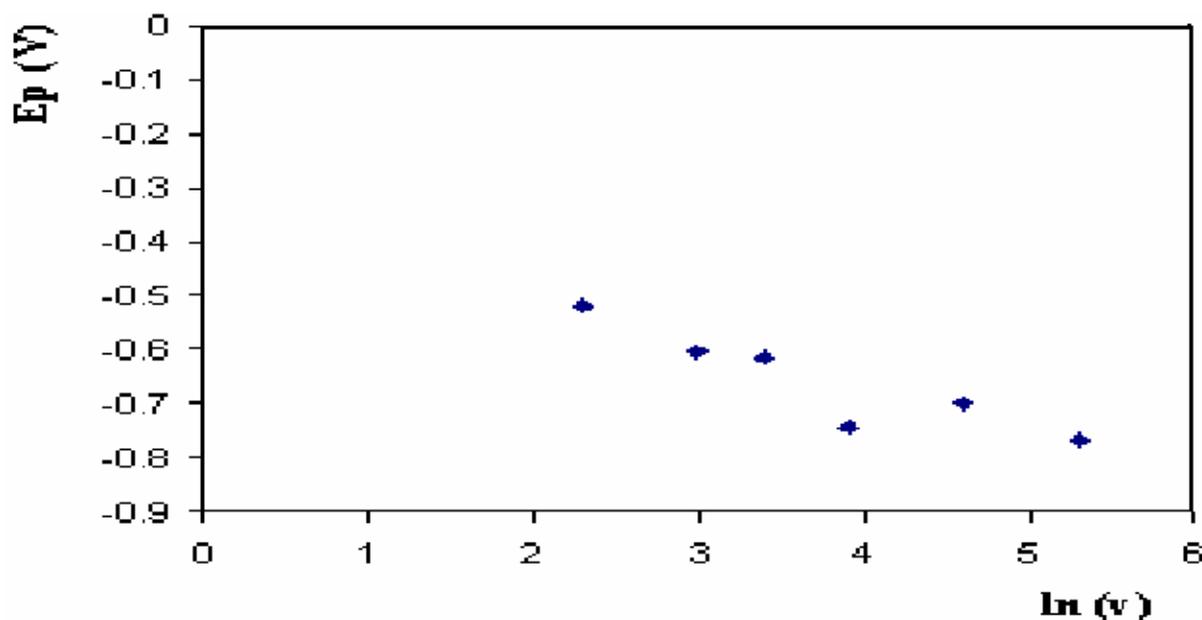
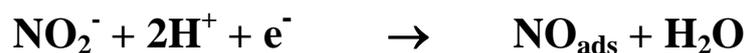


Figure 14 : Evolution du potentiel du pic (P2) avec $\ln(v)$.

La figure 15 représente l'évolution de la densité de courant de diffusion du pic (P2), J_p , en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$). Le nombre d'électrons engagés dans la réaction de réduction représentée par le pic (P2) peut être déduit à partir de la pente de cette droite, selon l'équation (1), la valeur trouvée est 1, ce qui pourra correspondre à la réaction suivante :



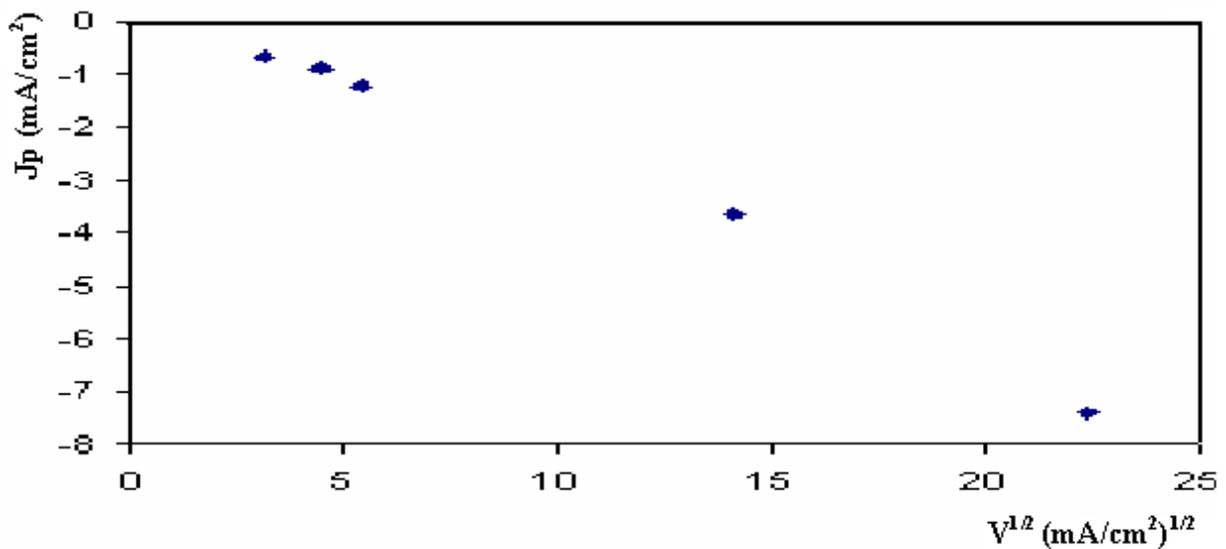


Figure 15 : Variation de la densité de courant de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Pour confirmer le mécanisme proposé correspondant à la réduction des nitrates en monoxyde d'azote, nous avons suivi l'évolution de la conductivité totale de la solution en fonction du temps de l'électrolyse. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 16.

Le potentiel d'électrolyse est fixé à la valeur -0.6 V. Au cours de l'électrolyse la conductivité de la solution reste constante pendant environ 250 min. ensuite la conductivité subit une diminution significative, elle passe de 25 à environ 5 s.cm². Ce qui correspond à la disparition des ions de la solution, confirmant par la suite la seconde réaction caractérisée par la formation d'une molécule neutre, NO.

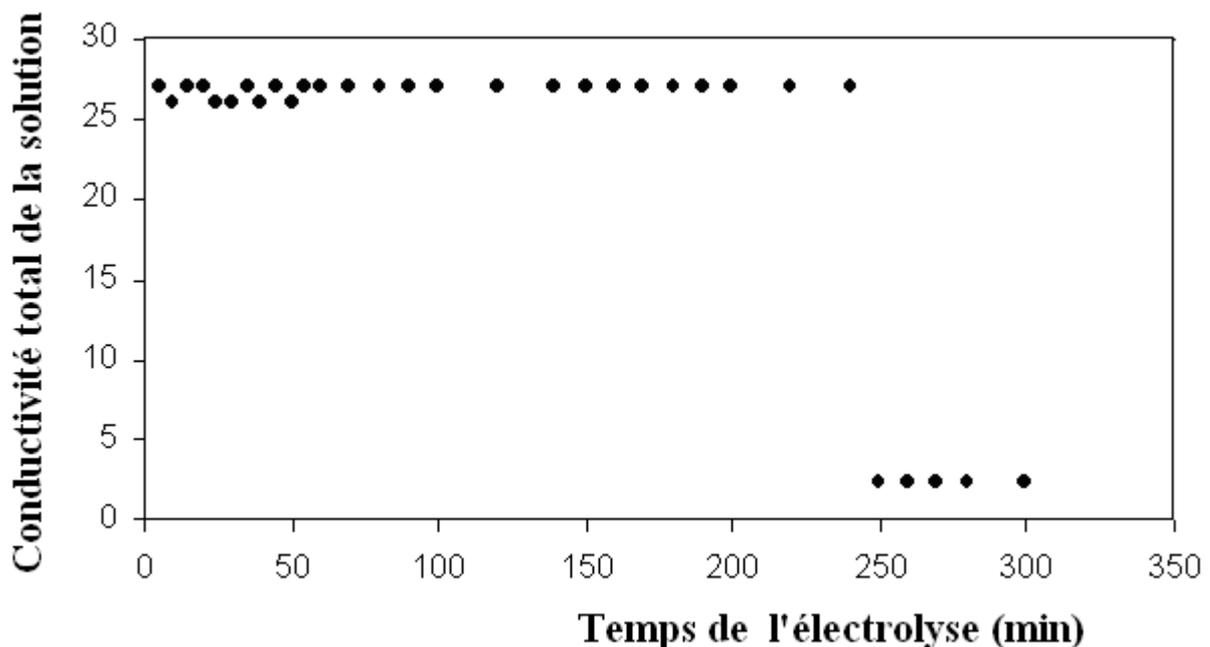


Figure 16 : Evolution de la conductivité totale de la solution avec le temps d'électrolyse des nitrates.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la concentration en NO_3^- sur le comportement de l'électrode de cuivre (figure 17).

Pour les faibles concentrations, les intensités des courants mesurés en présence des nitrates sont faibles et les pics de réduction sont mal définis. Lorsque la concentration en NO_3^- augmente, le pic se dessine mieux et se déplace vers les potentiels positifs.

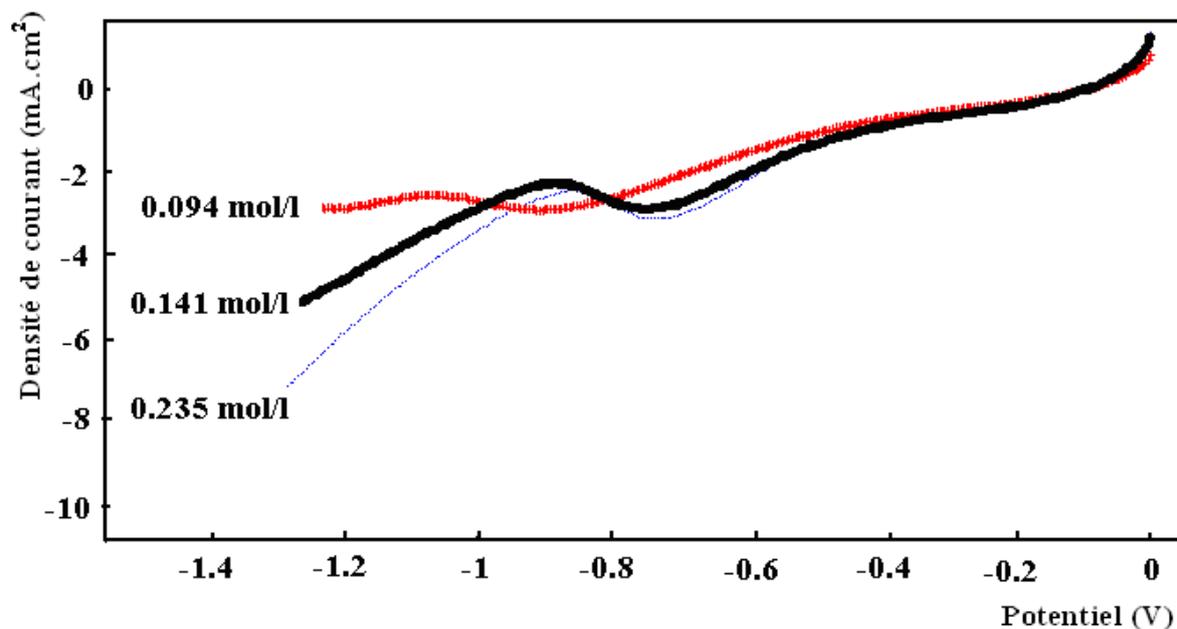


Figure 17. Voltammogrammes linéaires de l'électrode de Cuivre dans NaNO_3 à différentes concentrations, en milieu électrolytique HClO_4 (0.1M), $\nu = 50$ mV/s.

Comme attendu d'après l'équation (1), le courant du pic augmente linéairement avec la concentration en NO_3^- . (Figure 18).

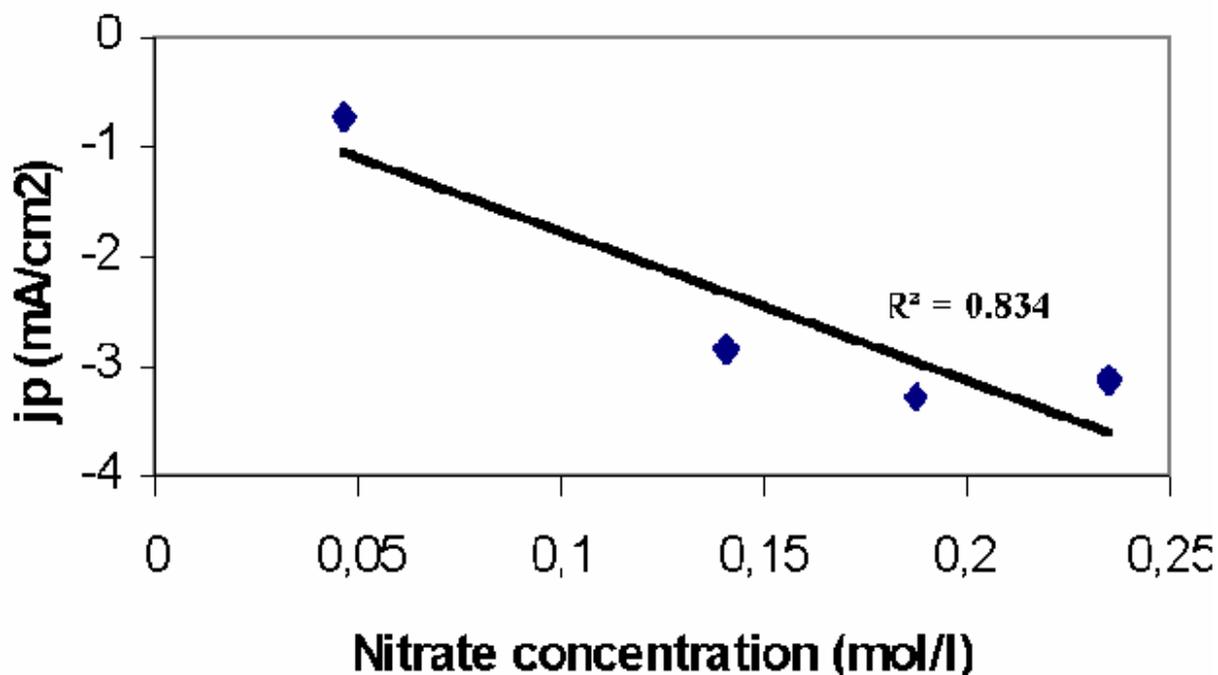


Figure 18. Evolution de la densité de courant de réduction de NO_3^- avec la concentration.

Sur la figure 19 nous illustrons l'évolution des concentrations des nitrates consommés et des nitrites formés avec le temps d'électrolyse à -0.6V , en milieu électrolytique HClO_4 (0.1M) contenant NO_3^- (0.235M). Nous constatons qu'après une heure, environ, d'électrolyse les ions NO_3^- et NO_2^- ont pratiquement les mêmes concentrations.

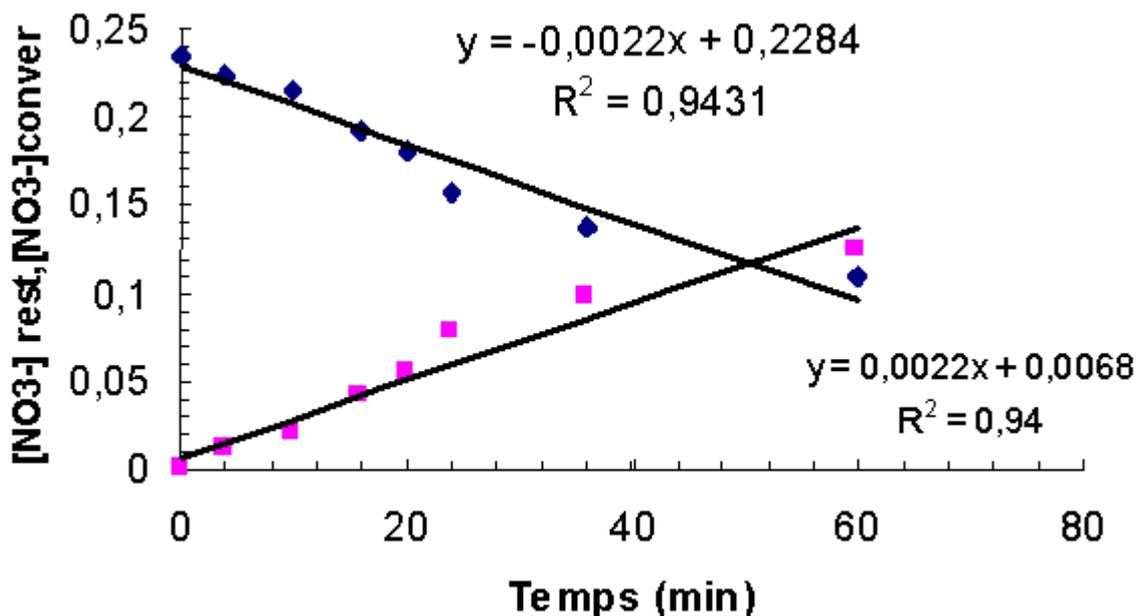


Figure 19. Evolution des concentrations des nitrates consommés et des nitrites formés avec le temps d'électrolyse. $E = -0.6\text{V}$ en milieu électrolytique HClO_4 contenant NO_3^- (0.235M).

Conclusion

A la fin de ce travail nous pouvons dégager les conclusions suivantes :

- L'électroréduction de l'ion nitrate sur des électrodes massives de cuivre est une réaction complexe et irréversible,
- La réaction a lieu en deux étapes, la première correspond à la réduction des ions nitrates en ions nitrites, a lieu à $-0.6V$, et la seconde étape correspond à la réduction des ions nitrites en monoxyde d'azote a environ $-0.7V$.

III-2- Electroréduction des nitrates sur une électrode de cuivre modifiée par les phosphates naturels

Les phosphates naturels sédimentaires tiennent leur source des dépôts des excréments d'espèces marines sur fond océanique. Ils sont généralement formés en zone côtière peu profonde. Les gisements exploités dans plusieurs parties du monde, se présentent avec des propriétés chimiques et physiques très contrastées. Les phosphates marocains sont de loin les plus importants aussi bien en quantité qu'en qualité [20].

III.2.1. Composition du minerai de phosphates naturels

Les phosphates naturels comportent une variabilité texturale et structurale liées à leurs origines. Le phosphore se trouve combiné sous différentes espèces minéralogiques dont la plus répandue, est la fluoroapatite carbonatée cristallisée dans le système hexagonal $P6_3/m$.

Cette apatite se trouve plus ou moins substituée et/ou associée à de multiples composés minéraux et organiques qui forment la gangue. Le tableau 3 ci-dessous donne la composition minéralogique du phosphate naturel de la région de Khouribga utilisé dans cette étude.

Tableau 3: La composition minéralogique du phosphate de la région de Khouribga [21].

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

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

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

- Les carbonates sous deux formes principales: la calcite CaCO_3 et la dolomite $(\text{Ca},\text{Mg}(\text{CO}_3)_2)$.
- Les minéraux siliceux sous différentes formes: quartz (SiO_2), l'opale ($\text{SiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$), et divers silicates d'alumine de fer et de magnésium.
- Les sulfates représentés par le gypse $\text{CaSO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ et l'anhydrite CaSO_4 .
- Le fer sous forme oxyde (Fe_2O_3) ou hydroxyde.
- La matière organique généralement en faible abondance 0.1 % à 0.6 % résultant de la transformation des restes d'organismes vivants et de débris organiques divers enfuis au moment de la sédimentation phosphatée. Il s'agit de bitumes, d'acides humiques, fulviques, aminés....

III.2.2. Composition de la matière phosphatée

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

- Substitution des ions fluorures par les ions chlorure ou hydroxyle pour former la chlorapatite et l'hydroxyapatite.
- Substitution des ions orthophosphates PO_4^{3-} par les carbonates CO_3^{2-} pour donner une fluorapatite carbonatée (francolite).
- Substitution de Ca^{2+} par Na^+ et Mg^{2+}

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

III.2.3. Structure des apatites

Les apatites répondent à la formule générale $\text{Me}_{10}(\text{RO}_4)_6\text{X}_2$, où Me est un métalbivalent (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ln^{2+}), RO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , MnO_4^{3-}), et X est un anion monovalent (F^- , Cl^- , OH^-). Ces matériaux constituent une famille cristallographique de composés solides isomorphes qui cristallisent dans le système hexagonal. Les figures 20 et 21 représentent la projection de la maille de l'hydroxyapatite.

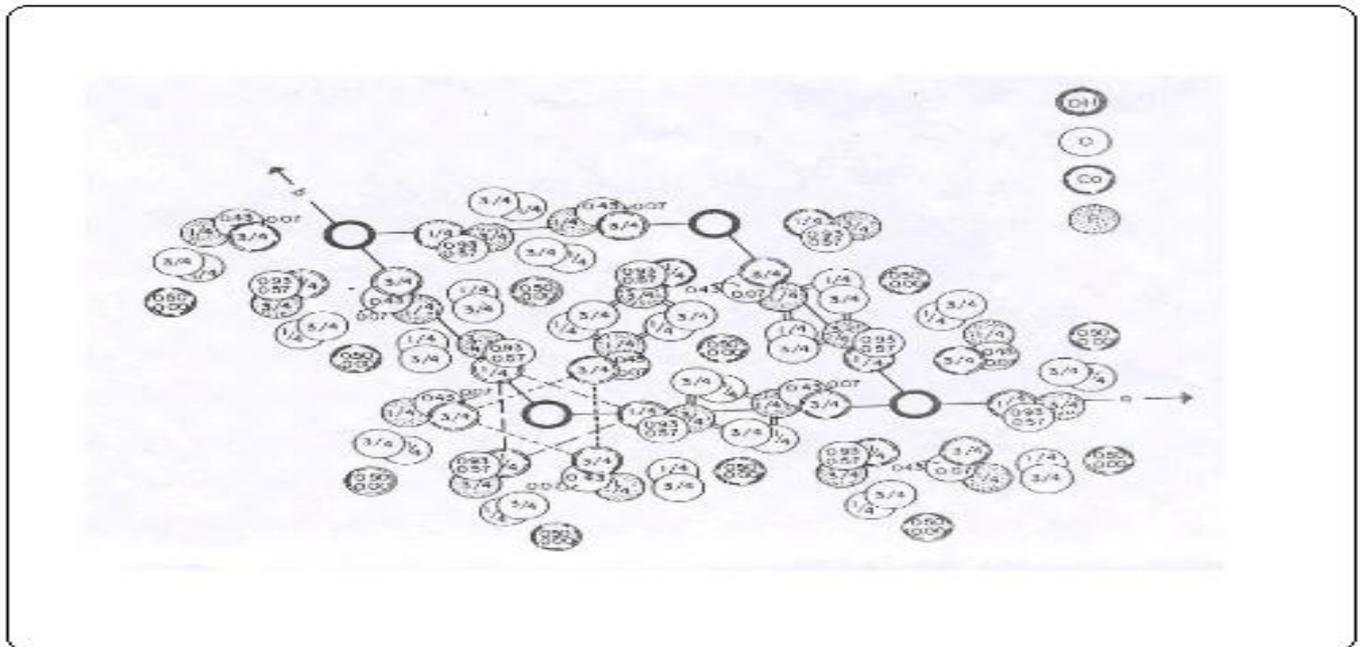


Figure 20: Projection de la maille hexagonale sur le plan 001 de l'hydroxyapatite [20].

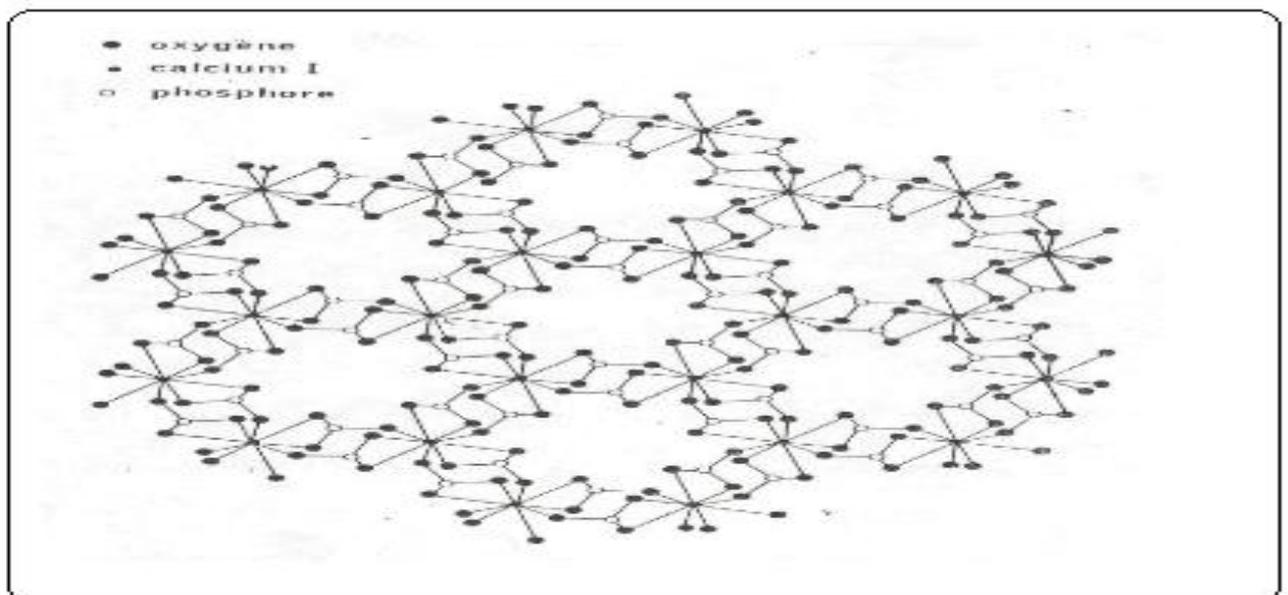


Figure 21: Projection sur le plan de base 001 de la structure de l'apatite (on a retiré les ions OH⁻ ainsi que les ions calcium qui entourent l'axe sénaire hélicoïdal afin de mettre en évidence les tunnels) [20].

III.2. 4. Electrodes de cuivre modifiées par le phosphate naturel

Au cours des dernières années, les électrodes modifiées par les films inorganiques ont attiré une attention accrue en raison de leurs diverses applications.

Divers matériaux inorganiques telles que l'argile [22], zéolites [23], les oxydes métalliques [24], l'apatite [25], les phosphate naturels marocains [26], Kaolin [27], le métal porphyrines

[28], les métaux de transition [29], polyoxométallates [30], ont été utilisés pour élaborer des électrodes modifiées. Dans ce travail nous avons modifié une électrode de cuivre par le phosphate naturel, déposé par voie électrolytique. Les propriétés catalytiques des électrodes élaborées ont été évaluées par la réaction d'électro réduction des ions nitrates.

III.2.4.1. Partie expérimentale

III.2.4.1.1. Réactifs

Le phosphate naturel (NP) utilisé dans ce travail, provient de la région de Khouribga, Maroc, a subi au préalable une série de prétraitements [31]. Tous les réactifs chimiques utilisés ont été préparés avec l'eau bidistillée et ils sont de qualité analytique.

III.2.4.1.2. Procédure

Le support métallique (cuivre), plaque de dimension 1 x 1 x 0.1 cm² a été poli avec un papier (SiC) de grade 600, nettoyé par l'acétone pure et de l'eau bi distillée et ensuite immergé dans une solution d'acide sulfurique pendant 5 min pour éliminer les oxydes formés sur sa surface. L'anode est une plaque de platine de 1 cm² de surface. Ensuite, les deux électrodes ont été immergées dans une cellule contenant un gel de phosphate et soumises à une oxydation anodique. Le courant continu (DC) appliqué par un galvanostat est maintenu constant au cours de la manipulation. Le dépôt de NP sur la surface de cuivre a été procédé sous 10.6 V pendant 12 heures.

III.2.4.2. Résultats et discussion

III.2.4.2.1. Morphologie de la surface

La morphologie de la surface de phosphate naturel a été observée par microscopie électronique à balayage (figure.22). Le traitement (lavage, calcination,...) décrit auparavant donne des particules compactes de fractions entre 100 et 400 µm riches en phosphate. Le phosphate naturel traité a la composition chimique suivante en pourcentage (%) :

CaO (54.12), P₂O₅ (34.24), F(3.37), SiO₂ (2.42), SO₃ (2.21), CO₂ (1.13), MgO (0.68), Al₂O₃ (0.46), Fe₂O₃ (0.36), K₂O (0.04).

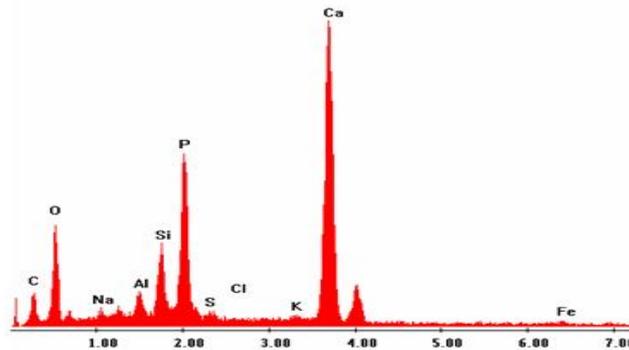
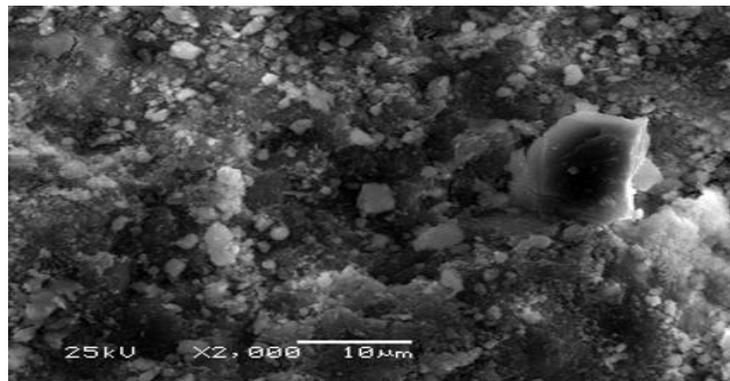


Figure 22 : Micrographie électronique de phosphate naturel.

La structure cristallographique de la matière est semblable à celle de la fluoroapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), comme il est montré par la diffraction des rayons X (figure 23) et la spectroscopie d'émission infrarouge (figure 24). Le réseau de la fluoroapatite est très tolérant de substitutions des sites vacants, par exemple le calcium peut être remplacé par Sr, Pb, Co et Na, PO_4 par AsO_4 , VO_4 et SO_4 et F^- peut être remplacé par OH^- et Cl^- . Le phosphate naturel présente une faible surface spécifique de l'ordre de $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}$.

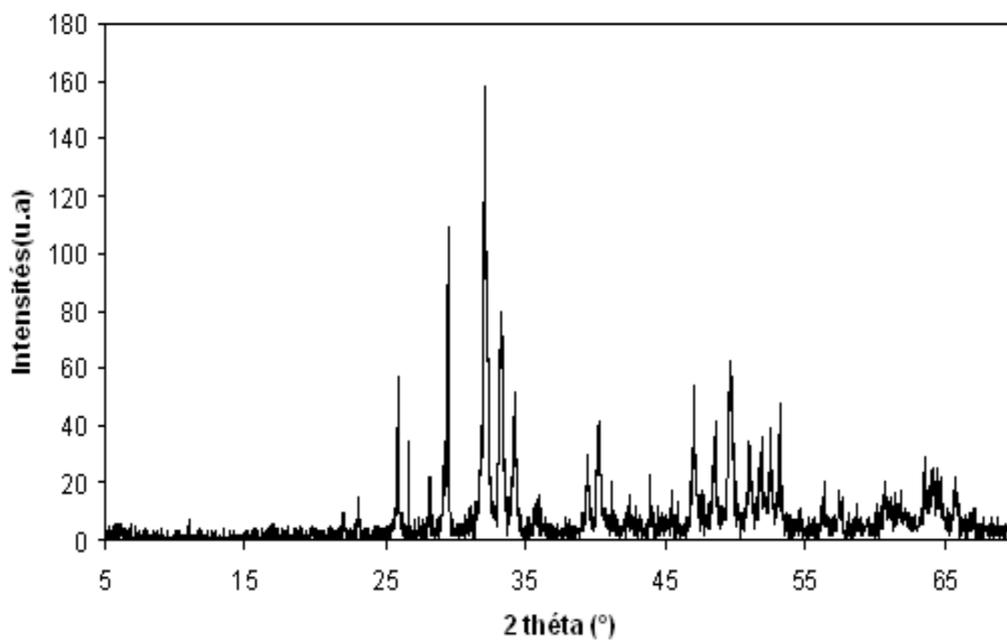


Figure 23 : Spectre de diffraction X de phosphate naturel après traitement.

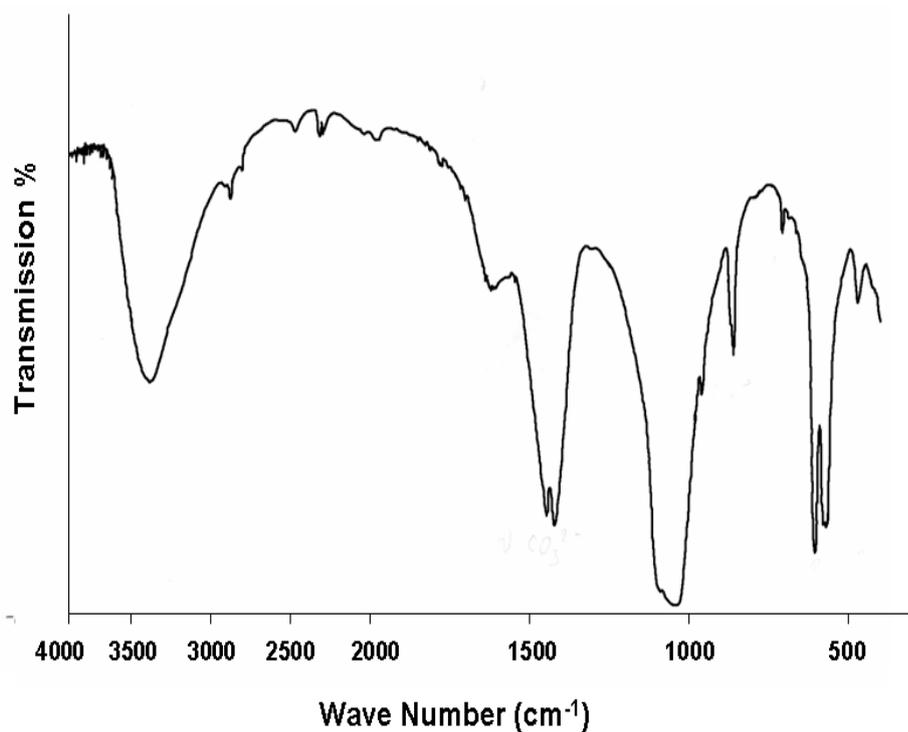


Figure 24 : Spectre d'adsorption infrarouge de phosphate naturel traité à 900°C.

III.2.4.2.2. Analyses électrochimiques de surface

Pour examiner le comportement de la couche de NP, déposée sur l'acier, nous avons enregistré les voltamogrammes, en milieu HClO_4 (0.1M) pour les deux électrodes de travail, NP/Cu et Cu (figure 25). Nous constatons que les densités de courant ont baissé après électrodéposition de la couche de NP à la surface de cuivre, ce qui montre que le NP constitue un revêtement qui s'étale sur toute la surface de cuivre.

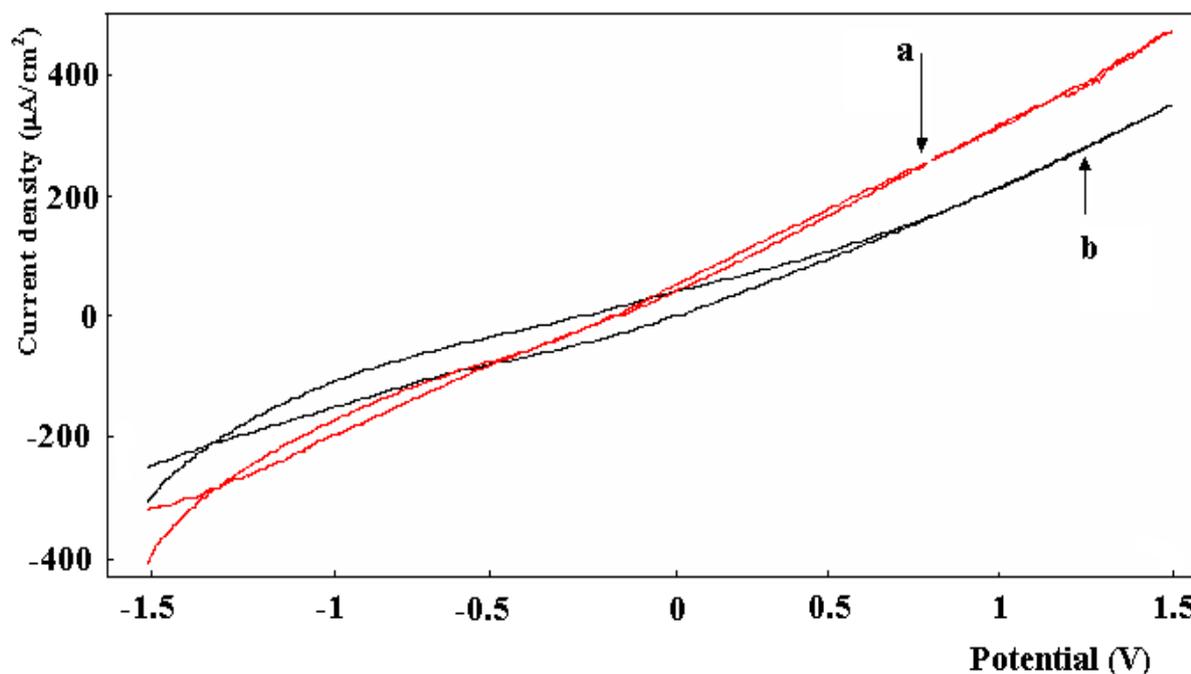


Figure 25 : Voltamogrammes enregistrés en milieu HClO_4 (0.1M) pour :
a- Cuivre et b- NP/Cuivre. $V_B = 50$ mV/s.

La figure 25 montre les courbes de polarisations enregistrées respectivement pour l'électrode de cuivre et l'électrode de cuivre modifiée par le NP, en milieu HClO_4 (0.1M). Les paramètres de corrosion notamment le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (J_{corr}) et les constantes de Tafel (B_a et B_c) obtenus à partir des courbes de Tafel sont regroupés dans le tableau 4. Nous constatons, à partir de ces résultats, que le NP forme une excellente couche protectrice du cuivre en milieu acide.

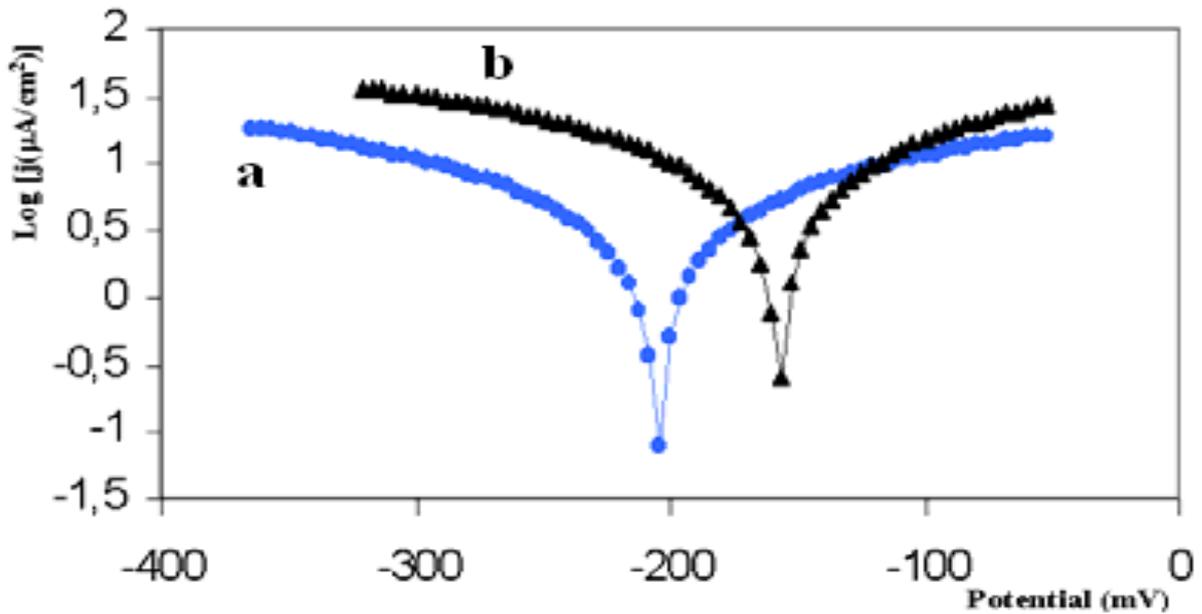


Figure 26 : Courbes de polarisation enregistrées pour l'électrode :
a- cuivre, b- NP/Cu, en milieu HClO₄ (0.1M).

Tableau 4. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de Tafel enregistrées pour les électrodes étudiées, en milieu HClO₄.

	$E(I = 0)$ mV	R_p Kohm/cm ²	J_{corr} μA/cm ²	B_a mV	B_c mV
Cu/NP	204.7	8.88	5.048	279.5	-274.9
Cu	-157	4.02	10.516	255.2	-291.13

A partir des valeurs des pentes cathodiques et anodiques enregistrés pour les électrodes étudiées, nous pouvons avancer que le NP agit respectivement sur la réaction cathodique et la réaction anodique.

Les diagrammes d'impédance dans le plan Nyquist, sont enregistrés respectivement pour le cuivre et pour le cuivre recouvert électrochimiquement par le NP en milieu HClO₄ (0.1M) (figure 27). En absence du phosphate la réponse est constituée par un demi-cercle à haute fréquence, attribué au transfert d'électrons, le diamètre du cercle permet d'évaluer la résistance de transfert de la plaque de cuivre en milieu HClO₄ (0.1M). En présence du NP, déposé à la surface de l'électrode de cuivre, nous constatons que les points sont dispersés et le cercle a du mal à se refermer et la résistance tend vers l'infini.

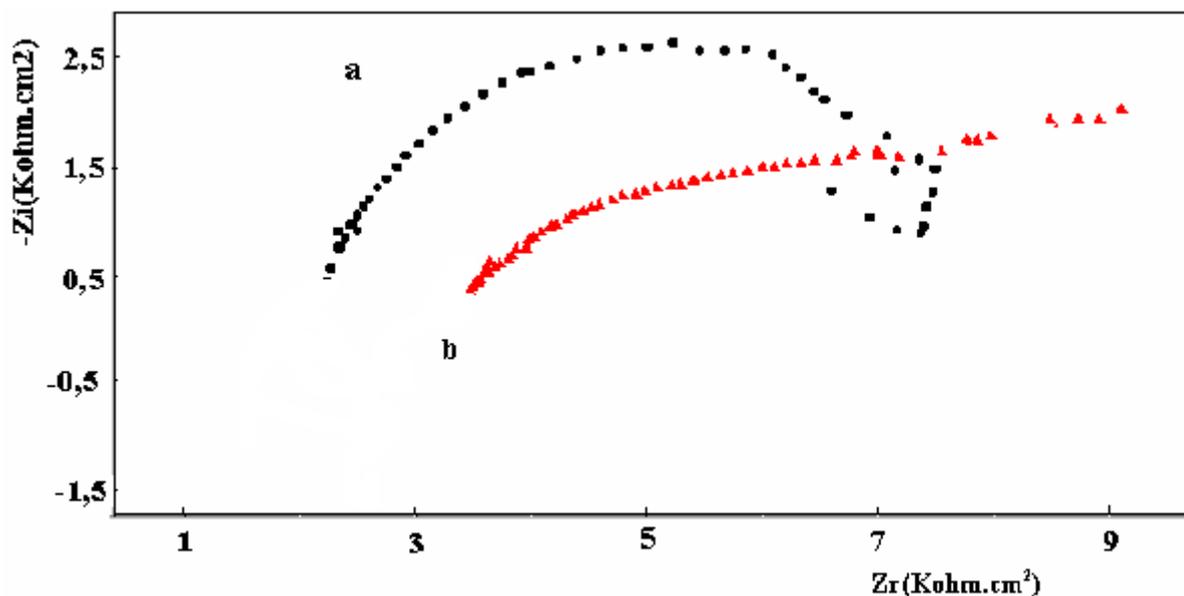


Figure 27 : Impédance électrochimique dans HClO₄ (0.1M) de :
a- Cu, b- NP/Cu

III.2.4.2.3. Electroréduction des nitrates

Sur la figure 28, nous illustrons les voltammogrammes linéaires (LSV) enregistrés respectivement pour les électrodes de cuivre (courbe a) et de NP/Cu (courbe b) en milieu électrolytique HClO₄ (0.1M) contenant les ions NO₃⁻ (0.2M).

Nous constatons que le voltammogramme correspondant à la réduction des nitrates, sur l'électrode de cuivre modifiée par le phosphate naturel, présente des courants de réduction plus importante que sur l'électrode de cuivre. Deux pics sont opérés dans la zone de potentiel comprise entre 0 et -1.2V. Ces pics sont attribués respectivement aux réactions de réduction des nitrates en nitrites et de réduction des nitrites en mono oxyde d'azote [32], selon les réactions suivantes :



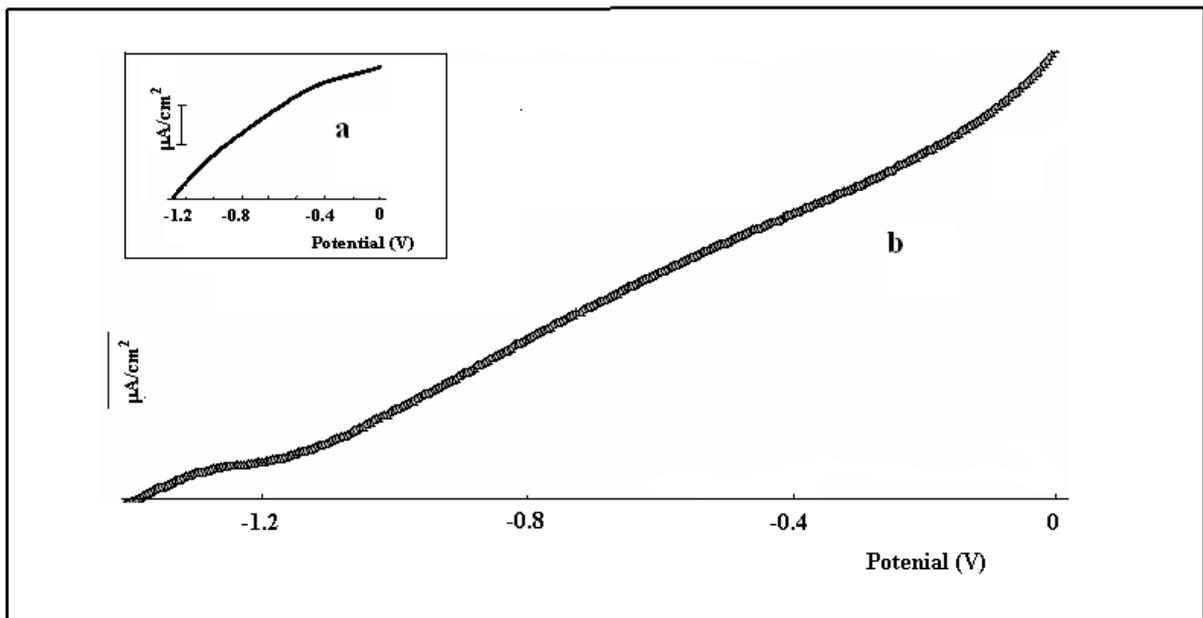


Figure 28 : Voltammogrammes linéaires enregistrés en milieu HClO_4 (0.1M) contenant NO_3^- (0.2M), pour les électrodes : a- Cu, b- NP/Cu.

L'effet de la variation de la vitesse de balayage sur l'allure des voltammogrammes linéaires, enregistrés en milieu HClO_4 (0.1M) contenant les ions nitrates (0.2M), pour l'électrode de cuivre modifiée par le NP, est représenté sur la figure 29. Nous constatons que les pics de réductions se déplacent vers les potentiels les plus négatifs au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente. Attitude attendue pour les processus irréversible et quasi réversible [33].

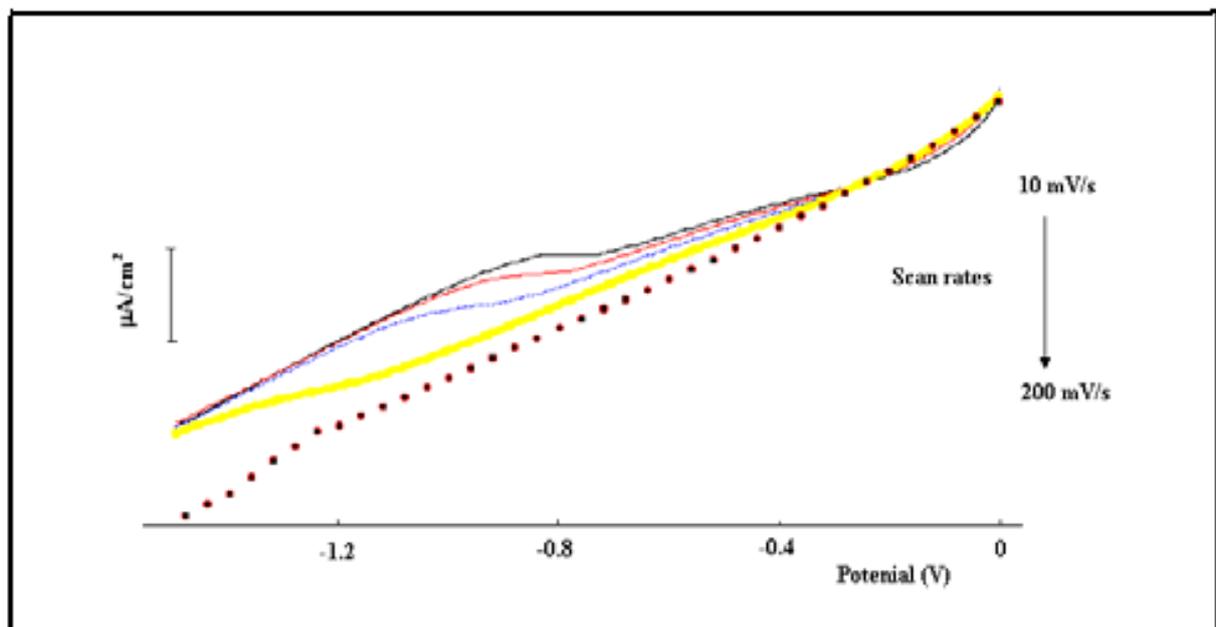


Figure 29 : Voltammogrammes linéaires électrode enregistrés pour l'électrode NP/Cu en milieu HClO_4 (0.1M) contenant NO_3^- (0.2M) à différentes vitesses de balayage (10 à 200 mV/s)

La figure 30 montre les voltamogrammes à ondes carrées enregistrés pour les électrodes de cuivre modifiée par le phosphate naturel en milieu HClO_4 (0.1M) contenant différentes concentrations des ions NO_3^- .

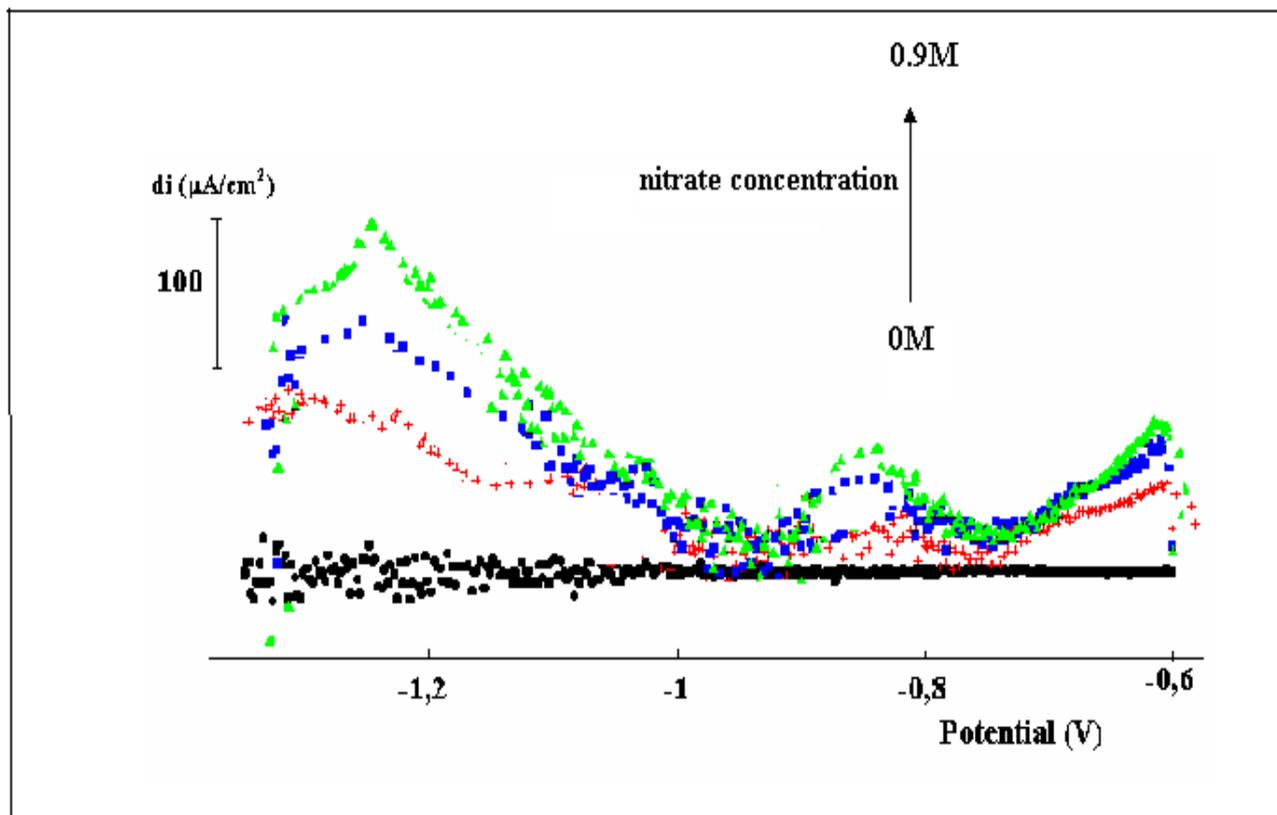


Figure 30: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés pour l'électrode NP/Cu en milieu HClO_4 (0.1M) contenant différentes concentrations des ions nitrates.

La courbe de calibration déduite à partir des densités de courant des pics de réduction est parfaitement linéaire (figure 31), l'équation du dosage déduite a l'expression suivante :

$$j_p = 520.18 [\text{NO}_3^-] + 26.278$$

Sachant que la densité de courant J_p est en valeur absolue et le coefficient de corrélation est de l'ordre de 0.9998.

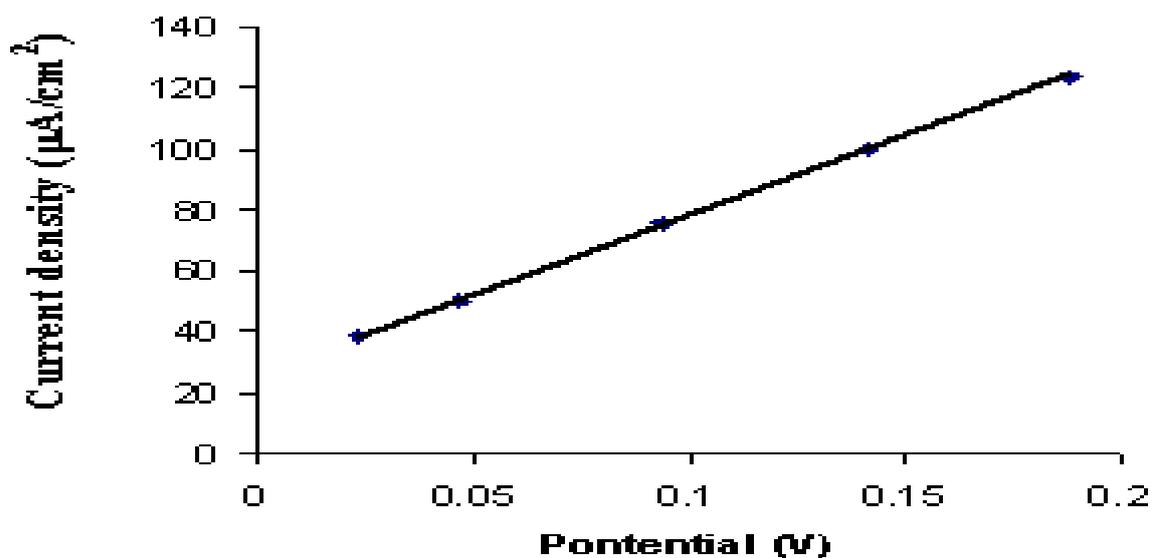


Figure 31 : Courbe de calibration représentant l'évolution de la densité de courant des pics de réduction avec la concentration des ions nitrates.

Conclusion

Dans ce paragraphe nous avons testé l'activité de l'électrode NP/Cu obtenue par déposition électrochimique du phosphate naturel sur une plaque de cuivre. Le milieu électrolytique est une solution de HClO₄ (0.1M), à partir de cette étude nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le phosphate déposé par voie électrolytique constitue un film protecteur, la surface de la plaque de cuivre a été remarquablement soignée,
- Les densités de courant de réduction ont connu une augmentation notable après le dépôt de NP,
- Les voltammogrammes à ondes carrées tracés montrent deux pics de réductions distincts, le premier a été attribué à la réduction des nitrates en nitrites et le second à la réduction des nitrites en monoxyde d'azote,
- La courbe de calibration tracée à partir des densités de courant des pics de réduction est linéaire.

III. 3. Electroréduction des nitrates sur une électrode de cuivre modifiée par l'argile camerounaise

III.3.1. Caractérisation physico- chimique de l'argile

L'électrode à argile a été préparée en mélangeant la poudre d'argile avec l'eau jusqu'à l'obtention d'une pâte. Une portion de cette pâte est compactée dans une petite cavité à l'électrode (0.12 cm^2). Le contact électrique est assuré avec une barre de carbone. Après lavage avec l'eau bidistillée, l'électrode à argile est séchée à la température de laboratoire, puis transférée dans la cellule de mesures électrochimique dont la capacité est de 50 ml. La solution est barbotée par l'azote pendant 30 min. La première étape de la procédure consiste à mesurer la réponse électrochimique de l'argile vierge qui n'a pas été mise en contact avec les polluants qui servira de témoin.

III.3.2. Voltamétrie cyclique

La figure 32 représente l'effet du changement de la valeur de la borne anodique, sur l'allure du voltammogramme de l'électrode préparée, à vitesse de balayage égale à 50 mV/s, dans la solution HClO_4 (0.1M).

Nous observons lors du balayage anodique un pic de réduction irréversible, qui correspond probablement à la réduction de la surface d'argile. L'intensité de ce pic de réduction diminue avec la borne anodique.

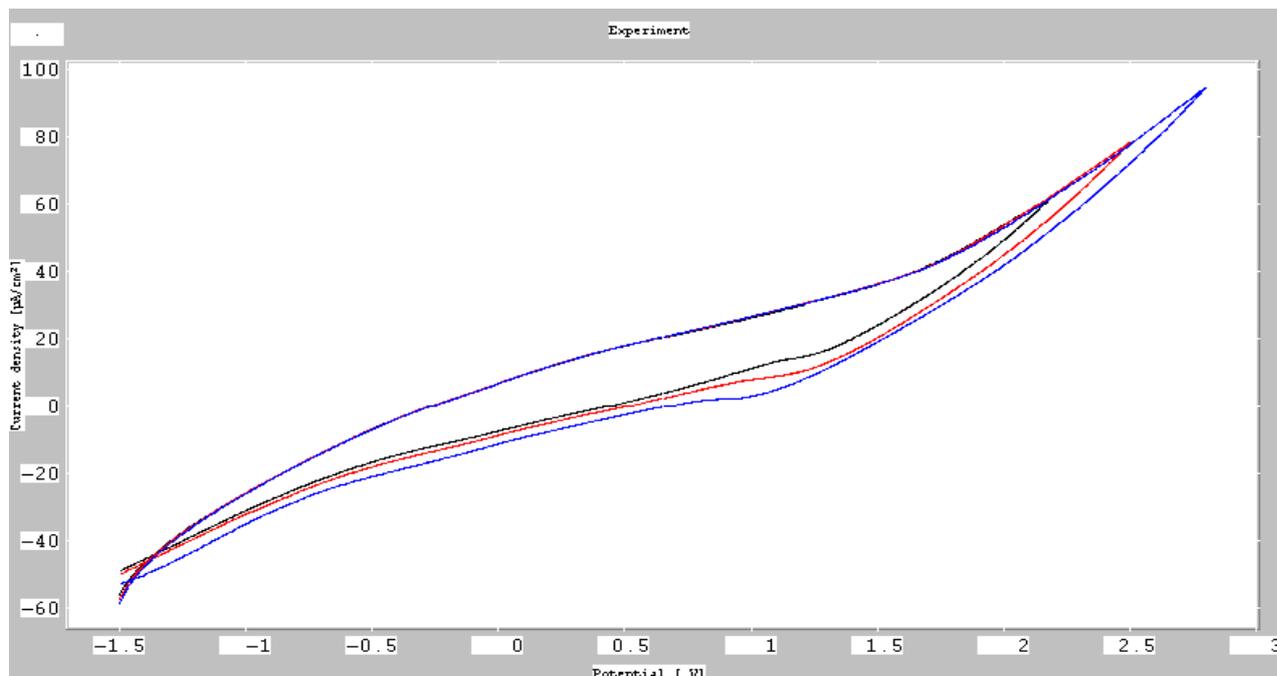


Figure 32. Courbe voltampérométrique enregistrée pour l'électrode d'argile en milieu HClO_4 (0.1M), $v = 50 \text{ mV/s}$. Effet de variation de la borne anodique.

La figure 33 illustre l'effet de la vitesse de balayage sur l'allure du voltammogramme tracé pour l'électrode d'argile en milieu électrolytique HClO_4 (0.1M). Nous constatons que l'intensité du pic de réduction augmente avec la valeur de la vitesse de balayage, ce qui montre que les grandes vitesses de balayage permettent de nettoyer la surface de l'électrode.

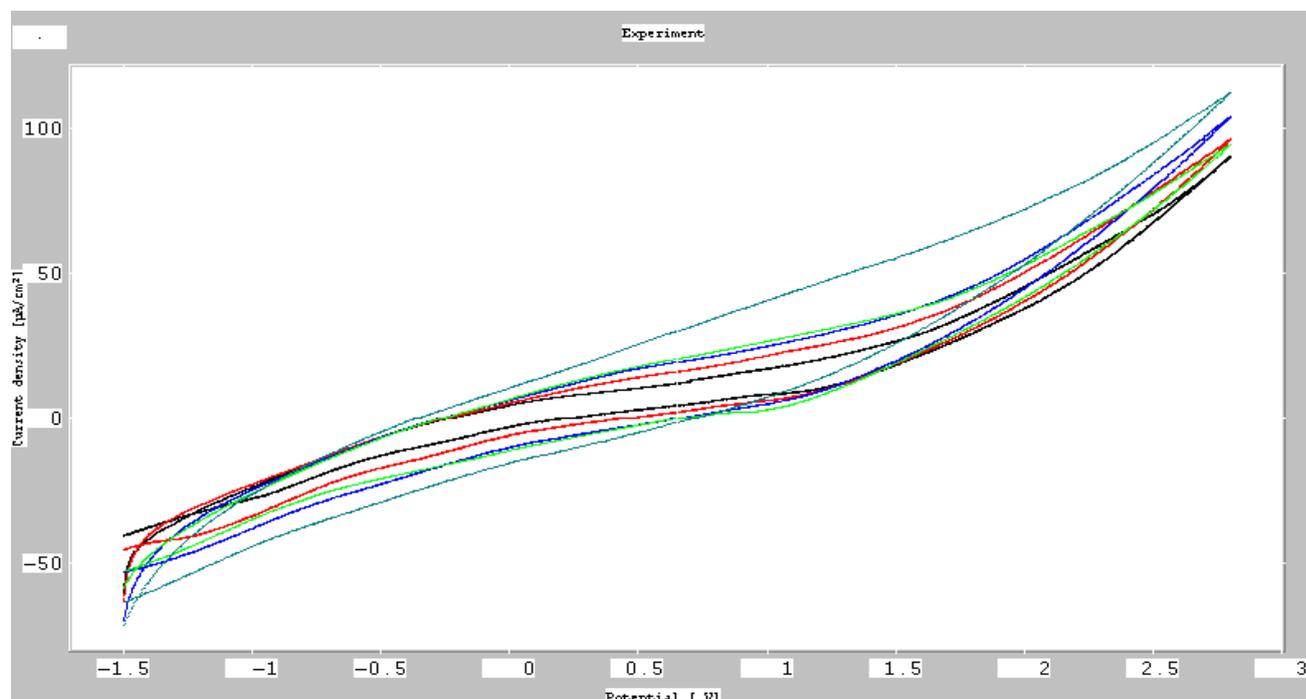


Figure 33. Courbe voltapérométrique enregistré pour l'électrode d'argile en milieu HClO_4 (0.1M), $v = 50$ mV/s. Effet de la vitesse de balayage.

La morphologie du voltammogramme reste constante après plusieurs balayages ce qui montre que ces électrodes sont stables, en plus les intensités de courant enregistrés sont importantes ce qui leur confère une bonne activité catalytique. Nous avons choisi, pour tester l'activité électrocatalytique de ces électrodes, la réduction du nitrate en milieu aqueux et la détection de diquat et du paraquat.

III.3.3. Réduction des ions nitrates sur l'électrode d'argile

III.3.3.1 Voltamétrie cyclique

La figure 34 présente les voltammogrammes des nitrates (0.18M) adsorbés sur l'argile enregistrés pour l'électrode d'argile, avec une vitesse de balayage égale à 50 mV/s, dans la solution HClO_4 (0.1M) à différents temps de préconcentration.

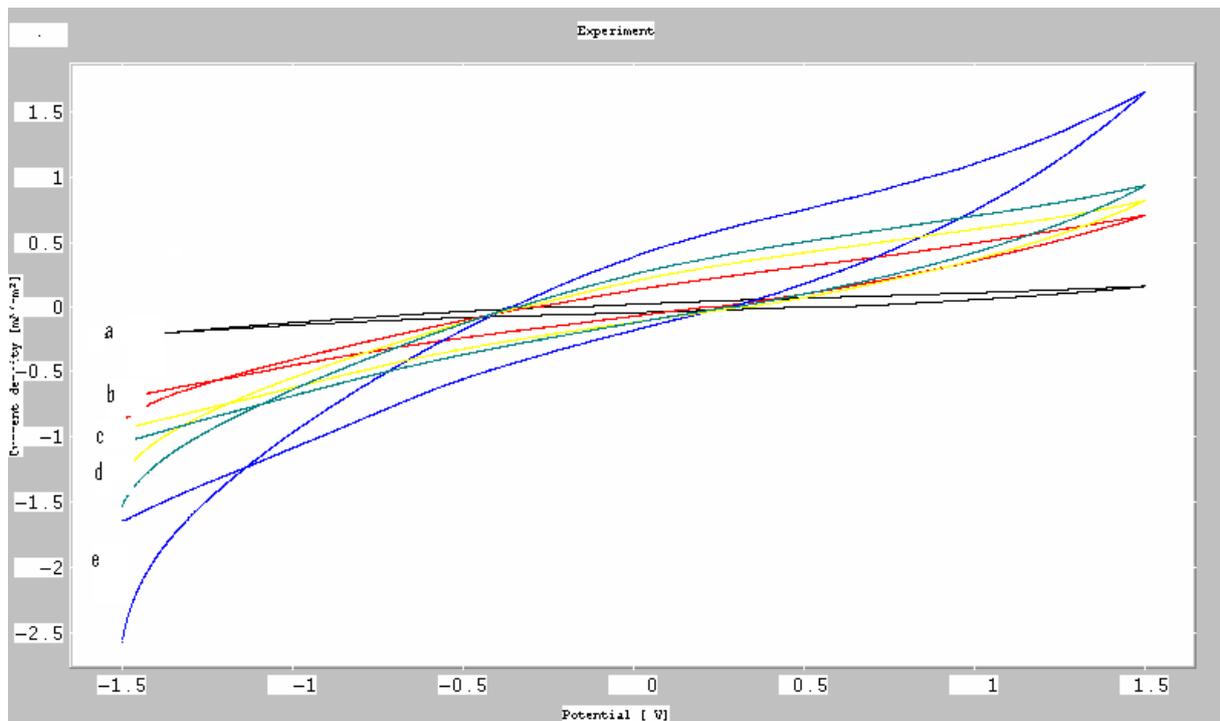


Figure 34. Voltammogrammes enregistrés pour l'électrode d'argile en milieu HClO₄ (0.1M) à différents temps de préconcentration. a- HClO₄, b-HClO₄ Tp= 1 min, c- HClO₄ Tp= 3 min, d- HClO₄ Tp= 5 min, e- HClO₄ Tp= 15 min.

Nous pouvons constater que plus le temps de préconcentration est élevé plus les intensités de courants deviennent importantes. Le phénomène d'adsorption des nitrates à la surface de l'argile est très lent.

III.3.3.2 Voltamétrie linéaire

Le même phénomène est constaté avec la voltamétrie linéaire (figure 35), lorsqu'on balaye le potentiel des valeurs anodiques vers les valeurs cathodiques. Le pic correspondant à la réduction des nitrates, constatés avec une électrode conventionnelle de cuivre [1], n'est pas très bien défini, ce qui montre encore une fois que les ions NO₃⁻ se réduisent rapidement à la surface de l'électrode.

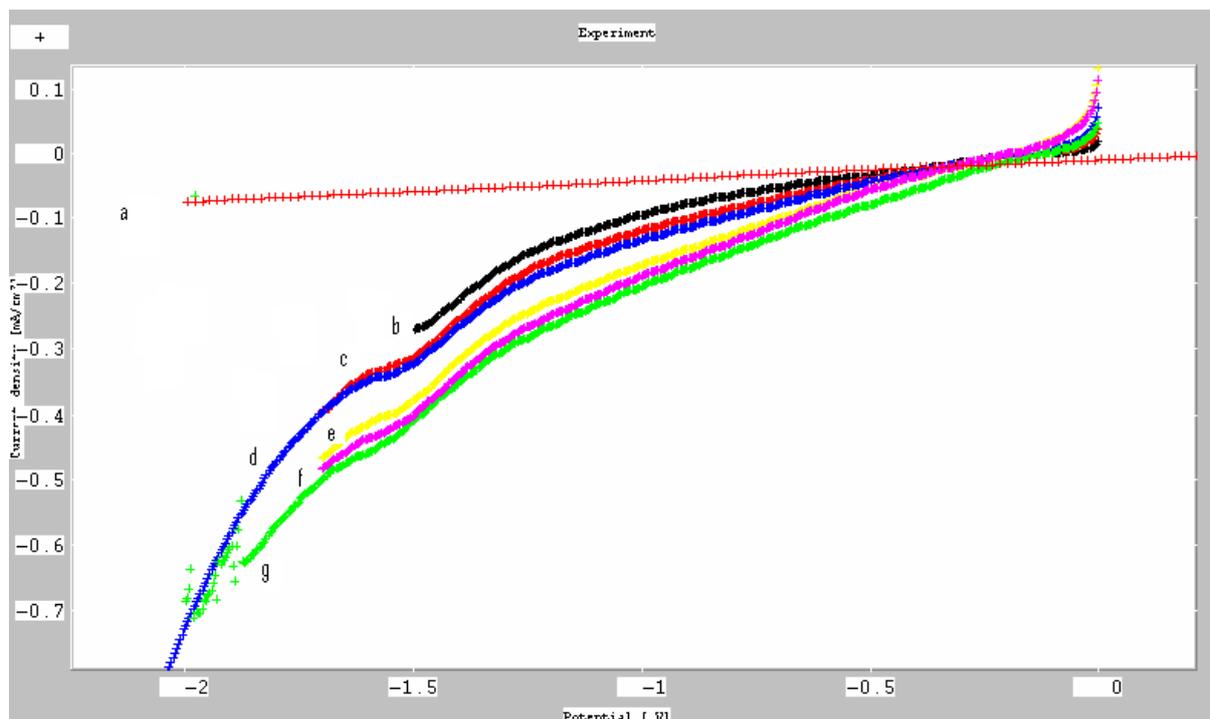


Figure 35. Voltammogrammes linéaires enregistrés pour l'électrode d'argile en milieu HClO_4 (0.1M) à différents temps de préconcentration. a- HClO_4 , b- HClO_4 Tp= 1 min, c- HClO_4 Tp= 3 min, d- HClO_4 Tp= 5 min, e- HClO_4 Tp= 15 min, f- HClO_4 Tp= 20 min, g- HClO_4 Tp= 30 min

III.3.3.3. Voltamétrie à onde carrée

La figure 36 montre les voltamogrammes à onde carrée enregistrés pour l'électrode d'argile en milieu électrolytique HClO_4 (0.1M), à différents temps de préconcentration. Nous pouvons distinguer deux pics de réduction le premier à environ -0.2V qui correspond probablement à la réduction des ions nitrates en nitrites et le deuxième mal défini à environ -0.7V qui pourra être attribué à la réduction des ions nitrite en monoxyde d'azote [2]. Nous constatons également qu'au-delà de 15 min les densités de courant chutent vers les valeurs faibles ce qui permet d'avancer que le pouvoir adsorbant de l'argile atteint son maximum après 15 minutes d'imprégnation.

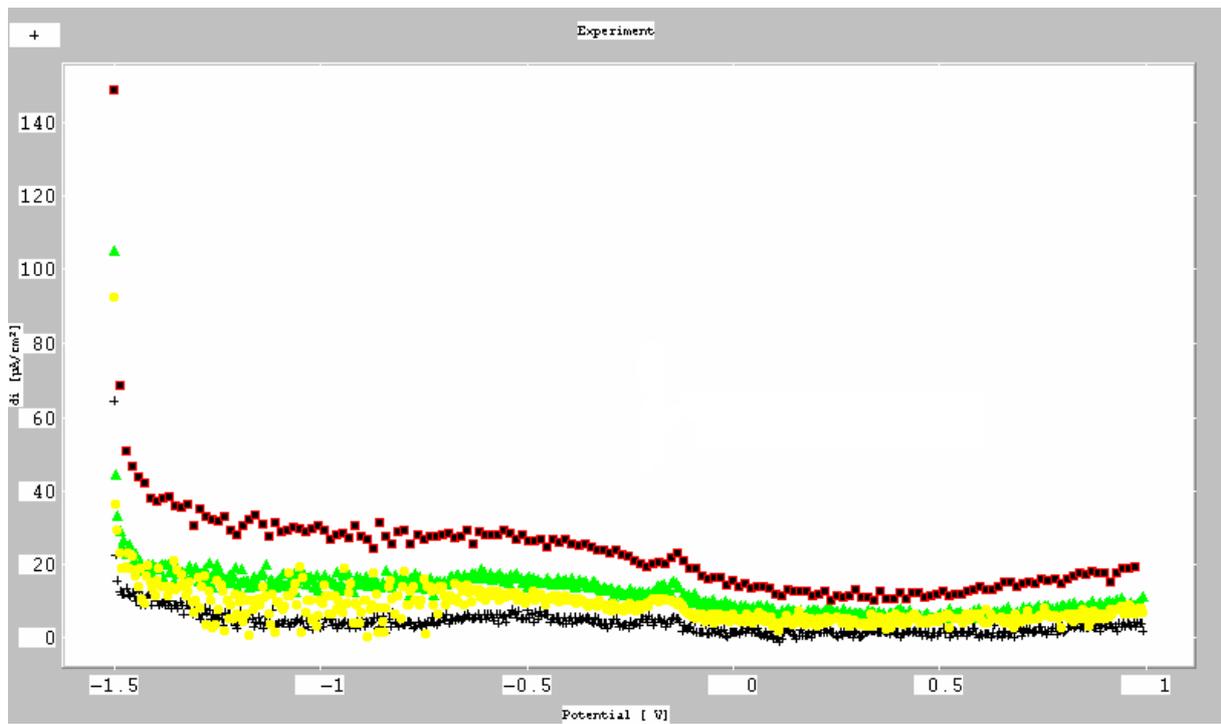


Figure 36. Voltammogrammes à onde carrée enregistrés pour l'électrode d'argile en milieu HClO_4 (0.1M) à différents temps de préconcentration.

Conclusion

Références

- [1] I. Bogardi, R.D. Kuzelka (Eds), *Nitrate contamination: Exposure, consequence and controle*, springer, Berlin, **1991**.
- [2] S.R. Carpenter, N.F. Caraco, D.L. Correll, R.N. Howarth, A.N. Shapley, V.H. Smith, *Ecol. Appl.* **1998**, *8*, 559.
- [3] A.H. Wolfe, J.A. Patz, *Ambio* **2002**, *31*, 120.
- [4] Y.W.Lee, M.F. Dahab, I. Bogardi, *J. Water Ressour. Plan. Manage.* **1991**, *118*, 151.
- [5] World Health Organization, Rolling Revision of the WHO Guidelines for Drinking-Waters Quality, Nitrates and Nitrites in Drinking-Waters, *World Health Organization*, **2004**.
- [6] V. Maeju, S. Cizinska, J. Krejci, T. Janoch, *Enzyme Microb. Technology.*, **1992**, *14*, 170.
- [7] A. Kapoor, T. Viraraghavan, *J. Environ. Eng.* **1997**, *123*, 371.
- [8] D. Vorlop, K. Tacke, *Chem. Eng. Technol.*, **1989**, *61*, 836.
- [9] F. Deganello, L.F. Liotta, A. Macaluso, A.M. Venizia, G. Deganello, *Appl. Catal. B*, **2000**, *24*, 265.
- [10] W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu, F. Zhang, *Appl. Catal. B*, **2003**, *46*, 341.
- [11] K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry of the elements*, vol. 8, *Marcel Dekker*, New York, **1978**.
- [12] G. Horanyi, E.M. Rizmayer, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *188*, 265.
- [13] A.J. Calandra, C. Tamayo, J. Herrera, A.J. Arvia, *Electrochem Acta*, **1972**, *17*, 2035.
- [14] R. Naneva, T. Vitanov, N. Dimitrov, V. Bostanov, A. Popov, *J. Electroanal Chem.*, **1992**, *328*, 287.
- [15] C.H. Yu, Y.O. Su, *J. Electroanal Chem.* **1994**, *368*, 323.
- [16] F. Elomar, R. Durand, *J. Electroanal Chem.*, **1984**, *178*, 343.
- [17] H. Huang, M. Zhao, X. Xing, I.T. Bae, D.S. Cherson, *J. Electroanal Chem.*, **1990**, *293*, 279.
- [18] G. Mengoli, M.M. Musiani, *J. Electroanal Chem.* **1989**, *269*, 99
- [19] C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett, *Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [20] M. Slansky, *Géologie des phosphates*, Mémoire du BRGM (1980) p.114.
- [21] T. Kanazawa, *Materials science monographs* 52 (1989) p.12.

- [22] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse and A. Chtaini, *J.Hazardous. Mat.* 163(2009)323-328.
- [23] C.G. Murry, R.J. Nowak, D.R. Rolison, *J. Electroanal. Chem.*, 164(1984)205.
- [24] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 110(1988)4905.
- [25] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse and A. Chtani, *Appl.Surf. Sci.*, 253(2007)5925-5930.
- [26] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse and A. Chtaini, *J. Hazardous Mat.*, 145 (2007)1-7.
- [27] M.A. El Mhammedi, M. Bakasse, R. Najih and A. Chtaini, *Appl.Clay Sci.*, 43(2009)130-134.
- [28] S.R. Snyder, H.S. White, *J. Phys. Chem.*, 99(1995)5626.
- [29] W. Oungpipat, P. Southwell-Keel, P.W. Alexander, *Analyst*, 120(1995)1559.
- [30] B. Keita, L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.*, 269(1989)47.
- [31] Natural Phosphate (NP) Comes Khouribga Region (Morocco). CERPHOS, Casablanca.
- [32] H. Massai, B.B. Loura, M.J. Ketcha, A. Chtaini, *Portugaliae Electrochimica Acta* 2009, 27(6), 691-698.
- [33] K. Bouzek, M. Paidar, A. Sadilkova, H. Bergmann, *J. Appl. Electrochem*, 31(2001)1185.
- [34] IPCS. Paraquat and diquat, *Enviromental Health Criteria Documents N°39*, Geneve, 1984.
- [35] L. A. Summers, *The bipyridinium herbicides*, Academic Press, London, 1980.
- [36] M.C. Carneiro, L. Puignou, M.T. Galceran, *Ana. Chim. Acta*, 408(1-2) (2000) 263-154.
- [37] E. Vinner, M. Stievenart, L. Humbert, D. Mathieu, M. Lhermithe, *Biom. Chromatogr.*, 15(5) (2001) 342.
- [38] S. H. Yuen, J. E. Babness, D. Myles. *Analyst* 92 (1997) 375.
- [39] P. Shivhare, V. K. Gupta. *Analyst* 116 (1991) 391.
- [40] R. Gill, S. C. Qua. A. C. Moffat, *J. Chromatogr.*, 255 (1983) 275.
- [41] D.E. Ince, C.T. Johnson, B.M. Modgil, *Langmuir*, 7 (1991) 1453.
- [42] I. Ahmad, *J. Assoc .off. Anal. Chem.*, 66 (1983) 663.
- [43] Z. Niewola, J.P. Benner, H. Swaine, *Analyst*, 111 (1986) 399.
- [44] R.A. Braithwait, *Hum. Toxicol.*, 6 (1987) 83.
- [45] V.V. Cosofret, R.P. Buck, *Anal. Chin. Acta*, 162 (1984) 375.
- [46] B. Saad, M. Ariffin, M. I. Saleh, *Talanta*, 47 (1998) 1231.
- [47] P. Manisankar, S. Viswanathan, H.G. Prabu, *Int. J. Anal. Chem.*, 82 (2002) 331.
- [48] P. Manisankar, S. Viswanathan, H.G. Prabu, *Int. J. Anal. Chem.*, 84 (2004) 389.

- [49] P. Manisankar, C. Vedhi, S. Viswanathan, H.G. Prabu, *J. Environ. Sci. Health Part B*, 39 (2004) 89.
- [50] A. Walcarius, L. Lamberts, *J. Electroanal. Chem.*, 406 (1996) 59-68.
- [51] B. Brunetti, P. Ugo, L. M. Moretto, C. R. Martin, *J. Electroanal. Chem.*, 491 (2000) 166–174.
- [52] E. Nebling, T. Grunwald, J. Albers, P. Schafer, R. Hintsche, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 689.
- [53] X. Xie, D. Stueben, Z. Berner, J. Albers, R. Hintsche, E. Jantzen, *Sens. Actuators B*, 97 (2004) 168.
- [54] D. De Souza, S.A.S. Machado, *Quim. Nova*, 26 (2003) 644.
- [55] R.A. De Toledo, M. Castilho, L.H. Mazo, *Anal. Bioanal. Chem.*, 36 (2005) 1113.
- [56] D. D. Souza, S. A. S. Machado, R.C. Pires, *Talanta*, 69 (2006) 1200–1207.
- [57] C.G. Zoski, *Electroanalysis*, 14 (2002) 1041.
- [58] K. Stulik, C. Amatore, K. Holub, V. Marecek, W. Kutner, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 1483.
- [59] V. Komanicky, W.R. Fawcett, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 1185.
- [60] A.N. Correia, L.H. Mascaro, S.A.S. Machado, L.H. Mazo, L.A. Avaca, *Quim. Nova*, 18 (1995) 475.
- [61] A. Walcarius, L. Lamberts, *J. Electroanal. Chem.*, 406 (1996) 59-68.
- [62] E. Alvarez, M.-T. Sevilla, J.M. Pinilla, L. Hernandez, *Anal. Chim. Acta*, 260 (1992) 19.
- [63] J.-M. Zen, S.-H. Jeng, H.-J. Chen, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 498.
- [64] A. Walcarius, L. Lamberts, G. Derouane, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 2257.
- [65] J. Wang, Z. Lu, *J. Electroanal. Chem.*, 266 (1989) 287.
- [66] M.N. Szentirmay, C.R. Martin, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1898.
- [67] C. L. Bird, A. T. Kuhn., *Chem. Soc. Rev.*, 10 (1981) 49.
- [68] Paul M.S. Monk, Claire Turner 1, Safina P. Akhtar, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 4817–4826.

*Chapitre IV : Préparation et
caractérisation des électrodes à base
des argiles camerounaises.*

IV.1. Electrode de cuivre modifiée par les argiles Camerounaises. Application à l'électroanalyse des pesticides

IV.1.1. Généralités sur le paraquat et le diquat

Le diquat (1,1'-ethylene-2,2'-bipyridilium) et le paraquat (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium) sont des herbicides non sélectifs très puissants, utilisés pour supprimer la végétation dans différents types de cultures ou pour servir à des fins non agricoles. Les concentrations maximales permises par le règlement sur la qualité de l'eau potable sont présentement de 70 µg/l pour le diquat et de 10 µg/l pour le paraquat.

Plusieurs techniques ont été décrites pour le dosage de paraquat et diquat dans les eaux tels que le dosage biologique [34,35], électrophorèse capillaire (CE) [36-37] et la chromatographie liquide à haute performances (HPLC) en utilisant la détection par UV [38-40], immunoassay [38,41-43], potentiométrie [44,45]. La plupart de ces techniques souffrent de l'instabilité du réactif, et dont le système instrumental exige un pre-traitement d'échantillon. L'usage d'électrodes modifiées attire aussi un grand intérêt [46-50].

Les travaux récents, rapportés dans la littérature, ont montré des méthodologies analytiques qui emploient les microélectrodes [49-57] en particulier les électrodes chimiquement modifiées [58] comme des électrodes de travail. Par exemple, une électrode à pâte de carbone modifiée par la résine d'Amberlite XAD-2 a été développée pour la détermination de paraquat par la voltamétrie à redissolution cathodique [59] avec une limite de détection de 0.10 mg. mL⁻¹. Récemment, les électrodes du carbone vitreux modifiées par l'argile (GCEs) ont été montrées pour être très promettant pour la détermination de paraquat avec une bonne détection limite de 0.5 ppb [60]. La caractéristique cationique de paraquat a été utilisée [61] pour analyser le comportement électrochimique de paraquat aux électrodes à pâte de carbone modifiées par les zéolites. Une semblable caractéristique cationique de paraquat a été utilisée pour l'étude électrochimique de paraquat en utilisant la voltamétrie par échange ionique à une électrode d'acide de poly(ester-sulfonic) [62] et la sélectivité de l'échange ionique de films du nafion sur la surface d'électrode vitreux [63].

Dans ce travail nous examinons l'activité de l'électrode élaborée à l'électroanalyse des herbicides (paraquat et diquat).

IV.1.2. Partie expérimentale

IV.1.2.1. Réactifs et procédure

L'argile utilisée est celle décrite précédemment. Les solutions du paraquat et de diquat sont préparées en dissolvant l'herbicide dans la solution à analyser, sans aucune étape de purification. L'eau bi distillée est utilisée le long de ce travail.

Le support métallique (cuivre), plaque de dimension 1 x 1 x 0.1 cm³ a été poli avec un papier (SiC) de grade 600, nettoyé par l'acétone pure et de l'eau bi distillée et ensuite immergé dans une solution d'acide sulfurique pendant 5 min pour éliminer les oxydes formés sur sa surface. L'anode est une plaque de platine de 1 cm² de surface. Ensuite, les deux électrodes sont immergées dans une cellule contenant un gel d'argile et soumises à une oxydation anodique. Le courant continu (DC) appliqué par un galvanostat est maintenu constant au cours de la manipulation. Le dépôt d'argile sur la surface du cuivre est procédé sous 10.6V pendant 12 heures.

La couche d'argile formée a été caractérisée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la voltamétrie cyclique (CV) et la voltamétrie à onde carrée (SWV) ont été effectuées pour l'analyse l'électrode préparée.

IV.1.3. Résultats et discussion

IV.1.3.1. Caractérisation de l'électrode de cuivre modifiée par l'argile

La morphologie de la surface de l'électrode de cuivre modifiée par l'argile a été observée par microscopie électronique à balayage (figure 32). Nous constatons que la matrice est formée par des particules compactes de fractions comprises entre 1 et 15 µm. L'argile traité a la composition chimique suivante donnée par la microscopie à transmission (MET) : O (22%), Mg (5.4%), Al (22.4%), K (2.7%), Ca (1%), Ti (1.8%), Fe (17.1%), Si (27.8%) et plusieurs métaux d'ordre de ppm (figure 38).

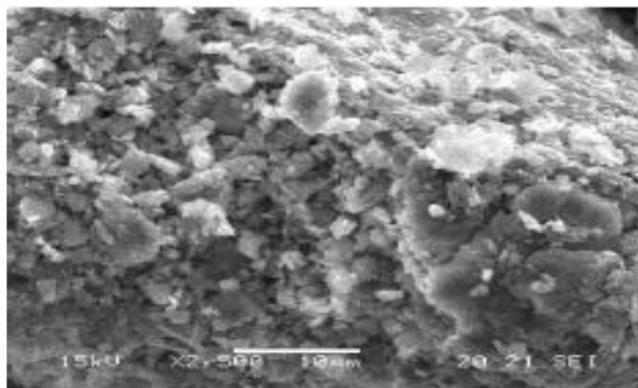


Figure 37. Micrographie électronique de l'argile Camerounaise

Label A:

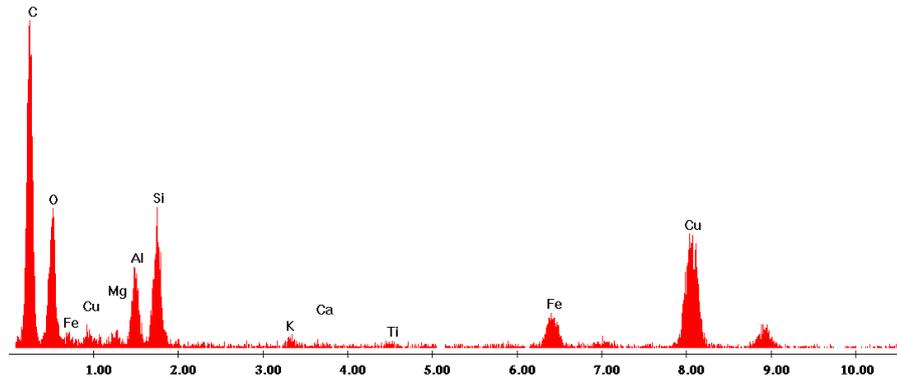


Figure 38. Composition chimique de l'argile Camerounaise traitée.

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

La figure 39 montre les courbes de polarisation enregistrées pour l'électrode de cuivre modifiée par l'argile, en milieu électrolytique HClO_4 (0.1M). Les paramètres de corrosion notamment le potentiel de corrosion ($E_{\text{corr.}}$), la densité de courant de corrosion ($J_{\text{corr.}}$) et les constantes de Tafel (B_a et B_c) obtenus à partir des courbes de Tafel sont regroupés dans le tableau 5. Nous constatons, à partir de ces résultats, que l'argile, fixée à la surface de la plaque d'argile par voie électrochimique forme, forme un film qui résiste à la corrosion, les vitesses d'attaque restent comparables à celles obtenues par une électrode conventionnelle de cuivre.

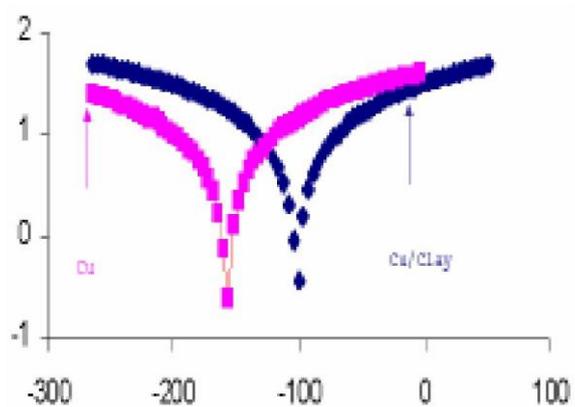


Figure 39. Courbes de polarisation enregistrées pour les électrodes de cuivre et cuivre modifié par l'argile en milieu HClO_4 (0.1M).

Tableau 5. Résumé de paramètres électrochimiques déduits à partir des droites de Tafel.

	E (I=0) mV	Rp kohm/cm²	Jcorr μA/cm²	Ba mV	Bc mV
Cu	-157	4.02	10.516	255.2	-291.13
Cu/argile	-101.2	3.16	14.54	274	-292.4

IV.1.3.2. Courbes voltammétriques

La figure 39 représente le voltammogramme du paraquat adsorbé sur l'électrode de cuivre modifiée par l'argile, enregistré avec une vitesse de balayage égale à 50 mV/s, en milieu électrolytique HClO_4 (0.1M) contenant 0.02 mg/l de paraquat.

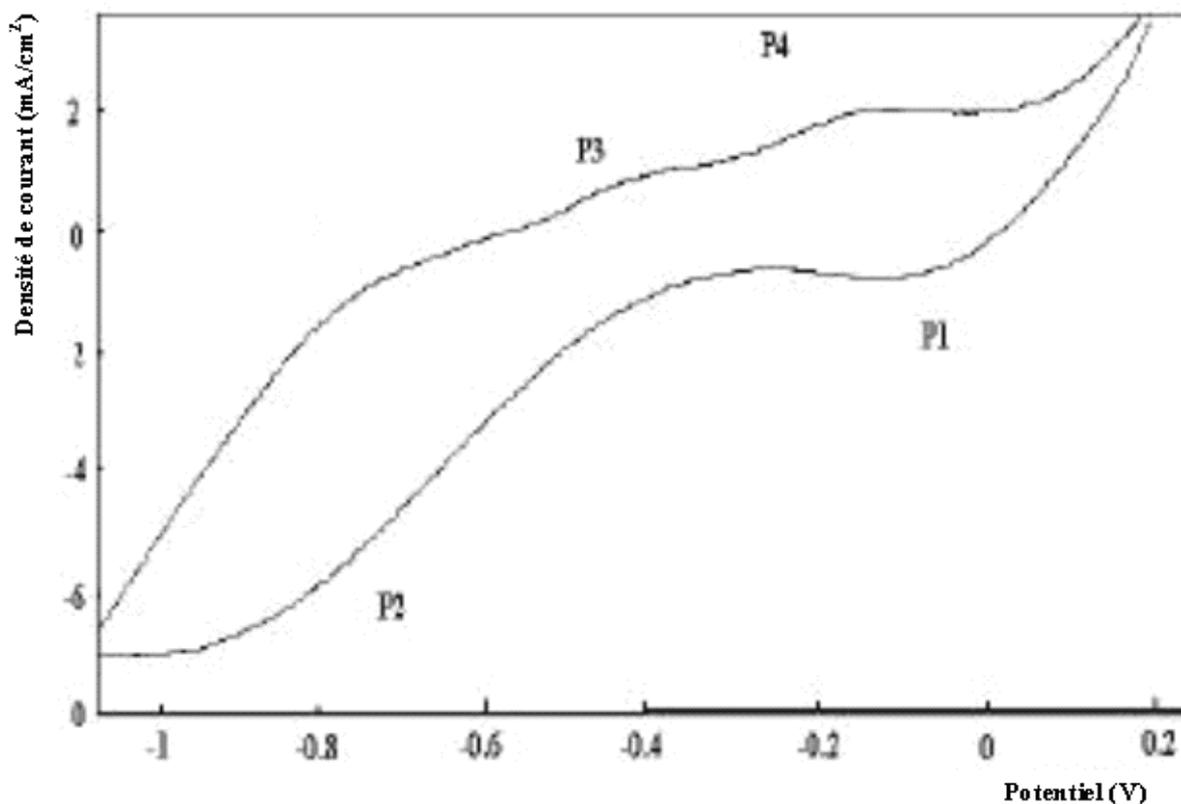
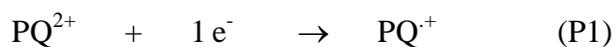


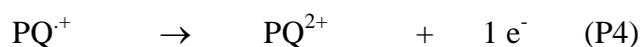
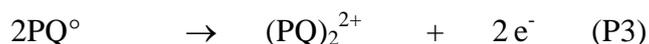
Figure 40. Voltammogramme cyclique enregistré pour l'électrode de cuivre modifiée par l'argile en milieu HClO_4 (0.1M) contenant 0.02 mg/l de paraquat, la vitesse de balayage est égale à 50 mV/s.

Nous pouvons identifier lors du balayage cathodique deux pics P1 et P2 respectivement à -200 mV et à -800 mV, et deux pics anodiques P3 et P4 au balayage retour à -750 mV et -100 mV respectivement.

Ces transformations peuvent être associées aux réactions électrochimiques suivantes : Dans le balayage cathodique, l'ion du paraquat PQ^{2+} se réduit rapidement pour donner un radical $\text{PQ}^{\cdot+}$ à -200 mV, pour se réduire ensuite en PQ° à un potentiel très négatif, -800 mV [64].



Dans le balayage anodique les voltammogrammes présentent deux pics d'oxydation associés respectivement, aux réactions :



Ce résultat est en accord avec les travaux de Paul M. S. Monk et *al.* [65] qui ont étudié la réduction du paraquat sur une électrode de platine, le pic d'oxydation réversible a été obtenu à -650mV en utilisant une solution de 5×10^{-3} M de paraquat avec une vitesse de balayage égale à 50 MV/s.

La figure 41 illustre l'effet de la variation de la vitesse de balayage sur la hauteur des pics. Nous constatons que les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels négatifs au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente.

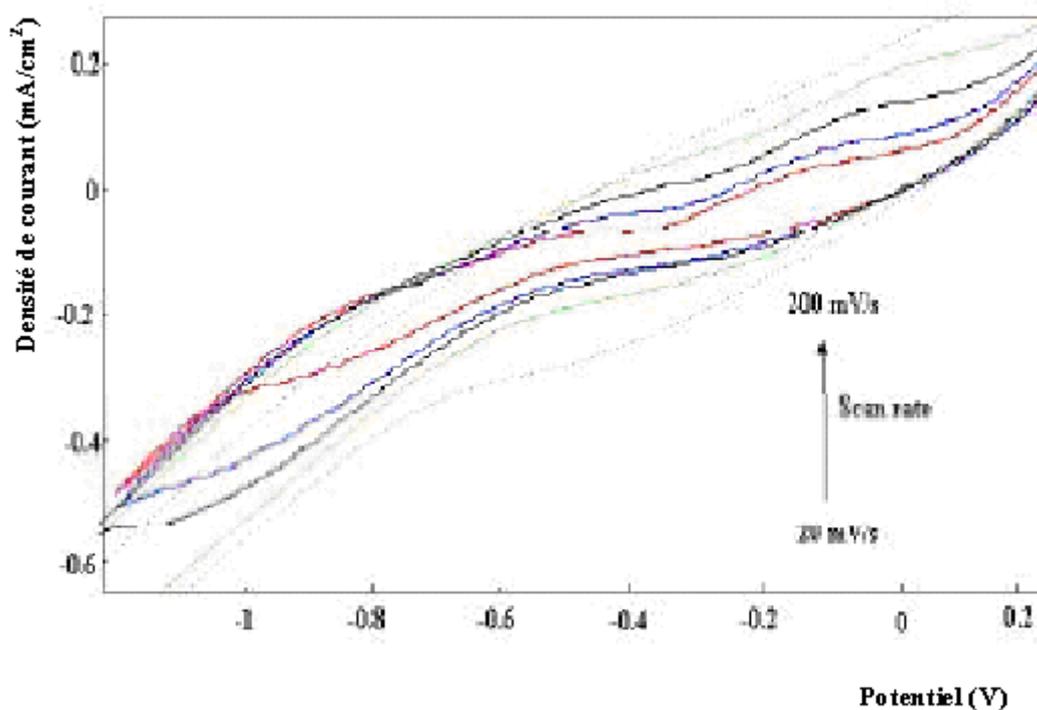


Figure 41. Effet de la vitesse de balayage sur la hauteur des pics.

La figure 42 montre l'effet de la variation de la quantité de paraquat sur l'allure du voltammogramme enregistré pour l'électrode de cuivre modifiée par l'argile, en milieu électrolytique HClO₄ (0.1M), la vitesse de balayage est fixée à 50 mV/s. Nous constatons que la hauteur des pics augmente avec la concentration du paraquat.

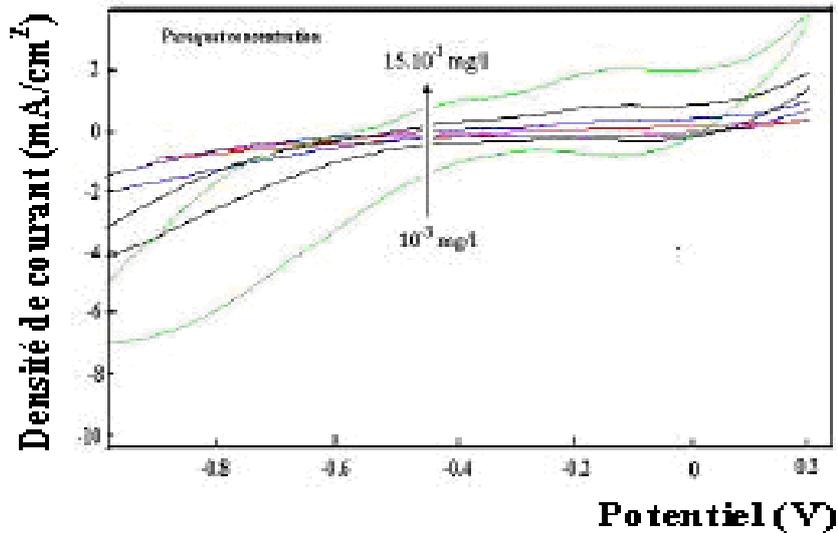


Figure 42. Voltammogrammes enregistrés pour l'électrode de cuivre modifiée par l'argile en présence du paraquat à différentes concentrations à vitesse de balayage égale à 50 mV/s.

La figure 43 présente des courbes typiques de SWV pour l'électrode de cuivre modifiée par l'argile, après 30 min du temps d'accumulation, sur des solutions contenant des concentrations de paraquat comprises entre 0.02 et 0.3 mg/l. Les pics observés aux potentiels 0.1 et -1.2 V correspondent respectivement aux pics P1 et P2. Nous constatons que la hauteur des pics augmente avec la concentration du paraquat.

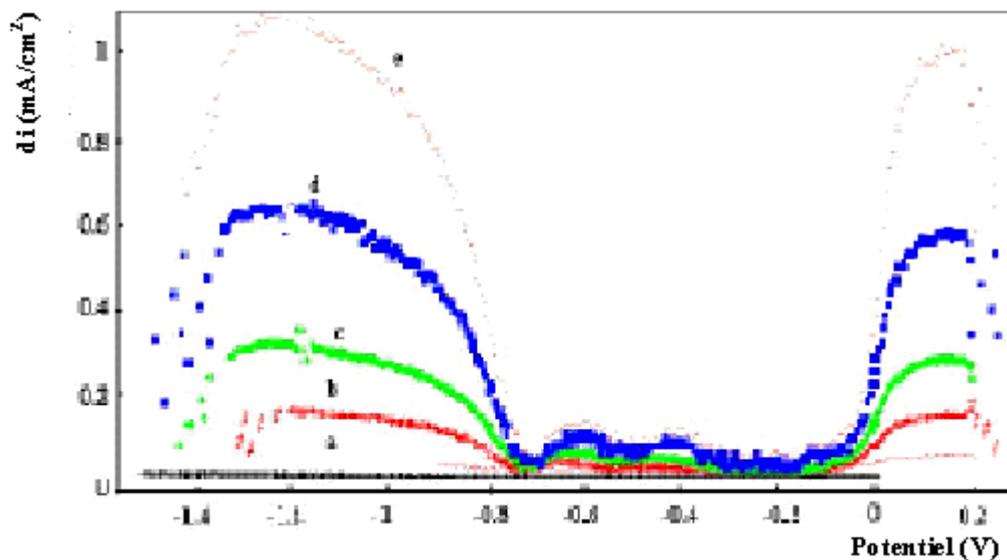


Figure 43. Courbes voltampérométriques à onde carrée dans HClO_4 (0.1M), du paraquat (à différentes concentrations) adsorbé à la surface de l'électrode de cuivre modifiée par l'argile. Temps d'accumulation est de l'ordre de 30 min.

La figure 44 représente les voltammogrammes du paraquat adsorbé à la surface de l'électrode de cuivre modifiée par l'argile, enregistrée à 50 mV/s en milieu électrolytique HClO_4 (0.1M).

Nous constatons que les intensités des pics de réduction diminuent au profit des pics d'oxydation en fonction du nombre de cycles. Le premier cycle nous confirme que le paraquat est bien déposé à la surface de l'électrode de travail, sachant que pour un système rapide, immobilisé à la surface d'une électrode, les pics d'oxydation et de réduction apparaissent théoriquement au même potentiel. L'écart qui apparaît avec l'augmentation du nombre de cycles, indique que la cinétique électrochimique est lente par rapport à la vitesse de balayage utilisée. Deux hypothèses peuvent être considérées :

- Le paraquat adsorbé à la surface de l'électrode de cuivre modifiée par l'argile est passé en solution,
- Le paraquat est totalement transformé.

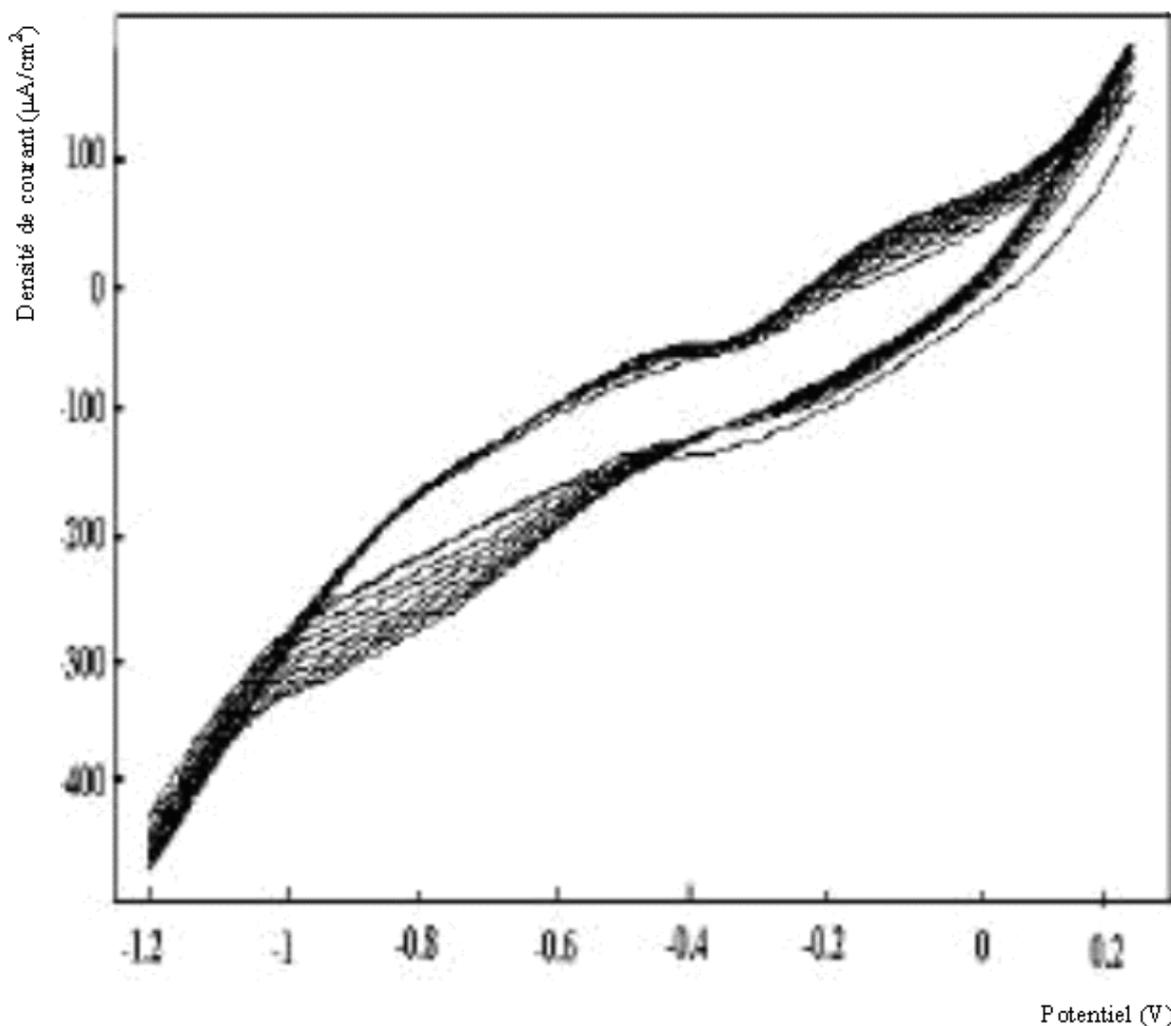


Figure 44. voltammogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode de cuivre modifiée par l'argile en milieu électrolytique HClO₄ (0.1M), à vitesse de balayage égale à 50 mV/s. Effet du nombre de cycles.

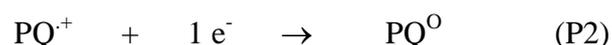
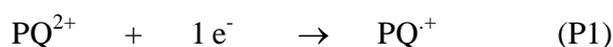
IV.1.3.3. Détection des pesticides sur l'électrode d'argile

IV.1.3.3.1- Courbes voltamétriques

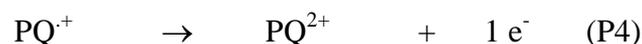
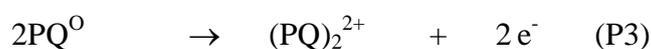
La figure 45 représente les voltamogrammes du paraquat adsorbé sur l'argile, enregistrés avec une vitesse de balayage égale à 50 mV/s, dans la solution électrolytique HClO₄ (0.1M). Nous observons lors du balayage cathodique deux pics mal définis P1 et P2 respectivement, à -0.08V et à -0.6 V, et deux pics anodiques P3 et P4 au balayage retour à -0.4 V et -0.08 V respectivement.

Comme dans le cas de l'électrode de cuivre modifié par l'argile, ces transformations peuvent être associées aux réactions électrochimiques suivantes :

Dans le balayage cathodique, l'ion du paraquat PQ²⁺ se réduit rapidement pour donner un radical PQ^{•+} à -0.08 mV, pour se réduire ensuite en PQ⁰ à un potentiel très négatif, -0.6 mV [3].



Dans le balayage anodique les voltamogrammes présentent deux pics d'oxydation associés respectivement, aux réactions :



Ce résultat est en accord avec les travaux de Paul M. S. Monk et *al.* [4] qui ont étudié la réduction du paraquat sur une électrode de platine, le pic d'oxydation réversible a été obtenu à -650 mV en utilisant une solution de 5 x 10⁻³M de paraquat avec une vitesse de balayage égale à 50 mV/s. Nous pouvons constater que lors du balayage à 50 mV/s, les intensités des pics de réduction diminuent au profit des pics d'oxydation en fonction du nombre de cycle. Le premier cycle nous confirme que le paraquat est bien déposé sur la surface de l'électrode. L'écart qui apparaît avec l'augmentation des cycles, indique que la cinétique électrochimique est lente par rapport à la vitesse de balayage utilisée. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène :

- Le paraquat adsorbé à la surface de l'électrode est passé en solution,
- Le paraquat est totalement transformé.

La hauteur des pics d'oxydation augmente linéairement avec la vitesse de balayage, au contraire celle des pics de réduction diminue mais de la même façon (figure 46). La hauteur

des pics est donc directement proportionnelle à la vitesse de balayage, en raison de l'absence de processus de diffusion.

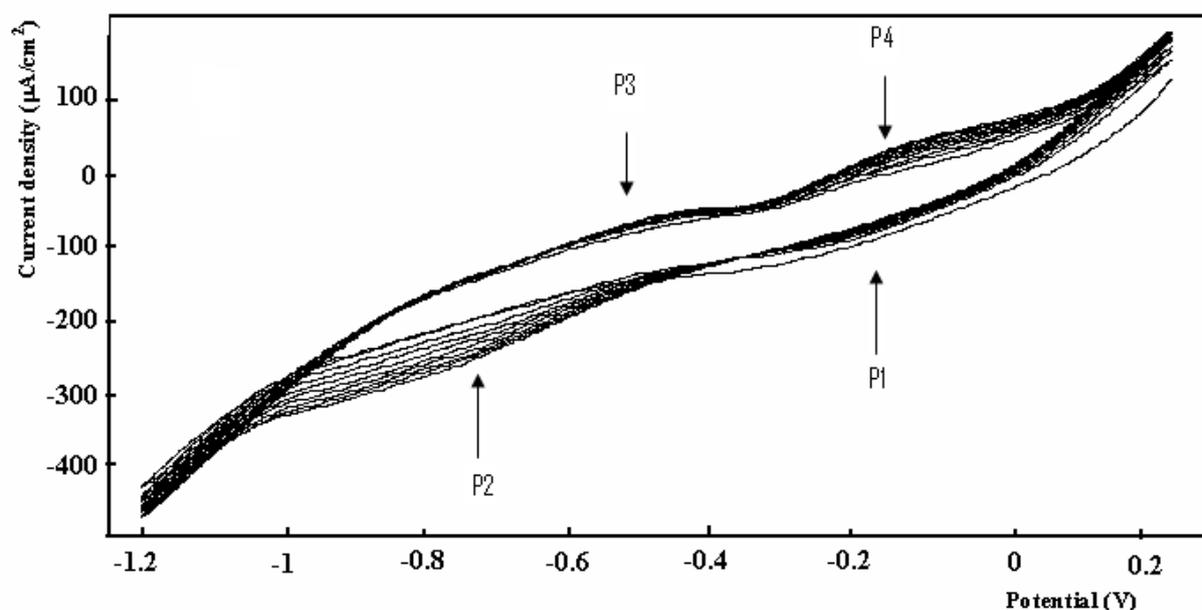


Figure 36. Courbes voltampérométrique du paraquat adsorbé sur l'argile en milieu HClO_4 (0.1M), $v = 50 \text{ mV/s}$.

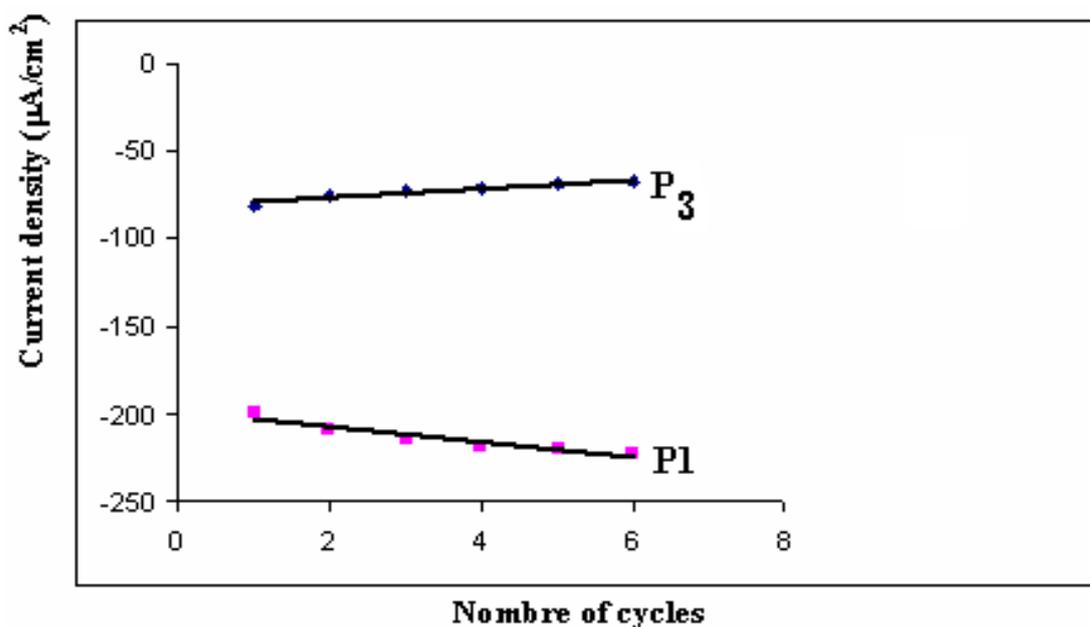


Figure 37. Etude de l'effet de la variation de la vitesse de balayage sur la réponse voltamétrique du paraquat adsorbé sur l'argile.

IV.1.3.3.2 Effet de la concentration du paraquat

La figure 47 illustre l'évolution des densités de courant des pics d'oxydation et de réduction des espèces PQ^{2+} et PQ^{+} à la surface de l'argile, en fonction de la concentration du paraquat.

Les densités de courant augmentent considérablement avec la concentration du paraquat, ce qui laisse penser que la surface active de l'argile est assez importante.

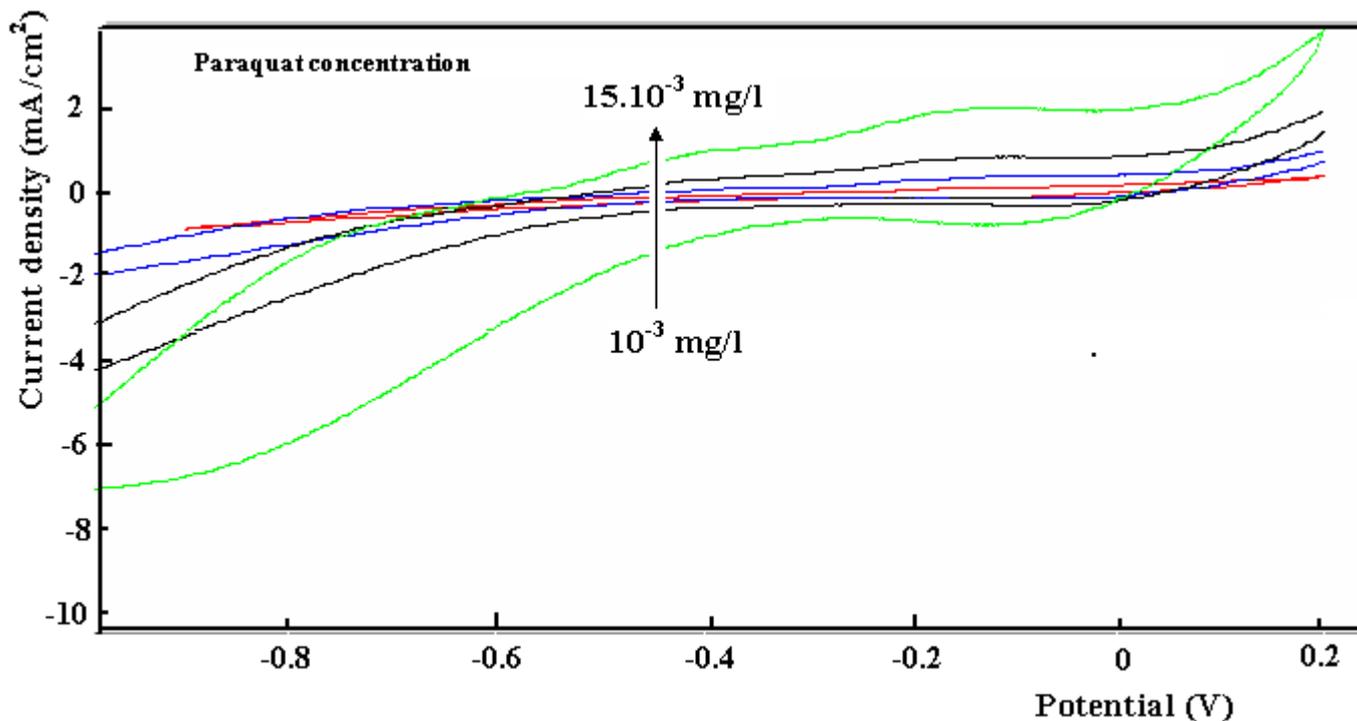


Figure 38. Effet de la concentration du paraquat sur le Voltammogramme cyclique enregistré pour l'électrode d'argile en milieu électrolytique HClO_4 (0.1M), $v = 50$ mV/s, temps d'imprégnation = 15 minutes.

La figure 48 donne les courbes voltampérométrique à onde carrée enregistrées pour l'électrode d'argile en milieu électrolytique HClO_4 (0.1M) après imprégnation sur des solutions contenant différentes concentrations du paraquat.

La voltamétrie à balayage carrée à l'avantage supplémentaire d'être plus rapide que les méthodes conventionnelles. Elle permet d'éviter les effets du courant capacitif et atteint des limites de détection de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} M. Nous avons procédé par cette méthode pour étudier la cinétique d'adsorption du paraquat à la surface d'argile.

En effet, des typiques voltamogrammes ont été tracés (figure 48), les résultats obtenus sont en bon accord avec celles obtenus par la voltamétrie cyclique.

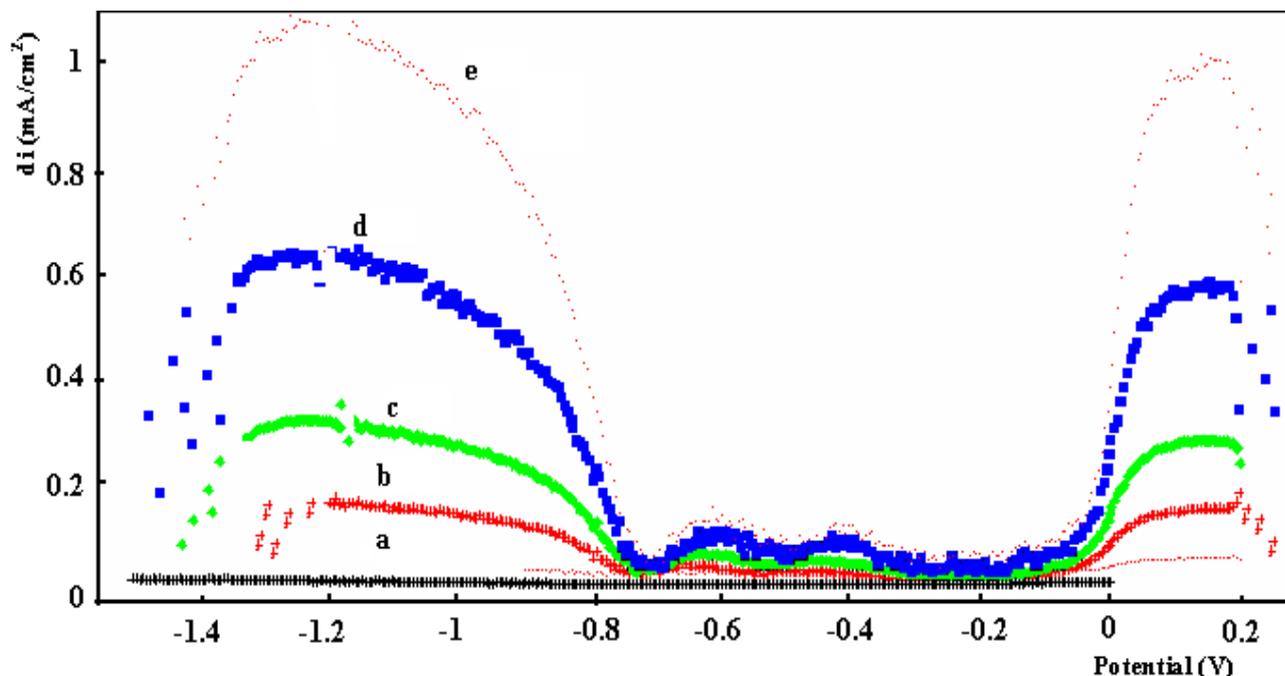


Figure 39. Influence de la concentration du paraquat sur les courbes voltapérométrique à onde carrée enregistrées pour l'électrode d'argile en milieu HClO_4 (0.1M). a- pas de paraquat, b- 310^{-3} mg/l, c- 5.10^{-3} mg/l, d- 10.10^{-3} mg/l, e- 15.10^{-3} mg/l.

Conclusion

L'électrode préparée dans ce chapitre, Cuivre modifiée par l'argile, a montré une grande efficacité à la détection du paraquat. Les méthodes électrochimiques utilisées, les voltamétries cycliques et à onde carrée, ont permis d'étudier les aspects cinétique et analytique de l'adsorption du paraquat à la surface de l'électrode de cuivre modifiée par l'argile.

IV.2. Electrode de cuivre modifiée par les argiles Camerounaises. Application à l'électroanalyse des métaux lourds

IV.2.1. Electroanalyse du plomb et du cadmium

Le plomb et le cadmium présentent différents comportements électrochimiques. Les résultats obtenus montrent une bonne réponse électrochimique du plomb et du cadmium en milieu électrolytique HClO_4 (0.1M).

IV.2.2. Détection des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} par l'électrode d'argile

Le plomb et le cadmium se présentent sous différents comportements électrochimiques dans différentes solutions. Les performances analytiques de l'électrode d'argile pour la détection du plomb et du cadmium ont été évaluées par voltammétrie à onde carrée. La figure 49 montre le voltamogramme de détection des ions Cd^{2+} en milieu HClO_4 (0.1M).

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

IV.2.3.-Influence de temps d'accumulation du cadmium

L'étape de l'accumulation des ions de cadmium est aussi déterminante pour la cinétique de réduction des ions à la surface de l'argile, que pour l'application analytique sur site réel. En effet, la variation du temps d'accumulation a été examinée pour la solution contenant 0.2g/l Cd^{2+} dans l'intervalle du temps compris entre 0 et 20 min. La figure 50 montre l'influence du temps d'accumulation sur la densité de courant du pic de réduction des ions Cd^{2+} . Nous constatons que la sensibilité de l'électrode d'argile augmente avec le temps de contact avec la solution contenant les ions Cd^{2+} . L'évolution passe par un maximum après 10 min de pré concentration, ce qui montre que la surface d'argile est saturée.

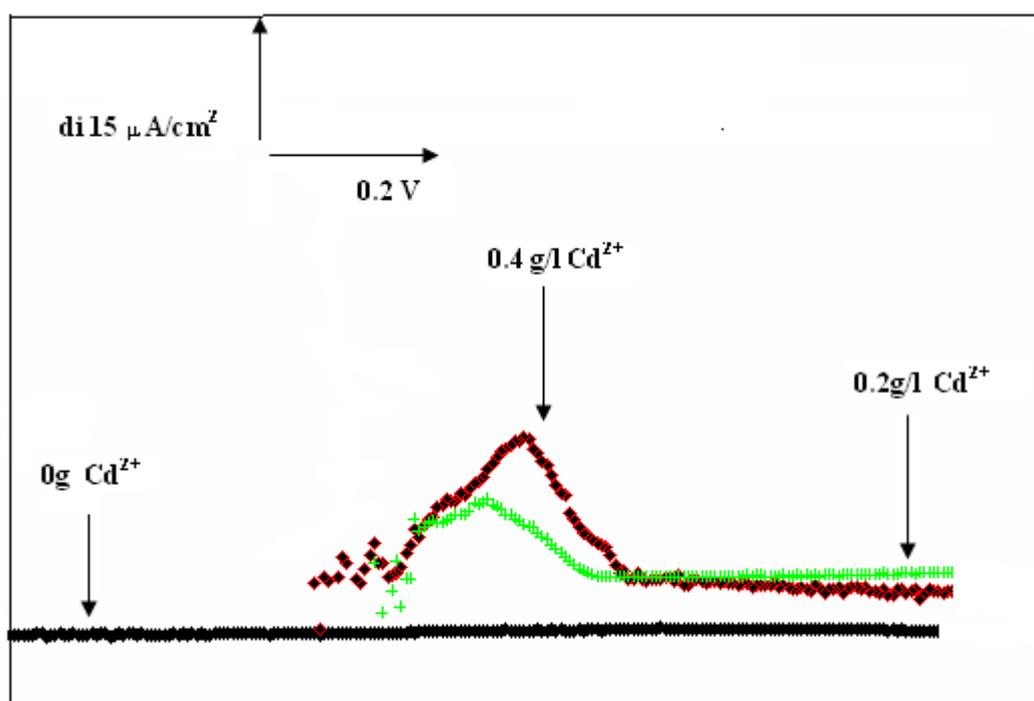


Figure 40. Voltammogrammes correspondant à la détection des ions Cd^{2+}

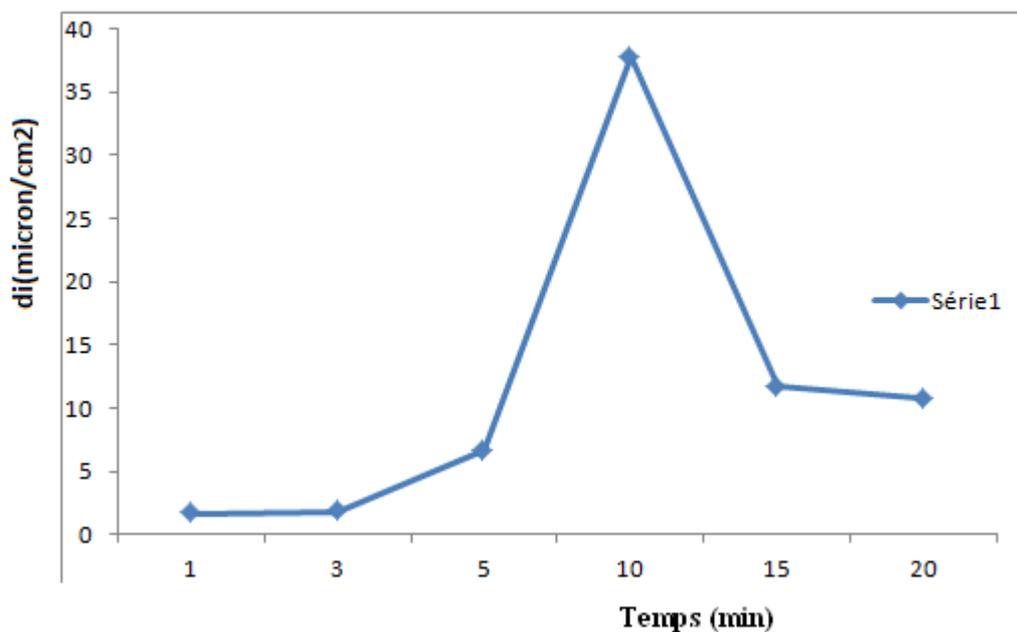


Figure 41. Effet du temps de pré concentration sur la densité de courant de réduction des ions Cd^{2+}

IV.2.4.-Courbe de calibration du cadmium

La figure 51 représente l'évolution de la densité de courant de réduction des ions Cd^{2+} en fonction de la concentration. Nous constatons que les densités de courant de réduction augmentent avec la concentration du cadmium jusqu'au 0.5g/l puis chutent pour se stabiliser probablement en raison de la saturation de la surface d'argile.

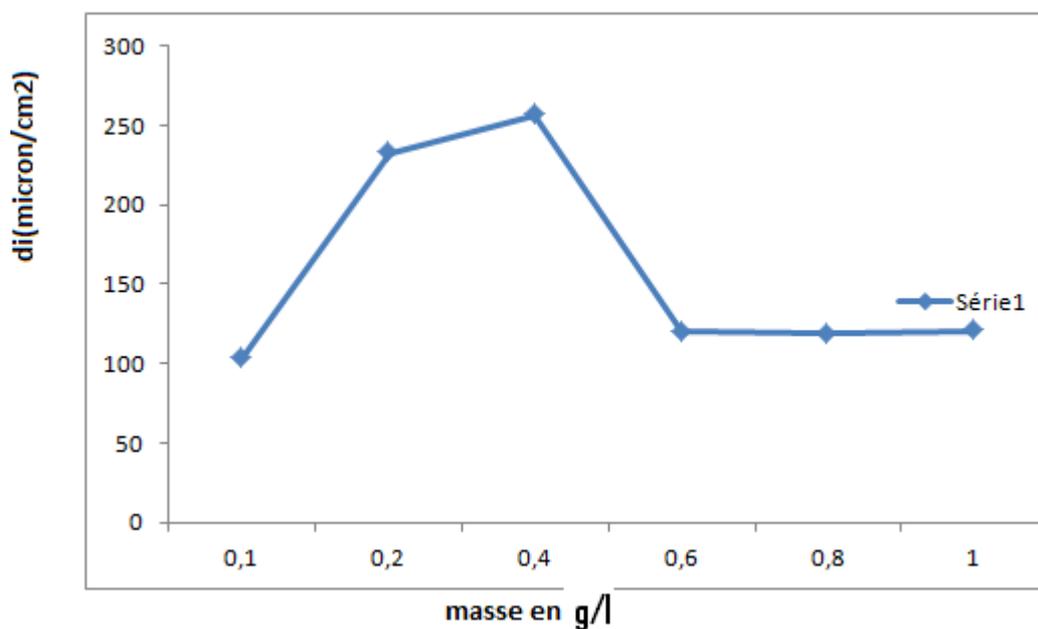


Figure 42. Variation de la densité du pic de réduction du cadmium à la surface de l'électrode d'argile en fonction de la concentration.

IV.2.5.-Détection du plomb

La figure 52 illustre le voltamogramme à onde carrée correspondant à la réduction des Pb^{2+} à la surface de l'argile. Nous constatons que le voltamogramme comprend deux pics de réduction, le premier à environ -0.6V et le second de faible intensité à -0.4 V. Selon des travaux antérieurs [6], le plomb se réduit généralement, sur une électrode de carbone modifiée par le phosphate naturel, à un potentiel proche de -0.6 V.

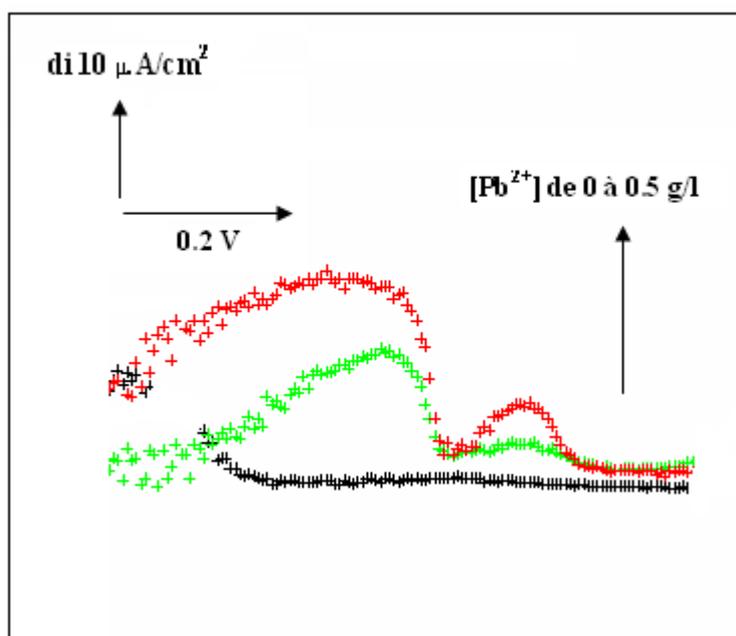


Figure 43. Voltammogrammes correspondant à la détection des ions Pb^{2+} par l'électrode d'argile, en milieu $HClO_4$ (0.1M). Effet de la variation de la concentration des ions Pb^{2+} .

IV.2.5.1 Courbe de calibration du plomb

La figure 53 illustre la variation de la densité de courant du pic de réduction du plomb (-0.6V) en fonction de la concentration des ions Pb^{2+} . Cette droite d'étalonnage a été tracée pour des concentrations comprises entre 0 et 0.12g/l, le coefficient de régression linéaire est de 0.9744. L'équation de corrélation est :

$$Y = 209.25 [Pb^{2+}] + 8.255$$

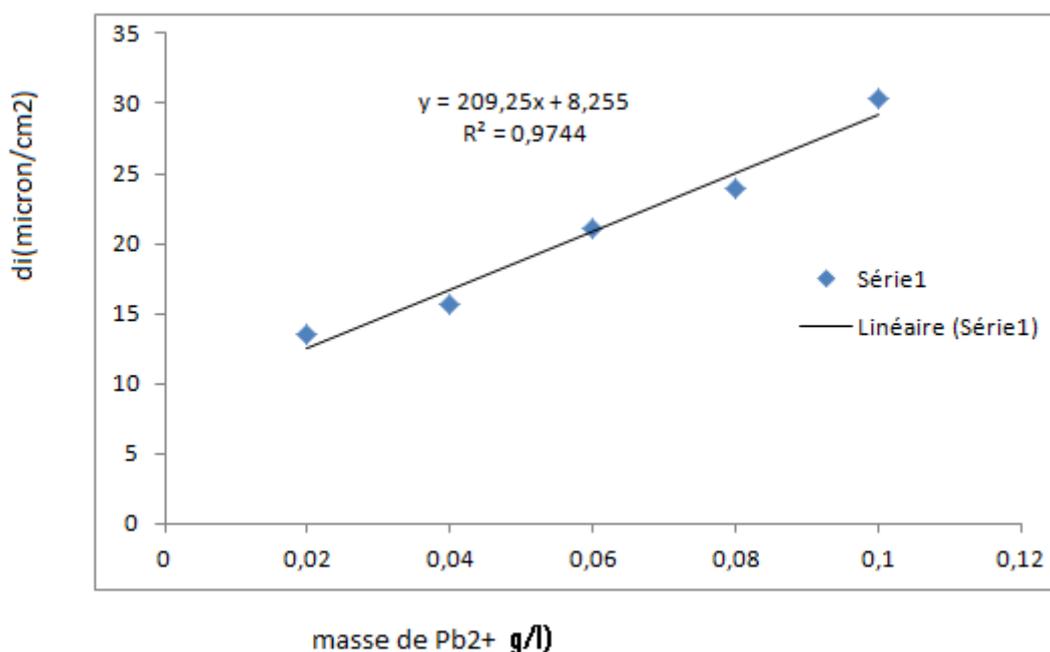
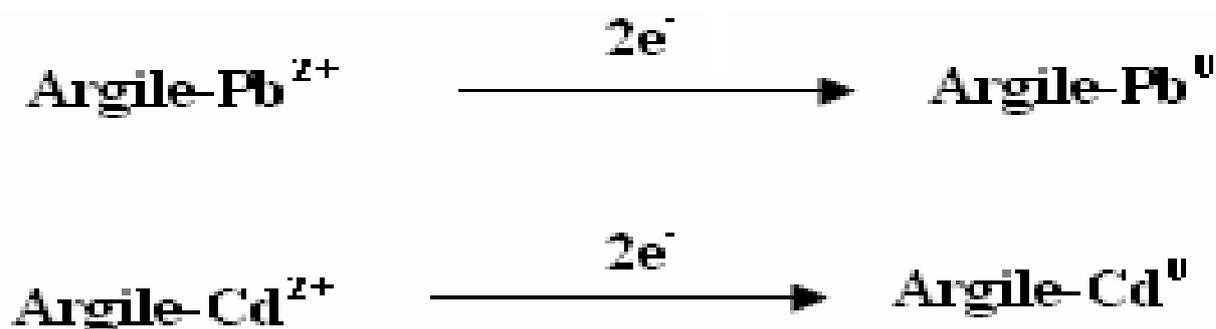


Figure 44 : Courbe de calibration du plomb à la surface de l'électrode d'argile.

IV.2.6. Spectre MET

Les figures 54, 55 et 56 donnent respectivement, les spectres MET relatives à l'argile avant détection des métaux lourds et l'argile utilisée pour l'électroanalyse des métaux (Cd^{2+} , Pb^{2+}). Nous constatons l'apparition des pics de cadmium et de plomb respectivement sur les spectres MET d'argile. Ce qui laisse penser que ces métaux ont été adsorbés dans la maille d'argile. Ce qui montre que la majorité des métaux traités dans cette étude reste accroché à la surface d'argile après la réduction électrochimique selon les réactions suivantes :



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

Label A:

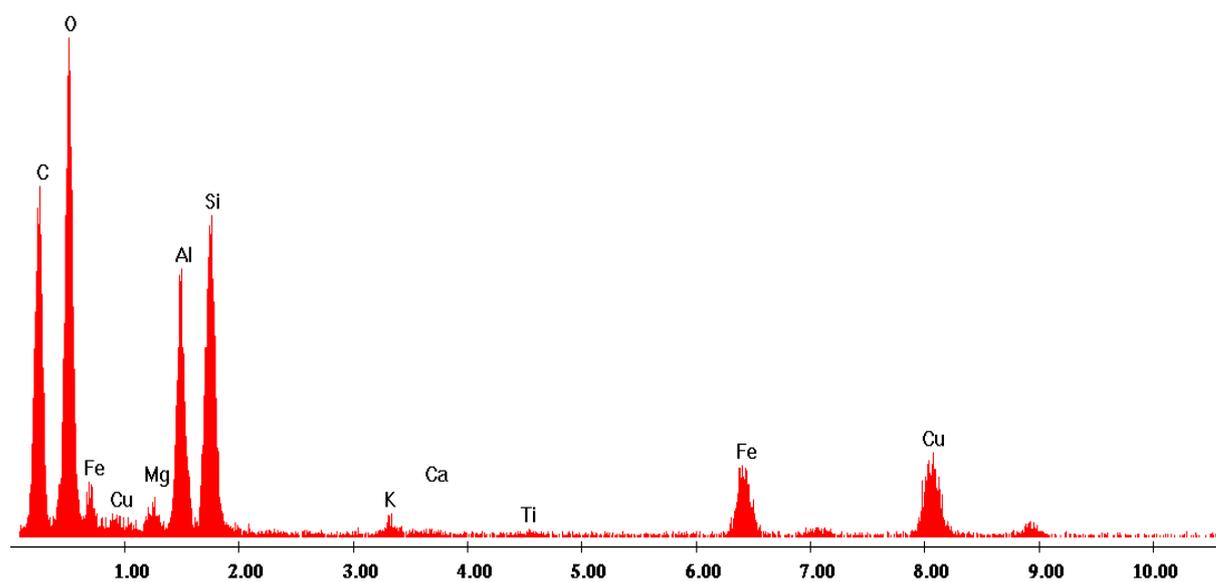


Figure 45 : Spectre MET de l'argile avant réduction des métaux

Label A:

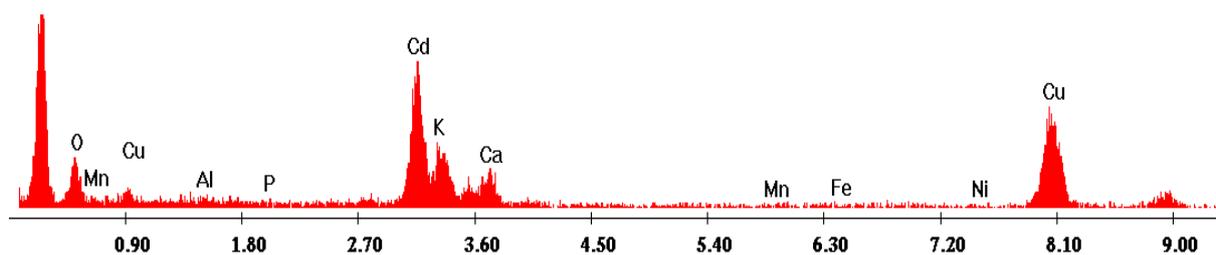


Figure 46 : Spectre MET de l'argile après électroanalyse du cadmium

Label A:

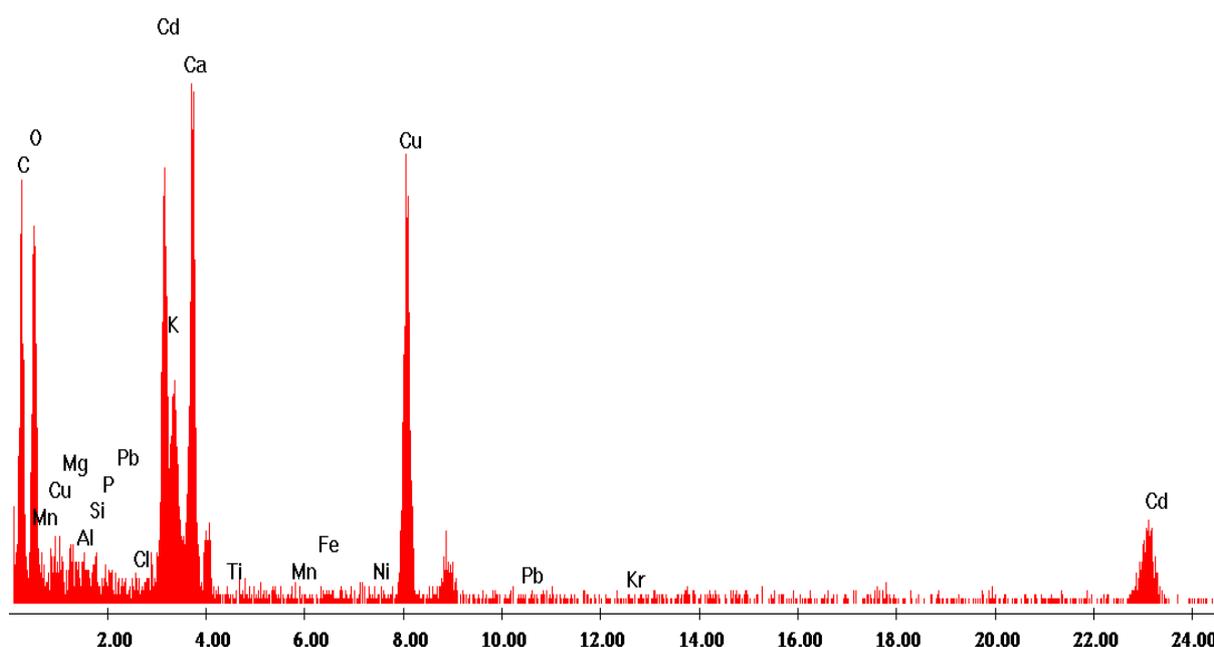


Figure 47 : Spectre de l'argile après électroanalyse du plomb et de cadmium

Conclusion

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

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

Références

- [1] H. Massai, B.B. Loura, M.J. Ketcha, A. Chtaini, *Portugaliae Electrochimica acta* 2009,27(6),691-698 .
- [2] Harouna Massai ^{a,b}, Benguella Benoit ^c, Mbadcam Joseph Ketcha ^b and Abdelilah Chtaini ^a
Bulletin of the catalysis society of india, 2(2009)64-68.
- [3] A. Walcarius, L. Lamberts, G. Derouane, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 2257.
- [4] J. Wang, Z. Lu, *J. Electroanal. Chem.*, 266 (1989) 287.
- [5] M. El Mhammedi, M. Achak, A. Chtaini., *J. of Hazardous Materials*, 161(2009)55-61.

*Chapitre V Application à
l'électroanalyse du Lait*

V. 1. Généralités sur le nitrate

V.1.1. Sources des nitrates

Le nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est NO_3^- . Sa masse moléculaire est de $62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté N-NO_3^- . Ainsi un gramme d'ion NO_3^- correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique.

Le nitrate est un élément minéral nutritif pour les végétaux et les microorganismes. Pour cette raison, les sels de nitrate comme par exemple le nitrate de potassium (encore appelé salpêtre, de formule KNO_3), le nitrate de sodium (NaNO_3), le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ou le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés. Le nitrate est également utilisé pour la composition d'explosifs ou de ciments spéciaux, comme additif et colorant alimentaire, pour la coagulation de latex, dans l'industrie nucléaire et pour le contrôle des odeurs et de la corrosion dans les systèmes hydrauliques. Les principales sources des nitrates sont :

V.1.1.a) Les eaux et les sols

Naturellement, les eaux superficielles et les sols renferment de l'azote. Celui-ci provient de la fixation de l'azote atmosphérique par certaines espèces végétales (par exemple les légumineuses), par des cyanobactéries et des bactéries. Une fois incorporé par les organismes, l'azote devient matière organique. Lors de la décomposition de cette matière organique azotée, les bactéries présentes dans les eaux et les sols peuvent la transformer en nitrates. Ceci s'effectue dans un premier temps selon le processus d'ammonification qui conduit à la production d'ammonium (NH_4^+). L'ammonium peut ensuite être transformé en nitrate suivant le processus de nitrification qui comporte deux étapes :

- la nitrosation ou nitritation (qui conduit à la formation de nitrites NO_2^- sous l'action de bactéries telles que les *Nitrosomonas*) ;
- la nitratisation (oxydation de NO_2^- en NO_3^- par des bactéries telles que les *Nitrobacters*). Alors, les nitrates peuvent suivre différentes voies.

Ces nitrates peuvent alors être assimilés par d'autres organismes (plantes, microorganismes) qui les utilisent pour leurs développements.

Les nitrates étant très solubles dans l'eau, une fraction est systématiquement exportée vers les écosystèmes aquatiques localisés en aval et vers les nappes en profondeur. Les concentrations

en nitrates des eaux souterraines et superficielles sont généralement inférieures à 1 mg.L^{-1} dans les systèmes exempts d'activité humaine et la concentration naturelle en N-NO_3^- des cours d'eau est inférieure à $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (Meybeck, 1982 et 1989). Enfin, une large partie est perdue par les eaux et les sols et transformée par certaines bactéries en suivant le processus de dénitrification : l'azote retourne alors à l'atmosphère en empruntant différentes formes principalement gazeuses, dont le protoxyde d'azote N_2O , gaz à effet de serre.

La principale source de contamination des sols et des eaux par les nitrates est l'apport d'engrais azotés sur les cultures. Ces apports peuvent être effectués en utilisant divers types d'engrais azotés qui peuvent fournir de l'azote soit sous forme de nitrates (assimilable par la plante mais également beaucoup plus lessivable), soit sous formes d'urée, d'ammonium ou de lisier, qui seront progressivement transformées en nitrates. Les systèmes de traitements des eaux usées déficients, tout comme la décomposition de matières organiques animales ou végétales issues produites par l'activité humaine, peuvent être une source de contamination par les nitrates (Levallois et Phaneuf, 1994).

L'urine des animaux (et donc de l'homme) contient de l'ammoniac et de l'urée, qui peuvent rapidement être oxydés en nitrates. Ces rejets d'azote peuvent alors être assimilés à une pollution diffuse dans le cas d'élevages, ou à une pollution ponctuelle dans le cas d'élevages intensifs ou de rejets d'excréments humains provenant d'habitations.

V.1.1.b) L'atmosphère

Les nitrates aérosols sont des particules secondaires formées dans l'atmosphère par des transformations chimiques au cours desquelles les oxydes d'azote (NO_x) réagissent avec des substances déjà présentes dans l'air, comme l'ammoniac. Le processus naturel de dénitrification conduit au chargement de l'atmosphère en oxydes d'azote. Le dioxyde d'azote alors formé est rapidement transformé en acide nitrique, lui-même converti en nitrate d'ammonium et nitrate de calcium. Des nitrates sont formés à partir du N_2 atmosphérique lors d'orages.

Les éclairs provoquent une formation d'oxydes d'azote et sont à l'origine d'une nitrification abiotique. L'acide nitrique formé se combine ultérieurement à l'ammoniac présent dans l'atmosphère et donne des microcristaux de nitrate d'ammonium qui sont ramenés à la surface du sol par les précipitations sous formes de pluies ou de neiges (Ramade, 1998). Les divers processus de combustion liés à l'activité anthropique (en particulier l'utilisation de véhicules à moteur), conduisent à enrichir l'atmosphère en oxydes d'azote. Comme c'est le cas pour les oxydes d'azotes issus de sources naturelles, ceux-ci sont transformés en nitrate d'ammonium

et nitrate de calcium. Cette concentration atmosphérique en nitrates peut être particulièrement accrue au voisinage des grandes agglomérations où la circulation routière est importante (Ramade, 2005).

V.1.1.c) Biosynthèse endogène de nitrates

Dès le début du XX^{ème} siècle, Mitchell et al. (1916) observaient que les quantités de nitrates rejetées dans l'urine des mammifères pouvaient être supérieures aux quantités ingérées, ce qui permettait de suspecter une synthèse endogène des nitrates. La biosynthèse endogène de nitrates à partir de la L-Arginine a été mise en évidence plus récemment (Marletta, 1988 ; Leaf et al., 1989). L'importance de cette source de nitrate est décrite par Hill (1991) comme étant la principale source d'exposition aux nitrates, pour l'individu, lorsque le système immunitaire est stimulé de façon approprié. Un adulte sain excrète par les urines 62mg de nitrate issus de sa production endogène chaque jour (Messinga et al., 2003).

V.2) Les nitrates dans l'habitat

V.2.a) L'air

Comme cela a précédemment été signalé, l'air peut être chargé en nitrates. Cette concentration dans l'air est accentuée à proximité des grandes cités par la production d'oxydes d'azotes imputable aux combustions liées à l'activité anthropique. Yocom (1982) a montré que les concentrations en nitrate dans l'habitat sont liées aux concentrations à l'extérieur. Cet auteur a ainsi trouvé des concentrations dans l'habitat variant de 1,1 à 5,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Dans l'atmosphère extérieure, Janssen et al. (1989) mesuraient aux Pays Bas des concentrations comprises entre 1 et 14 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Les concentrations extrêmes en nitrates atmosphériques relatées dans la littérature s'étalent entre 0,1 et 40 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (WHO, 2003). Cette voie d'exposition des nitrates par inhalation est négligeable par rapport aux apports alimentaires et hydriques (Santé Canada, 1992). Il a été estimé que pour des régions avec une forte concentration en composés azotés dans l'air, même si tous ces composés étaient inhalés par un adulte, la somme des apports de N-NO_3^- par cette voie ne serait que d'approximativement 0,1 mg.jour^{-1} (WHO, 1995).

V.2.b) L'eau d'alimentation

De par leur forte solubilité dans l'eau, les nitrates se retrouvent souvent dans l'eau du robinet à des concentrations proches des limites autorisées. En effet, l'utilisation d'engrais azotés qui s'est fortement développée depuis 1950 conduit à une augmentation des teneurs en NO_3^- dans

les eaux de surfaces et souterraines. Par conséquent, les teneurs élevées en azote des nappes se répercutent sur les eaux brutes utilisées pour la production d'eau potable (Mason, 1996). Lespine et Périquet (2001) s'appuyant sur des études menées dans divers pays d'Europe, attribuent à l'eau de consommation 25 % des apports de nitrate à l'organisme. Etant donné la très grande gamme de teneurs en nitrates rencontrée dans l'eau de consommation selon les régions ou pays concernés (Hill, 1991), la proportion des apports de nitrates imputable à l'eau est très variable. L'organisation mondiale pour la santé (WHO, 1995) précise que dans les régions où les concentrations en nitrate dans l'eau sont inférieures à 10 mg.L^{-1} , l'exposition par ingestion de légumes est plus élevée. Cependant, l'eau devient la principale source de nitrate lorsque les concentrations en nitrates dans l'eau dépassent la concentration maximale conseillée par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) dans les eaux de boisson est fixée à 50 mg.L^{-1} . Dans de nombreux pays, les teneurs en nitrates sont inférieures à 10 mg.L^{-1} dans les eaux de consommation provenant d'eaux de surfaces (WHO, 2003). Cependant, pour 15 pays Européens étudiés en 1985, il a été estimé qu'entre 0,5 à 10 % de la population étaient exposés à des niveaux de nitrates supérieurs à 50 mg.L^{-1} dans l'eau d'alimentation (WHO, 2003). Pour une consommation d'eau de 1,5 litres par jour, l'apport de nitrate imputable à l'eau d'alimentation peut être estimée à environ 75 mg.j^{-1} lorsque les concentrations dans l'eau sont proches de ce seuil.

V.2.c) Les aliments

Les aliments, en particulier les légumes, les fruits et les viandes salées (et dans une moindre mesure les poissons et les produits laitiers) peuvent contenir une dose élevée de nitrates.

La teneur en NO_3^- des végétaux est influencée par l'azote disponible dans le sol ou apporté par fertilisation, la variété cultivée et les conditions de croissance incluant la saison (les nitrates étant métabolisés en présence de lumière, les cultures sous serres ou d'hiver sont généralement plus chargées en nitrates).

Dans les fromages et les charcuteries, les nitrates sont issus des additifs utilisés comme agents de conservation comme par exemple le nitrate de sodium (E251) ou le nitrate de potassium (E252). Les nitrates de sodium ou de potassium sont également utilisés pour le traitement des viandes car ils stabilisent la couleur des viandes rouges, inhibent certaines détériorations et le développement de microorganismes anaérobiques toxiques, ralentissent l'oxydation de la viande et contribuent à exhausser la saveur. Ces deux additifs alimentaires sont interdits d'utilisation en boucherie (morceaux de viandes débitées et viandes hachées) et ne sont pas autorisés dans le corned-beef. L'ajout de nitrates dans les aliments pour bébés est strictement

interdit. Il a été estimé que les teneurs en nitrates sont en générale comprises entre 2,7 et 945 mg.kg⁻¹ pour les viandes et moins de 3 et 27 mg.kg⁻¹ pour les produits laitiers (WHO, 2003). Certains végétaux et fruits peuvent couramment en contenir entre 200 et 2500 mg.kg⁻¹ (Duijvenbooden et Matthijsen, 1989). En fonction de leur teneur en nitrates, les légumes sont fréquemment classés en 5 groupes :

Groupe 1 : ceux en contenant souvent moins de 200 mg.kg⁻¹ (asperge, champignon, pomme de terre blanche, tomate).

Groupe 2 : souvent < 500 mg.kg⁻¹ (brocoli, chou-fleur, concombre, oignon, navet).

Groupe 3 : souvent < 1000 mg.kg⁻¹ (haricot vert, chou, carotte).

Groupe 4 : < 2500 mg.kg⁻¹ (endive, rhubarbe, persil, poireau).

Groupe 5 : > 2500 mg.kg⁻¹ (betterave, céleri, laitue, épinard, radis). Les légumes cultivés sous serre ou en hiver contiennent généralement plus de nitrates (Peterson et Stoltze, 1999). Il a été estimé au Danemark que les fruits et les légumes étaient à la source de $\frac{3}{4}$ des apports individuels de NO₃⁻ (WHO, 1995). Il est cependant important de rappeler que la consommation de légumes verts, riches en fibres et d'autres composés antioxydants, sont conseillés pour prévenir la formation de cancers.

Les apports alimentaires journaliers moyens en nitrates sont estimés entre 50 et 150 mg.j⁻¹ pour un Européen et entre 40 et 100 mg.j⁻¹ pour un Américain (Messinga et al., 2003). Dans le cas de régimes végétariens, l'ingestion de NO₃⁻ semble plus importante et peut dépasser 300 mg.j⁻¹ (Walker, 1990). Cet apport alimentaire (eau d'alimentation exclue) est estimé à 25 mg.j⁻¹ pour un enfant âgé de deux mois (WHO, 1995).

V.2.d) Les rejets de nitrates

Les rejets d'effluents domestiques chargés de matières organiques fermentescibles par des habitations isolées et les agglomérations urbaines sont à l'origine d'une partie de la pollution des eaux par les nitrates. Les concentrations moyennes en nitrates dans les urines rejetées ont rarement été étudiées en Europe. Des études menées entre 1985 et 1989 relataient une excrétion de nitrate comprise entre 32 et 96 mg.j⁻¹ (WHO, 1995). La plus grande partie des nitrates ingérés sont excrétés dans les urines sous formes de nitrates, ammonium ou urée (WHO, 2003). Wagner et al. (1983) ont évalué que 60 % des nitrates ingérés étaient excrétés dans l'urine. En Europe, il est estimé qu'un individu rejette en moyenne 15 g d'azote sous forme organique et ammoniacal par jour. Cette estimation est à l'origine de la notion d'Equivalent Habitant azote (EqH). Cette donnée est utilisée afin de dimensionner les stations

d'épuration destinées à traiter les eaux usées des agglomérations urbaines. L'azote organique et ammoniacal rejeté est susceptible d'être oxydé en NO_3^- .

V.3) Impact des nitrates sur l'environnement

L'effet principal des nitrates sur l'environnement consiste à favoriser la croissance végétale. Cet impact, qui peut apparaître bénéfique dans un premier temps, s'avère désastreux pour les écosystèmes aquatiques lorsque la prolifération végétale est poussée à l'excès. Le processus d'eutrophisation, qui correspond à un enrichissement naturel des milieux aquatiques en éléments nutritifs et à une augmentation de la productivité végétale, est alors considérablement accéléré. L'eutrophisation du milieu nécessite la présence d'éléments nutritifs (carbone, azote, phosphore) indispensables à la croissance des végétaux aquatiques. Le carbone est toujours présent à des concentrations suffisantes pour permettre le développement végétal. En milieux aquatiques, la croissance des végétaux est limitée par l'élément dont la concentration dans le milieu est la plus faible par rapport aux besoins des végétaux. Cet élément limitant est généralement le phosphore ou parfois l'azote. C'est donc en rejetant de l'azote et/ou du phosphore dans l'eau que l'activité anthropique va induire une accélération de l'eutrophisation. Lorsque les concentrations en azote et phosphore du milieu aquatique sont élevées, la production d'algues microscopiques (phytoplancton) et de végétaux fixés (macrophytes) est exacerbée. La quantité de matière organique présente dans le milieu aquatique s'accroît démesurément. A la mort de ces végétaux, la matière organique se décompose en consommant tout l'oxygène de la colonne d'eau, induisant ainsi l'anoxie du milieu aquatique. La plupart des animaux vivants dans ces milieux ne peuvent pas survivre dans une eau dépourvue d'oxygène. L'écosystème aquatique est ainsi conduit à disparaître. Si l'on utilise souvent le terme d'eutrophisation pour décrire cet état de dégradation des milieux aquatiques, le terme d'eutrophisation accélérée apparaît plus précis et le terme de dystrophie est parfois usité.

L'enrichissement des écosystèmes aquatiques en éléments azotés (mais également en phosphore) conduit à leurs disfonctionnement et à la perturbation des populations animales ou végétales qui y sont naturellement inféodés. Ainsi, diverses études ont mis en évidence des corrélations entre les teneurs en nitrates dans l'eau ou les quantités d'engrais azotés épandus et le déclin des populations d'amphibiens (Oldham et al., 1997 ; Bishop et al., 1999; Rouse et al., 1999). Cette modification des populations peut également conduire au développement de microorganismes pathogènes ou sécrétant des toxines qui rendent impropre l'eau à divers usages (récréatifs, production d'eau potable) ou peuvent considérablement accroître les coûts

des traitements des eaux. Un deuxième effet, moins aisément quantifiable pour l'instant, est la participation des nitrates, via leur dénitrification, à la formation de gaz à effet de serre. Son évaluation est en cours d'étude actuellement à travers différents programmes de recherches sur les changements globaux.

V.4) Impact sur la santé humaine

Le principal risque pour la santé humaine associé à l'ingestion de nitrates est lié à la faculté de l'organisme humain de transformer les nitrates en nitrites. Cette réduction de NO_3^- en NO_2^- est le fait de bactéries ayant une activité nitrate réductase. Il ne semble pas exister d'études relatant un effet toxique chronique des nitrates qui ne soient pas lié aux effets des nitrites.

V.4.a) Risque de méthémoglobinémie

Les nitrites formés par réduction des nitrates sont susceptibles de se fixer sur l'hémoglobine (Hill, 1991 ; L'hirondel et L'hirondel, 2002). Celle-ci est alors oxydée en méthémoglobine.

Le transport de l'oxygène vers les tissus qui en ont besoin ne se fait plus. Cette maladie est dénommée méthémoglobinémie. Chez l'adulte, ce risque est très faible car une enzyme réduit la méthémoglobine en hémoglobine. En revanche, cette enzyme n'est pas activée chez le nourrisson et ne devient fonctionnelle que vers trois à quatre mois. De plus le pH dans l'estomac du nourrisson est plus élevé que celui d'un adulte car les sécrétions gastriques acides sont plus faibles durant les premiers mois de la vie. Ce pH élevé semble permettre un développement plus aisé des bactéries ayant une activité nitrate réductase. Par conséquent lorsqu'il y a ingestion d'une forte quantité de nitrate dans des conditions favorisant sa conversion en nitrites, la méthémoglobine s'accumule. L'enfant développe alors une coloration bleue de la peau qui débute par les lèvres, puis les bouts des doigts, et peut éventuellement s'étendre à l'ensemble du corps. Pour cette raison, cette pathologie qui est plus fréquente chez le nourrisson, est aussi appelée syndrome du bébé bleu ou maladie bleue du nourrisson. Certains auteurs affirment que la réduction des nitrates en nitrites n'est pas possible dans le tube digestif et que les risques imputés aux nitrates sont considérablement surestimés (L'hirondel et L'hirondel, 2002 ; Testud, 2004). Dès 1945, Comly (1945), mettait en relation des cyanoses chez des nourrissons ayant été alimentés avec de l'eau à fortes teneurs en nitrates (plus de 350 mg.L^{-1}). En considérant que 80 % des nitrates sont réduits en nitrites chez les nourrissons, et une formation de 10 % de méthémoglobine, Corré et Breimer (1979) ont estimé la dose toxique pour l'enfant à 1,5-2,7 mg de nitrate par kg. Cependant, dans les cas de méthémoglobinémie rapportée, la somme des nitrates ingérés était plus élevée

entre 33 et 150 mg.kg⁻¹ (Walker, 1990 ; WHO, 2003). Les femmes enceintes et les individus souffrant d'une déficience en glucose-6-phosphate déhydrogénase ou metHb réductase sont également particulièrement sensibles à cette pathologie. Un apport suffisant de vitamine C (acide ascorbique) par l'alimentation, réduit les risques de développement de la maladie (Super et al., 1981). La vitamine C peut d'ailleurs être utilisée dans le traitement de la méthémoglobinémie mais son action est souvent trop lente pour agir efficacement.

V.4.b) Risque carcinogène

Les nitrates sont susceptibles de présenter un risque lié à leur transformation en nitrites et éventuellement en nitrosamines dans le tractus digestif. Les propriétés carcinogènes de ces substances ont été découvertes il y a un demi siècle (Magee et Barnes, 1956 ; Magee et Barnes, 1967). Il n'existe pas de données qui démontrent avec certitude les effets carcinogènes des nitrates via la formation de nitrosamines chez l'animal (WHO, 1995). Les études épidémiologiques et toxicologique n'ont pas mis en évidence de relations certaines entre ingestion de nitrates et risque de cancers (Cantor, 1997 ; Messinga et al., 2003).

Démontrer avec certitude une telle relation est particulièrement difficile étant donné le temps de latence entre la cause et le dépistage de la pathologie qui peut dépasser 20 ans (Hill, 1991). Cette démonstration est rendue encore plus ardue par la grande variabilité dans la durée et l'espace des teneurs en NO₃⁻ dans l'eau et les aliments. Cependant, les tests chez de nombreuses espèces animales ont montré l'effet carcinogène d'un grand nombre de nitrosamines (WHO, 1995). Diverses études permettent de suspecter fortement la responsabilité de teneurs élevées en nitrates dans l'eau et les aliments, et le développement de cancers de la prostate, du pharynx, de l'oesophage ou du colon (Cantor, 1997 ; Gulis et al., 2001). En absence de certitudes absolues, ces résultats imposent de prendre les précautions nécessaires afin de préserver la santé humaine.

Effets indirects

Dans les eaux marines littorales, l'accroissement des concentrations de nitrates entraîne l'apparition d'une prolifération algale qui peut être toxique pour l'homme directement et/ou indirectement par la consommation de coquillages. En France, la région Bretagne est particulièrement touchée depuis quelques années par la prolifération d'Ulves qui sont des algues à l'origine des « marées vertes ». Dans les eaux douces, l'eutrophisation accélérée (induite par les pollutions azotés mais aussi phosphatées) du milieu peut conduire au développement de phytoplanctons producteurs d'hépatotoxines et de neurotoxines.

V.5) Différentes méthodes d'analyse des nitrates

Le dosage des nitrates impose que la mesure soit réalisée dans les plus courts délais après le prélèvement car le NO_3^- peut rapidement être réduit.

Les ions nitrates peuvent être dosés directement. Ces méthodes directes présentent souvent un manque de sensibilité et sont affectées par diverses matrices interférentes. Afin de palier à ces deux inconvénients, NO_3^- est souvent préalablement réduit en NO_2^- . Ce sont donc les concentrations en nitrites qui sont évaluées. Cette approche nécessite donc une détermination des teneurs en nitrites présentes dans l'échantillon avant réduction des nitrates. Les concentrations en nitrates se déduisent alors de la différence entre les concentrations en nitrites avant et après réduction (Slack, 1987).

L'une des méthodes les plus courantes de détermination des teneurs en nitrates consiste à réduire les nitrates en nitrites à travers une colonne de cadmium. Les nitrites sont ensuite dosés par spectrophotométrie d'absorption moléculaire après diazotation de l' amino-4-benzènesulfonamide (sulfanilamide) en conditions acides avec le dichlorure de N-(naphtyl-1) diamino-1,2-éthane (N-1-naphtyléthylènediamine) (Slack, 1987 ; Rodier, 1996).

Les nitrates peuvent également être dosés directement par spectrophotométrie d'absorption moléculaire. Ainsi, en présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium coloré en jaune et susceptible d'un dosage spectrophotométrique (Rodier, 1996). Dans les eaux, les nitrates peuvent également être dosés par chromatographie ionique ou directement par spectrophotométrie d'absorbance moléculaire dans l'UV lorsque la teneur en matières organiques est faible (APHA, 1976).

Dans les denrées alimentaires, des méthodes basées sur la réduction enzymatique (Schmidt et al., 1992), la chromatographie gazeuse (Ross et Hotchkiss, 1985, l'HPLC (Reece et Hird, 2000) ou l'électrophorèse capillaire (Öztekin et al., 2002) peuvent également être utilisées.

Les méthodes de dosages des nitrates préconisées par les normes françaises et européennes dépendent de la matrice analysée qui peut être de l'eau (AFNOR NF EN ISO 13395 T90- 012 et EN ISO 13395 :1996) ou des denrées alimentaires diverses (AFNOR NF EN ISO 14673-1 VO4-172-1 et suivantes pour le lait et les produits laitiers, NF EN 12014-2 V03-010-2 pour les légumes et produits à bases de légumes, NF EN 12014-7 V03-010-7 et suivantes pour les produits carnés, NF EN 12014-5 VO3-010-5 pour les aliments à base de légumes pour bébés et petits enfants).

V.6) Réglementation actuelle

La JECFA (association d'experts de la FAO et de l'OMS) et la commission européenne ont fixé entre 0 et 3,65 milligrammes de nitrates par kg et par jour la dose journalière admissible (DJA) pour l'homme. Pour un individu de 70 kg, cela correspond à 255 mg de nitrates par jour. A titre de comparaison, l'OMS (WHO, 1995) estime entre 120 et 300 mg la dose journalière ingérée quotidiennement par un adulte Européen. La DJA fixée par l'agence Américaine de protection de l'environnement (EPA) est fixée à environ $7,1 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$.

V.6.a) L'eau de consommation

La valeur guide maximale de l'OMS pour les teneurs en nitrate dans les eaux de consommation est de 50 mg.L^{-1} . Le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001 fixe pour la France les concentrations maximales en nitrates dans l'eau de consommation à 50 mg.L^{-1} . La valeur guide recommandée par l'Europe est de 25 mg.L^{-1} . L'agence américaine pour la protection de l'environnement (EPA) fixe cette limite à 45 mg.L^{-1} (10 mg.L^{-1} de N-NO_3^-).

V.6.b) Les aliments

Les teneurs en nitrates dans les viandes sont également réglementées. La législation européenne (Directive de l'Union Européenne 95/2) suggère de limiter les additifs en début de traitement des viandes et impose une limite résiduelle de 250 mg de nitrates par kilogramme de viande.

En France, l'arrêté du 15 septembre 1964 (JOFR du 3 octobre 1964, p. 8924), la circulaire du 29 janvier 1965, le CSHPF du 23 mai 1978 et le code des usages II 39-3-124, réglementent les conditions et doses d'emploi de ces additifs en fonction des groupes de produits traités (pâtes et conserves de viandes, produits de la salaison non soumis à une maturation dessiccation, produits de la salaison soumis à une maturation dessiccation) (RREDA, 1989).

La législation Française limite les teneurs en nitrates dans les charcuteries à 150 mg.kg^{-1} et dans les aliments pour bébés à 50 mg.kg^{-1} .

La Commission Européenne fixe les concentrations maximales admises dans les épinards frais et les laitues cultivées sous serre récoltés entre le 1^{er} novembre et le 31 mars à respectivement 3000 et 4500 mg.kg^{-1} . Ces teneurs sont abaissées respectivement à 2500 et 3500 mg.kg^{-1} pour ceux collectés entre le 1^{er} avril et le 31 octobre. La limite est de 2000 mg.kg^{-1} pour les épinards cuisinés ou congelés et de 2500 mg.kg^{-1} pour les laitues cultivées en plein air.

V.7 Recommandation en vertu des principes de précaution

Compte tenu des études qui confirment le risque d'effets nocifs aigus (méthémoglobinémie aiguë du nourrisson) à partir de 50 mg.L⁻¹ de nitrates dans l'eau de consommation (Fan et al., 1987 ; Fan et Steinberg, 1996), il apparaît recommandable pour les populations à risque (nourrissons, femmes enceintes ou qui allaitent, personnes âgées dont l'acidité gastrique est diminuée, etc.) de s'alimenter à partir d'eau garantissant une teneur en nitrates inférieure à ce seuil. Il a également été montré que les nourrissons alimentés au sein présentent une flore intestinale caractérisée par une activité nitrate réductase moindre que les bébés alimentés au biberon (Hill, 1991). Le risque de méthémoglobinémie pourrait donc être accru chez ces derniers. Il apparaît recommandable d'assurer au nourrisson jusqu'à l'âge minimum de trois mois une alimentation au sein susceptible de minimiser le développement de bactéries nitratoréductrices et d'éviter d'exposer directement l'enfant à un apport de nitrate issu de l'eau d'alimentation. Les nitrates pouvant se retrouver dans le lait maternel, les mamans qui allaitent doivent éviter de boire de l'eau riche en nitrates. En général, l'apport de nitrate par le lait maternel semble négligeable. Green et al. (1981) ont estimé la concentration dans le lait maternel à 1,4 mg.L⁻¹ de nitrate. Dans le cas d'une alimentation au biberon, il est indispensable de s'assurer de l'absence ou de la très faible teneur en nitrate dans l'eau utilisée pour la préparation des aliments. Pour un enfant qui serait nourris avec une alimentation préparée à partir d'une eau contenant 50 mg.L⁻¹ de nitrate, l'ingestion de nitrate serait proche de 8,5 mg de nitrates par kilo et par jour (WHO, 2003). Cet apport serait près de six fois la dose toxique pour un nourrisson calculé selon Corré et Breimer (1979) et plus de deux fois supérieure à l'apport maximal journalier admissible défini par la JECFA pour un adulte. Il convient de rappeler que le nourrisson est beaucoup plus sensible à l'ingestion de nitrate que l'adulte. Il apparaît également prudent de limiter l'usage de légumes connus pour renfermer de fortes teneurs en NO₃⁻ (carottes, épinards, betteraves) pour l'alimentation des nourrissons de moins de quatre mois. Si certains auteurs (L'hirondel et L'hirondel, 2002 ; Testud, 2004) réfutent en partie les risques de méthémoglobinémie et de cancer imputés aux nitrates, tous les auteurs s'entendent sur l'importance de s'assurer d'une grande hygiène lors de la préparation d'aliments pour nourrissons afin d'éviter une contamination par les bactéries nitro-réductrices. L'alimentation du nourrisson doit donc être préparée avec des aliments en parfait état de conservation, en utilisant des ustensiles propres. L'aliment ne doit pas avoir séjourné à température ambiante durant une longue période avant d'être ingéré.

Les données actuelles des études épidémiologiques ne permettent pas de tirer une conclusion définitive sur les risques cancérigènes liés à une forte consommation de nitrates. Le risque est

cependant loin d'être écarté. Le principe de précaution impose donc de limiter l'apport de nitrates que ce soit par l'intermédiaire d'aliments et/ou d'eaux contaminés.

V.8. Méthodes d'analyse des nitrates

La majorité des méthodes d'analyse de l'ion nitrate se basent sur la détection de l'ion nitrate NO_3^- , relativement inerte, est réduit chimiquement en NO_2^- , beaucoup plus réactif et plus facilement détectable. Le procédé de conversion de NO_3^- en NO_2^- le plus communément utilisé et le plus efficace est la colonne Cu/Cd, composée de grains de cadmium sur lesquels a été déposé du cuivre qui réduit quantitativement le nitrate en nitrite. La concentration en nitrite est ensuite déterminée par spectroscopie, chimiluminescence ou électrochimie (Robert et al 2005). La méthode spectroscopique se révèle la plus facile de par la simplicité de l'appareillage et du protocole expérimentale, alors que les méthodes de chimiluminescence et de conductimétrie, généralement combinées à une séparation par chromatographie, offrent de meilleures performances mais restent limitées à des applications en laboratoire du fait de la complexité de l'instrumentation. La demande grandissante de mesures rapides et réalisables en tout lieu contribue au développement des capteurs.

D'autres méthodes électrochimiques, telles que l'ampérométrie (H. Massai et al, 2009), l'électroréduction ou l'électrocoagulation (H. Massai et al, 2009), sont également utilisées.

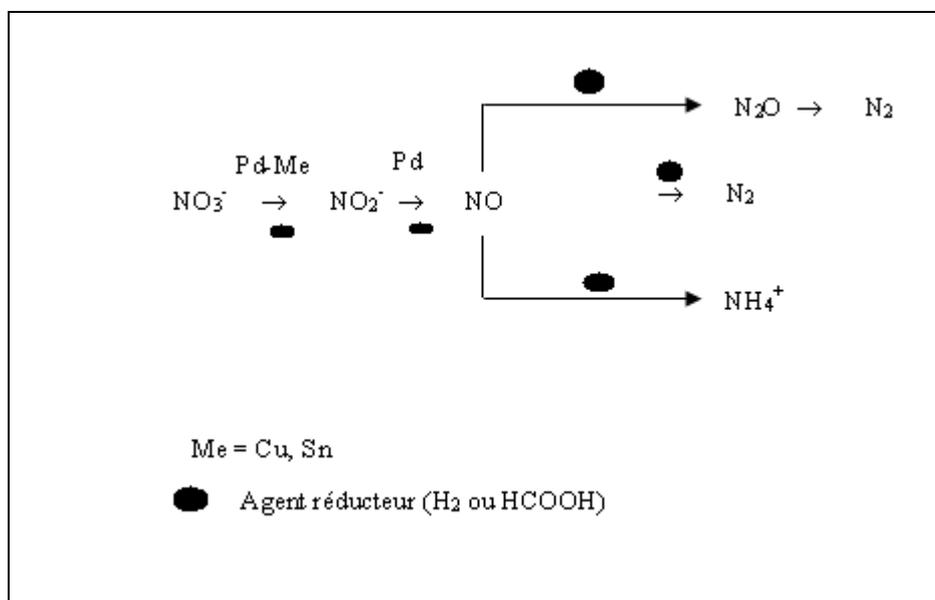
Après la détection et la coagulation des nitrates, se pose le problème du contrôle de leur concentration pour répondre aux normes imposées par nos besoins en eau potable et par la volonté de protéger l'environnement. Il existe différents procédés de dénitrification des eaux : des méthodes physico-chimiques, telles que les membranes échangeuses d'ions, l'osmose inverse ou l'électrodialyse, ainsi que des procédés biologiques sont couramment utilisés.

Les premières opèrent une séparation de l'ion nitrate, produisant des effluents concentrés. Ces concentrats peuvent ensuite être traités afin d'obtenir de l'acide nitrique pour l'industrie, la dénitrification biologique, par contre, convertit NO_3^- en N_2 , produit inoffensif pour l'environnement, et a l'avantage d'être sélective à l'ion nitrate uniquement. Cette méthode présente cependant des risques de contamination microbiologique de l'eau ainsi traitée ou la production de NO_2^- dans le cas d'une dénitrification incomplète.

Une alternative pour l'élimination de l'ion nitrate par sa conversion en N_2 est la réduction catalytique de NO_3^- en solution aqueuse, largement étudiée depuis la fin du siècle passé. Le défi à relever dans ce domaine est la préparation d'un bon catalyseur, qui doit montrer une grande activité tout en offrant le meilleur contrôle possible de la sélectivité. Les métaux nobles sont connus pour leurs propriétés catalytiques d'hydrogénation, mais se révèlent peu

actifs pour la réduction de l'ion nitrate. Les travaux réalisés ont démontrés que la réduction de NO_3^- ne pouvait se faire efficacement que sur des catalyseurs bimétalliques, composés d'un métal noble pour le contrôle de la sélectivité et d'un métal moins noble jouant le rôle de promoteur de la réaction. De plus, pour un catalyseur donné, l'activité et la sélectivité sont fortement influencées par les conditions de mesure : concentration en agent réducteur (H_2 ou HCOOH), pH, température, proportions des deux métaux dans le catalyseur.

A l'heure actuelle, les meilleurs catalyseurs connus pour la réduction de NO_3^- sont des assemblages bimétalliques à base de palladium, en combinant avec un autre métal (Cu, Sn) actif pour la première étape de réduction de NO_3^- en NO_2^- (Massai et al 2009). La réduction catalytique de l'ion nitrate sur ces catalyseurs bimétalliques peut être schématisée comme suit :



NO_3^- s'adsorbe sur les sites Me, symbolisant le métal qui sert de promoteur et est réduit en NO_2^- qui peut lui-même être hydrogéné sur les sites Pd. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les catalyseurs Pd-Cu. Plus récemment, des catalyseurs Pd-Cu (W. Yi, S. Yashinoui, K. Yuichi, 2009) ont été préparés pour la réduction de NO_3^- .

Parallèlement, de nombreuses études sont menées sur l'électroréduction de l'ion nitrate, qui présente les mêmes potentialités que la réduction catalytique : d'une part l'élimination de NO_3^- par sa conversion en N_2 ou en produits tels que NH_3 ou NH_2OH , utiles pour des applications en industrie, et d'autre part la possibilité de contrôler la sélectivité de la réaction. Cependant, la réduction électrochimique de NO_3^- s'avère complexe à étudier du fait du nombre important d'intermédiaires stables et de produits susceptibles d'être formés. Ces

produits dépendent non seulement de la nature de l'électrode, mais également de paramètres expérimentaux comme le pH du milieu ou le potentiel de l'électrode.

Divers métaux ont été utilisés comme matériaux d'électrode pour la réduction du nitrate. Le groupe de Koper (2005) a étudié et comparé l'activité électrocatalytique de plusieurs métaux de transition. L'activité des différentes électrodes décroît selon la séquence : Rh > Ru > Ir > Pd , Pt > Cu > Ag > Au.

V.2 Partie Expérimentale

Dans ce chapitre, nous proposons de tester l'efficacité et la sensibilité d'un capteur électrochimique, conçu et développé par l'Equipe d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques de la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal, à l'analyse des traces de nitrate et herbicides dans le lait collecté dans la Région Tadla Azilal. Le principe et la nature du capteur fait l'objet d'un brevet international en cours (*Ref. EMMI. Capt. 23. 547F*).

V.2.1. Capteurs électrochimiques

Un capteur est un dispositif électronique qui sert à transformer une grandeur physique, chimique, biologique (mesurable) en un signal électrique exploitable, généralement une tension ou un courant (Fig. 57).

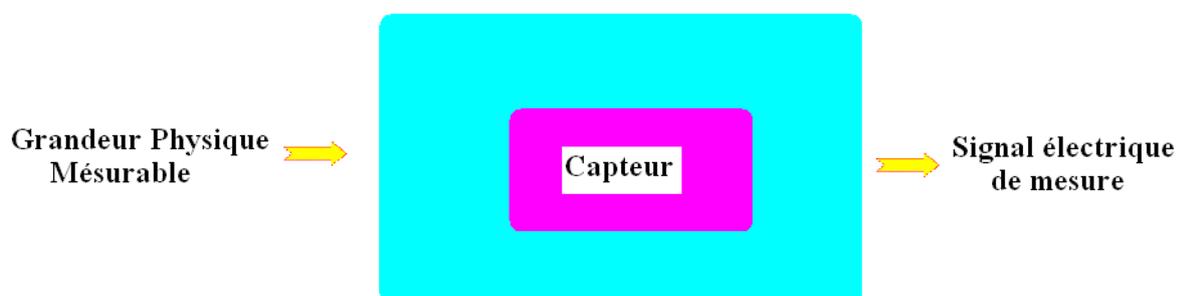


Figure 48 : Principe d'un capteur

V.2.1.a. Constitution d'un capteur :

Les parties constitutives d'un capteur sont les suivantes (Fig. 58):

- Corps d'épreuve: est un élément physique ou chimique qui réagit sélectivement à la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer la grandeur physique mesurable.
- Élément transducteur: est un élément sensible lié au corps d'épreuve. Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur le plus souvent électrique constituant le signal de sortie.

- Module électronique de conditionnement : C'est un dispositif qui convertit le signal de sortie du capteur en un signal de mesure standard. Il fait le lien entre le capteur et le système de contrôle commande. Il a pour rôle d'amplifier et de faire le traitement du signal électrique.

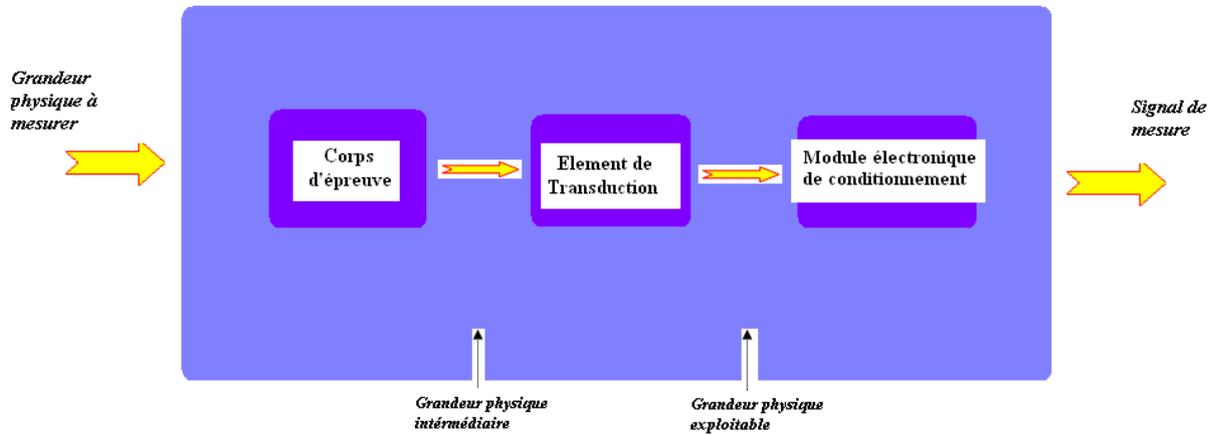


Figure 49 :. Structure d'un capteur

Capteur à nitrate

Le capteur à nitrate est basé sur la réaction de réduction du nitrate (Fig. 59). Le courant électrique correspondant à la réaction est proportionnel à la concentration du nitrate.

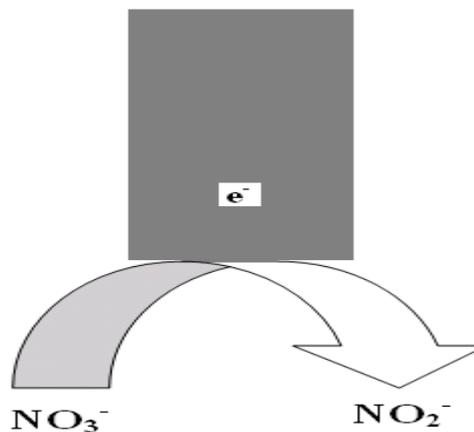
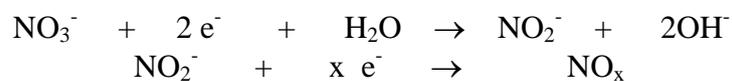


Figure 50. Principe de fonctionnement du capteur à nitrate

Les réactions électrochimiques qui ont lieu à la surface de l'électrode de travail du capteur sont :



Le capteur comprend trois électrodes:

- Electrode de travail : électrode à base d'argile traité et dopé par un catalyseur, elle sert d'échanger les électrons avec l'analyte (nitrate ou nitrite) ;
- Electrode de référence : Ag-AgCl
- Contre électrode : plaque de platine

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

V.2.2 Application analytique du capteur EMMI. Capt.

Pour évaluer les performances de notre capteur, nous avons opté pour l'analyse des nitrates et quelques herbicides dans le lait collecté dans la région de Tadla Azilal.

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

V.2.2.1. Collecte de lait dans la Région Tadla Azilal

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

La libéralisation des assolements à partir de 1996 s'est traduite par un accroissement de la gamme des productions pratiquées sur le périmètre. Les cultures fourragères, essentiellement de la luzerne complétée récemment par du bersim et du maïs ensilage (3 000 ha en 2005), occupent une place croissante avec l'implantation locale d'une laiterie industrielle ; 17 000 exploitations se sont ainsi orientées vers une production mixte lait-viande basée sur un troupeau de 55 000 vaches laitières ; 65 % des 175 millions de litres de lait produits sont livrés à la laiterie. La productivité moyenne par vache est relativement faible (3 000 l par an) si l'on considère que 28 % des animaux sont de race pure et 60 % de type croisé (source

Ormvat). Face à la multiplicité des éleveurs individuels, l'industriel a suscité la mise en place de coopératives de collecte, au nombre de 82 sur le périmètre. Ces coopératives possèdent un à plusieurs centres de collecte où les éleveurs livrent leur lait (Fig. 60).

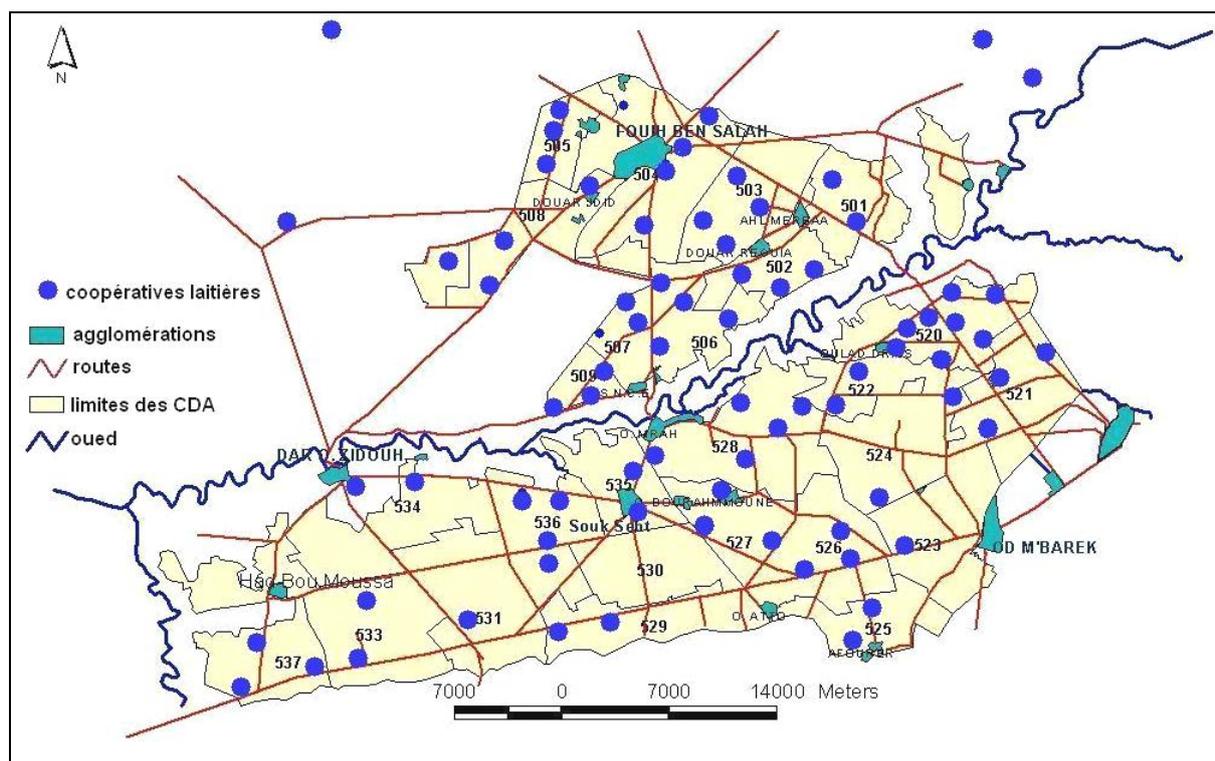


Figure 51. Différents endroits de collecte du lait. Région Tadla Azilal.

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

V.2.2.2 Protocole de manipulations

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

L'étude du comportement électrochimique des polluants (nitrate et herbicides) est réalisé à la surface de l'électrode de travail en utilisant la voltamétrie à ondes carrées (Square Wave Voltammetry ou encore SQW) et la voltamétrie linéaire dans la gamme de potentiel de 0 à -1.5V.

V.3. Résultats et discussions

La figure 61 représente les voltamogrammes enregistrés en milieu électrolytique (HClO_4 0.1M) par une électrode pré imprégnées dans un échantillon de lait pris comme référence contenant 0.15g/l de nitrate.

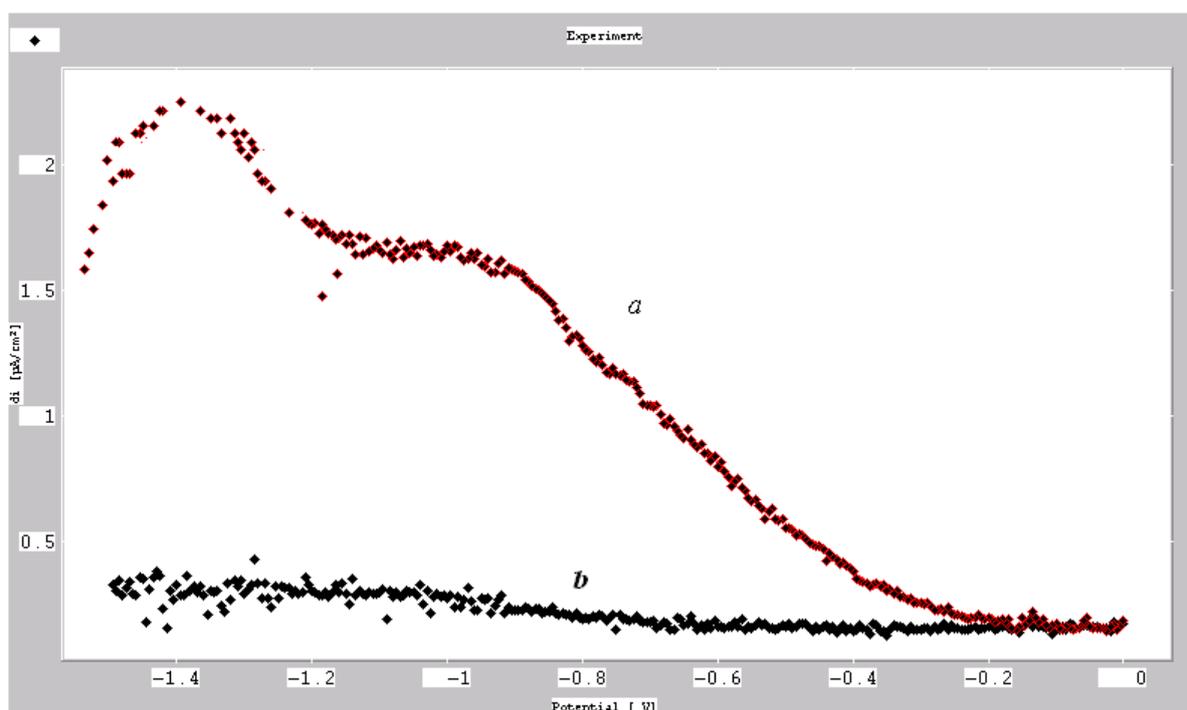


Figure 52. Square Wave voltamogrammes enregistrés en milieu perchlorate (0.1M), temps de préconcentration : 10 minutes. a- électrode imprégnées dans le lait contenant du nitrate, b- électrode imprégnée dans le lait ne contenant pas les nitrates.

Nous constatons que la réduction du nitrate se traduit par deux pics. Le premier à environ

-0.8V attribue après vérification ultérieure à la réaction :



Le deuxième pic à environ -1.2V, à la réaction :



Le temps de préconcentration correspond à la durée d'imprégnation de l'électrode de travail dans l'échantillon contenant le lait riche ou non en nitrate, le temps choisi correspond à 10 minutes (Fig. 62).

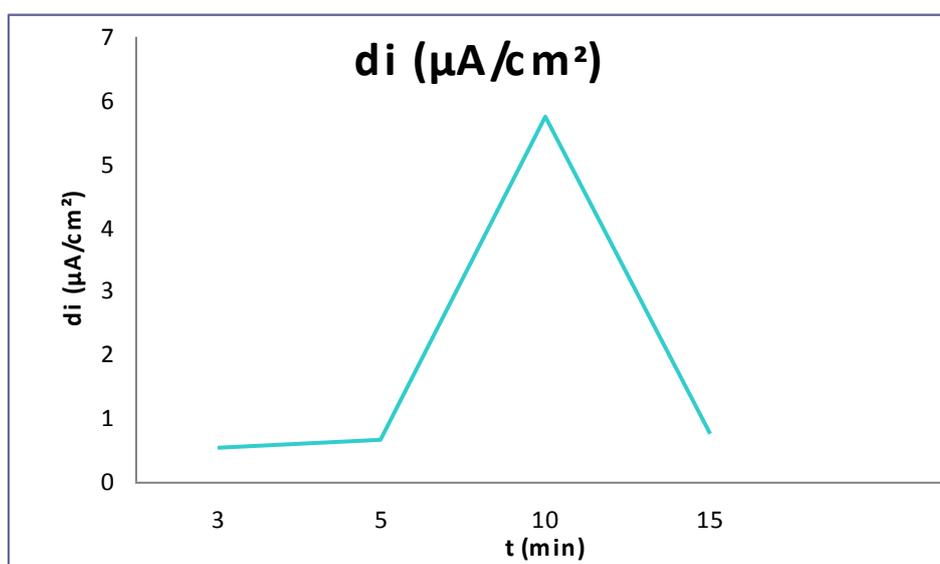
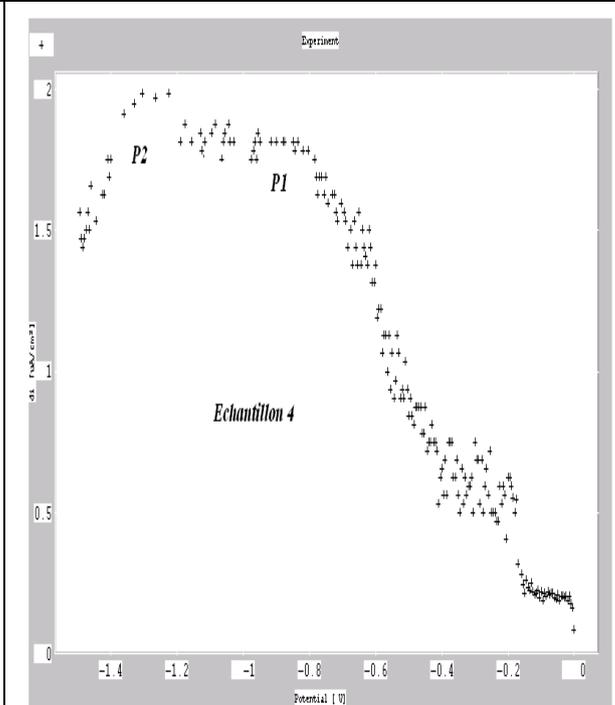
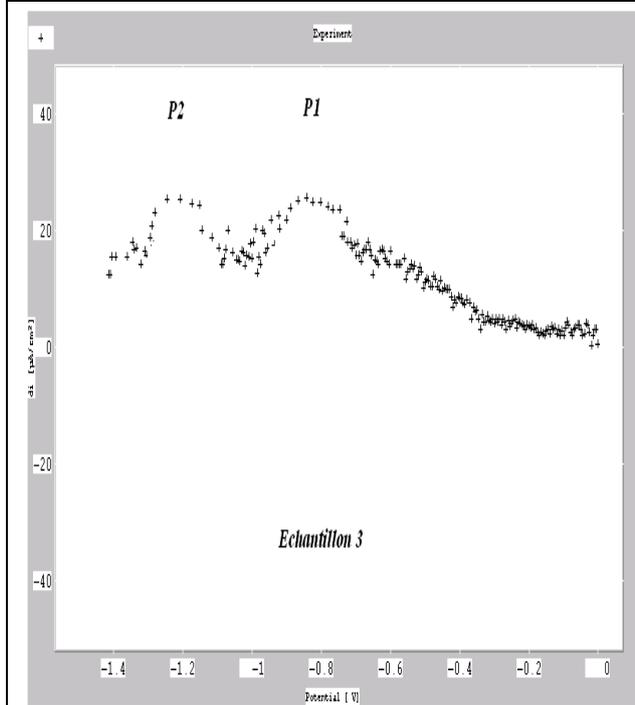
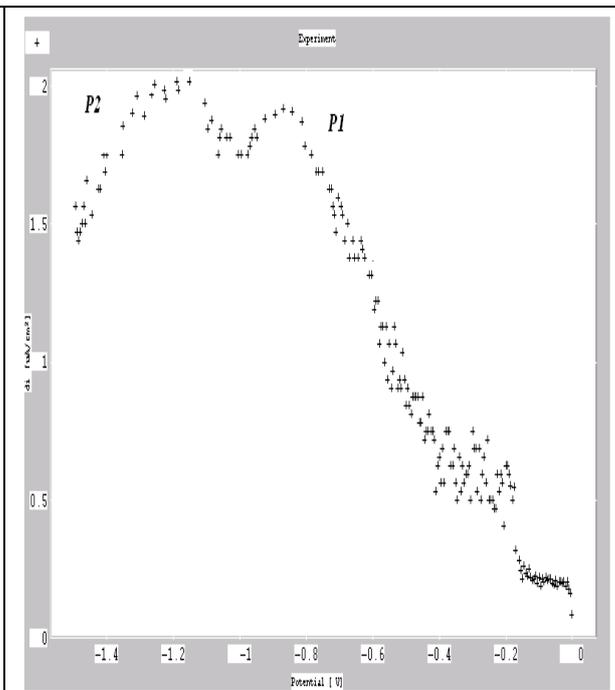
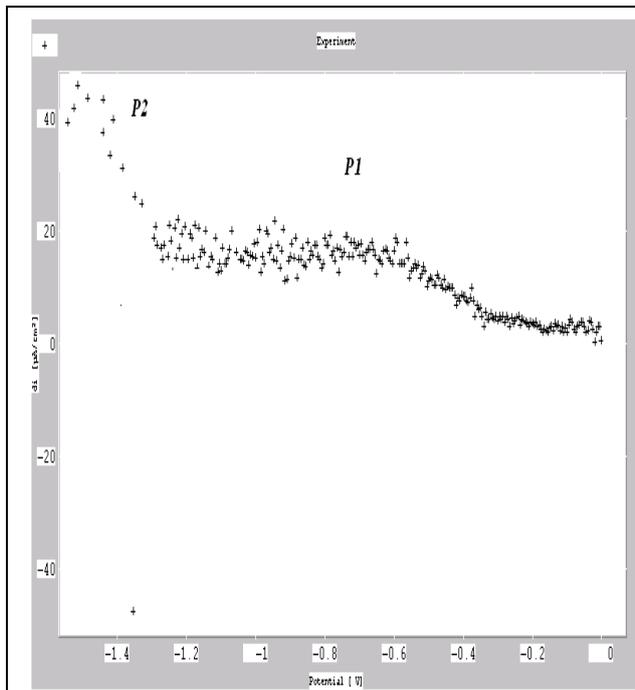
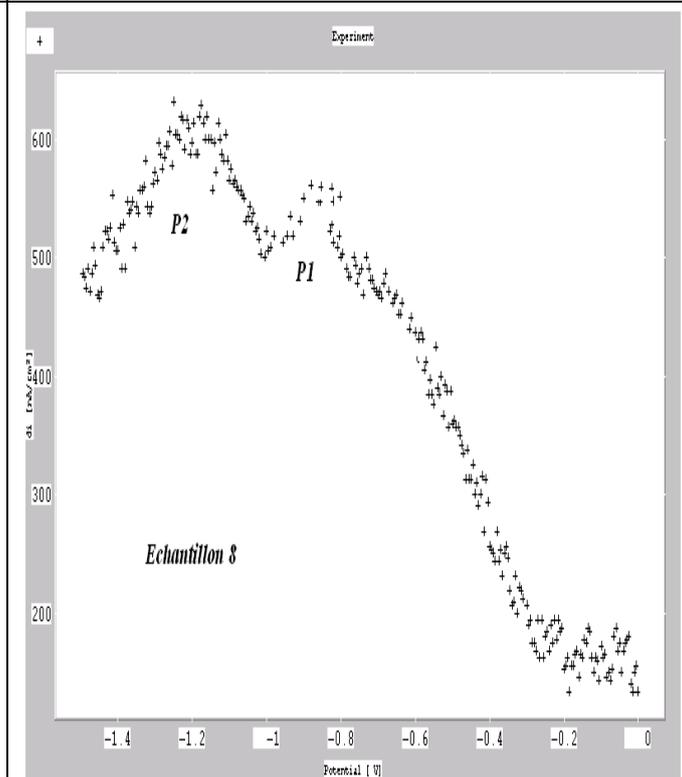
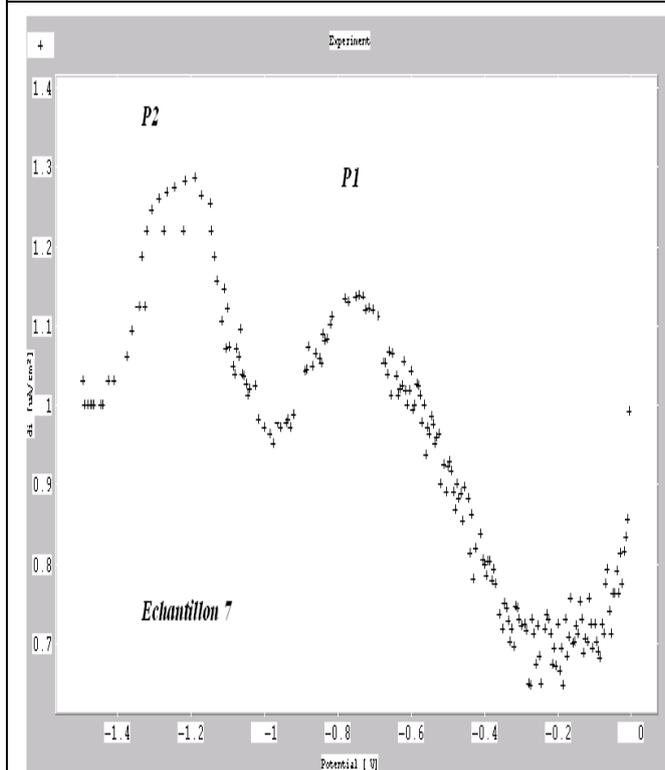
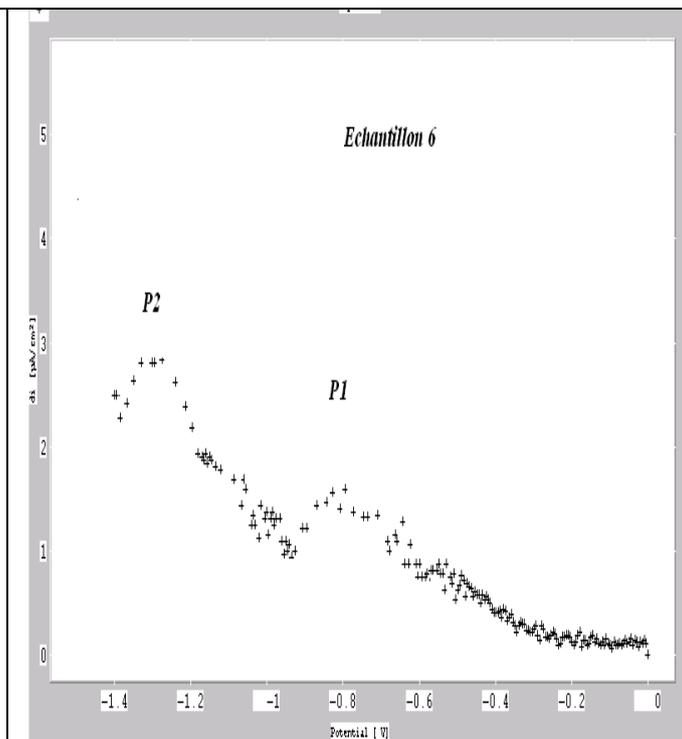
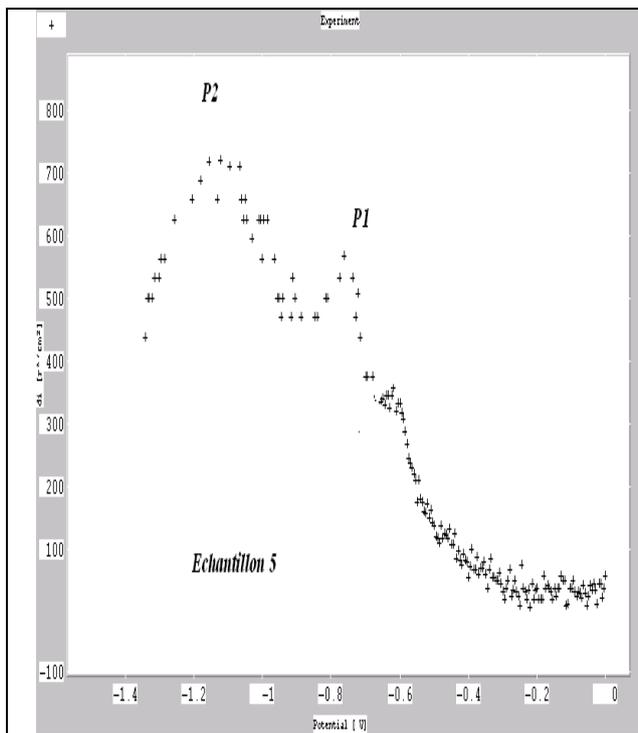
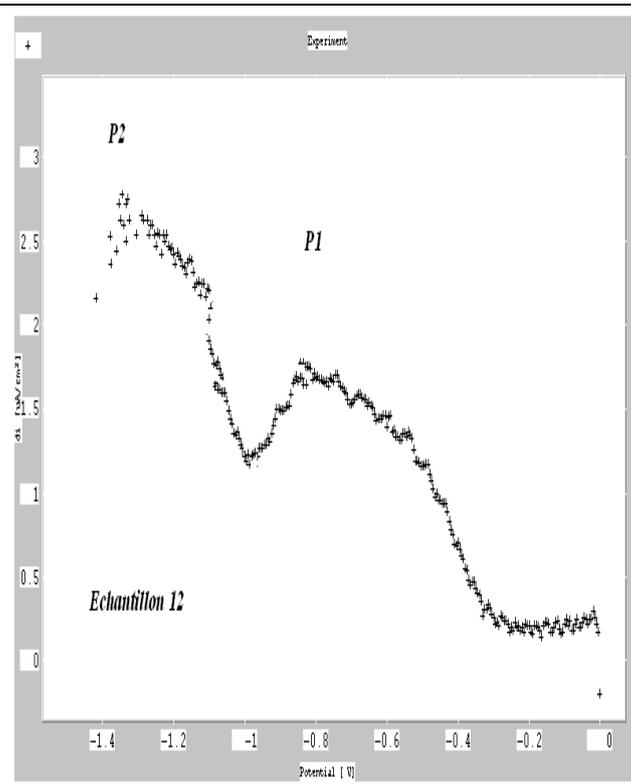
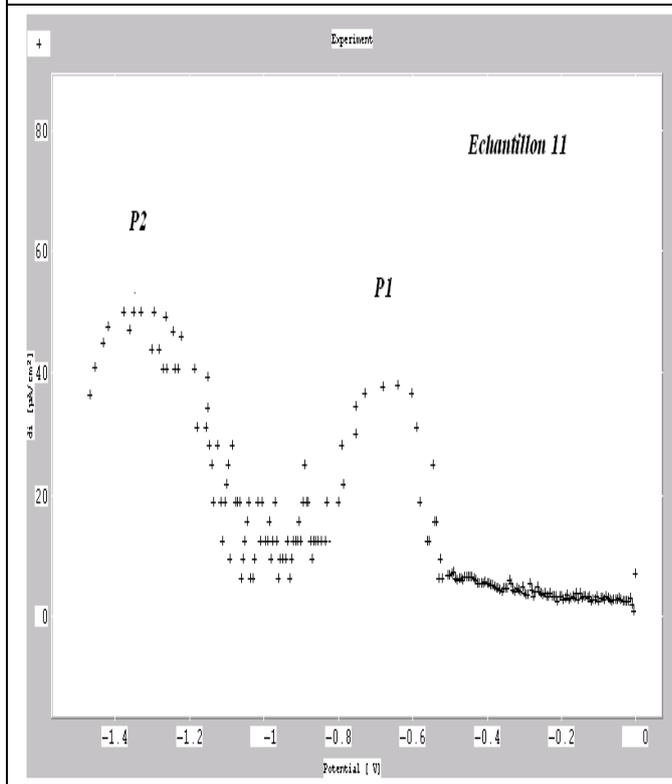
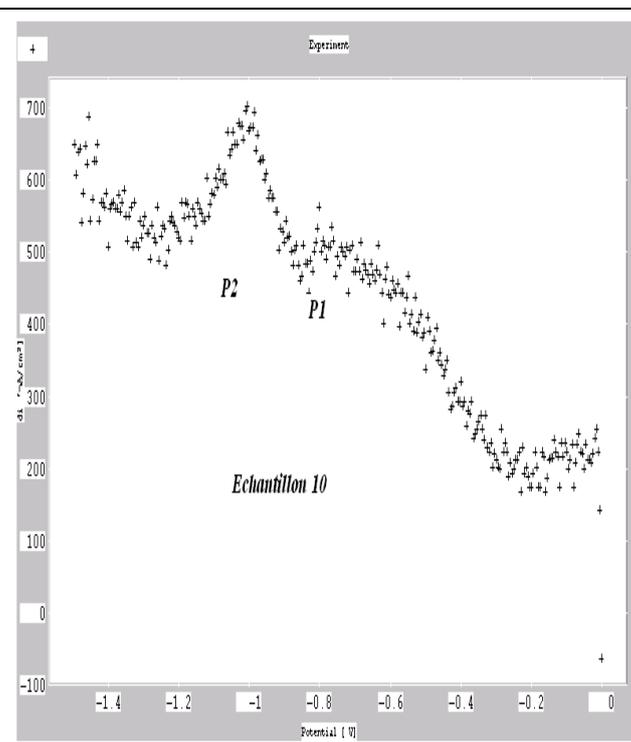
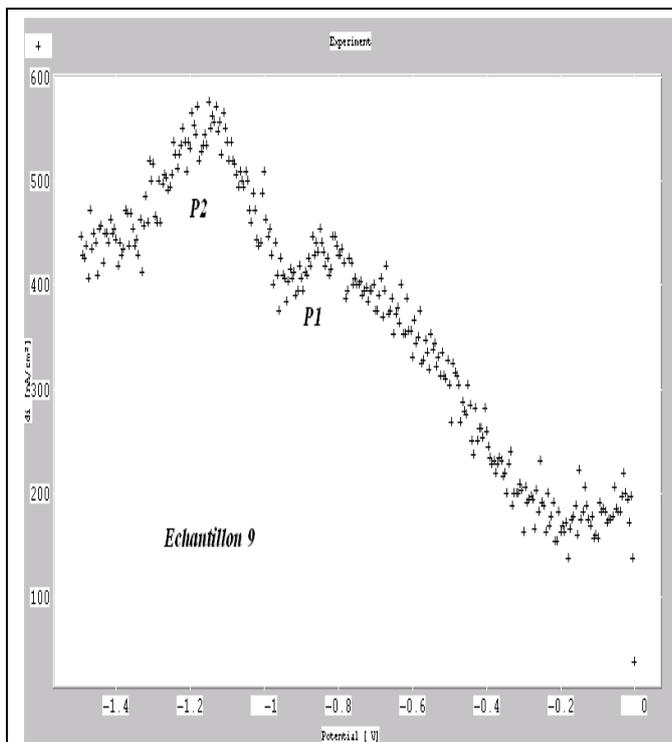
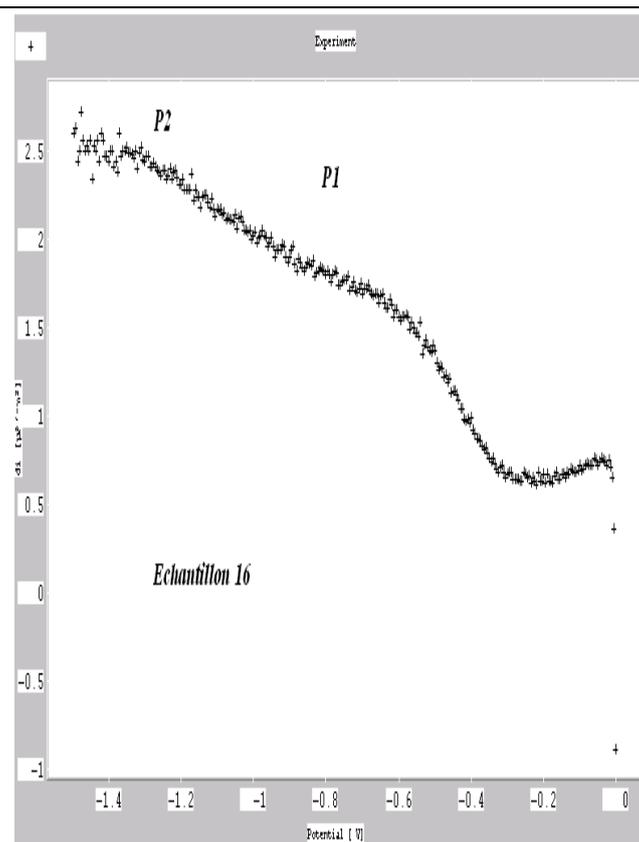
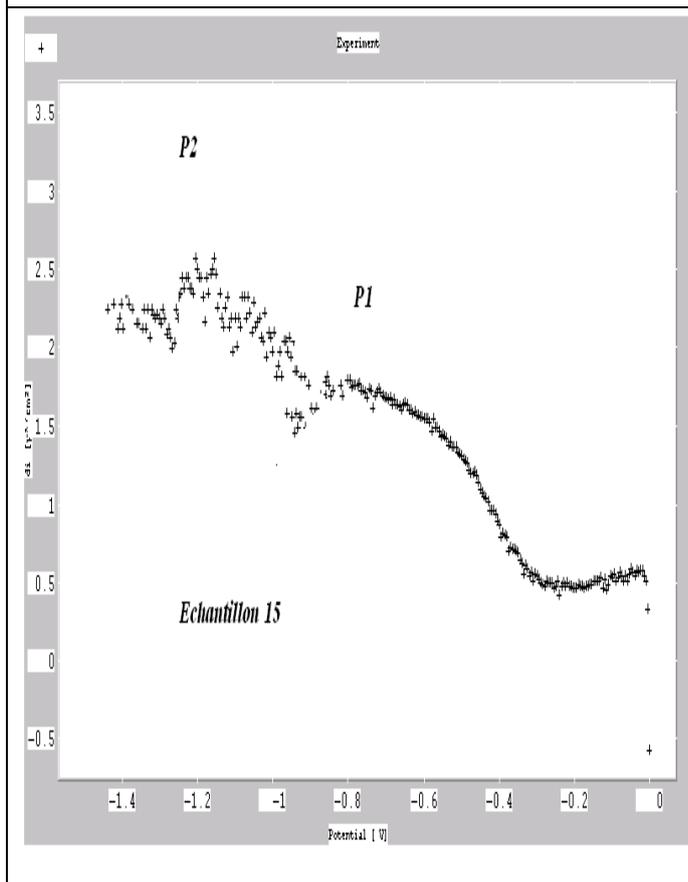
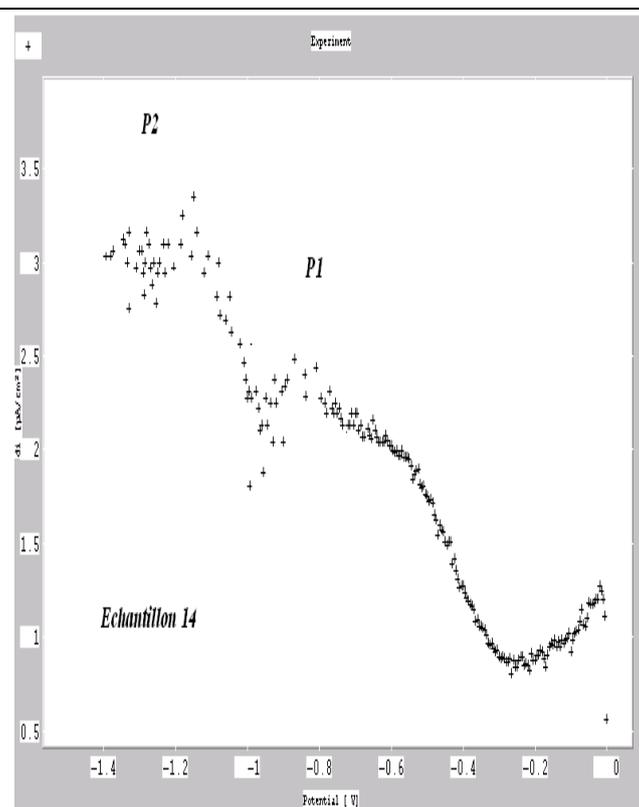
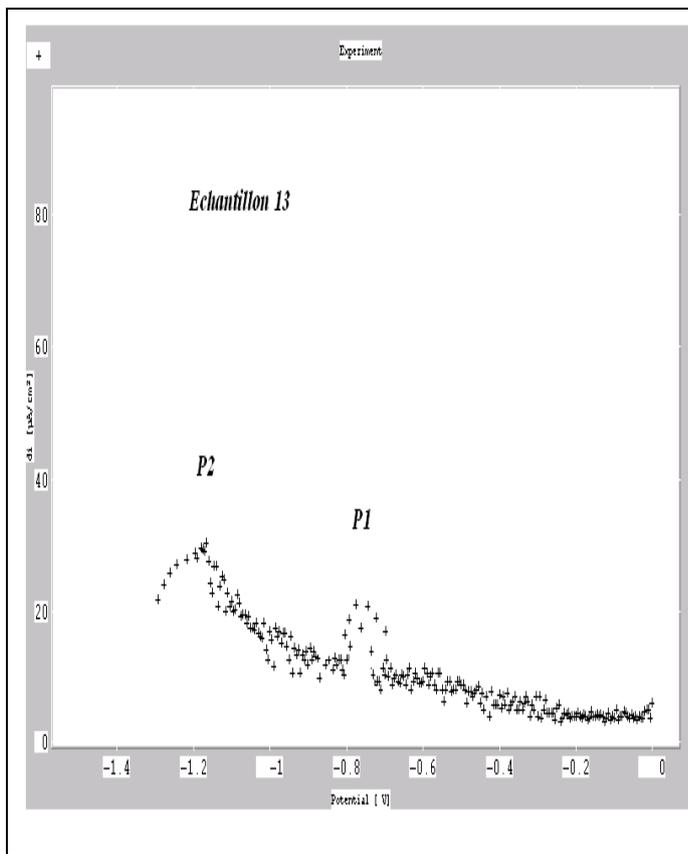


Figure 53. Evolution du pic de réduction de nitrate en fonction du temps de préconcentration









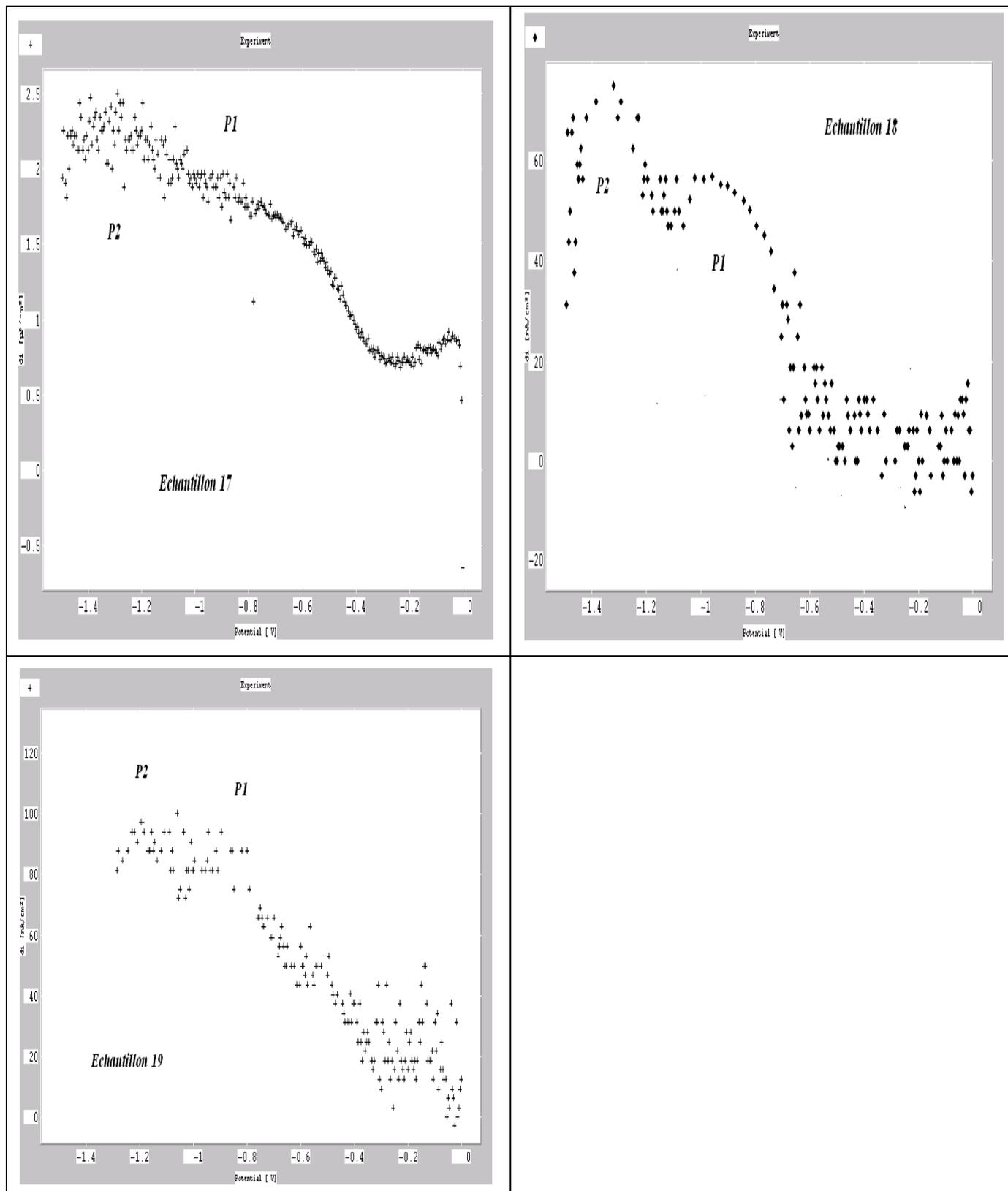
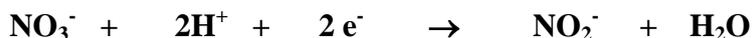


Figure 54. Squares waves enregistrés après imprégnation de l'électrode de travail dans différents échantillon du lait. Temps de préconcentration : 10 min, milieu électrolytique HClO_4 0.1M.

La figure 64 représente la courbe d'étalonnage relative au pic 1, qui correspond à la réduction du nitrate (NO_3^-) selon la réaction :



Cette courbe a été tracée en considérant un échantillon témoin, sur lequel nous avons ajouté progressivement des quantités variables de nitrates.

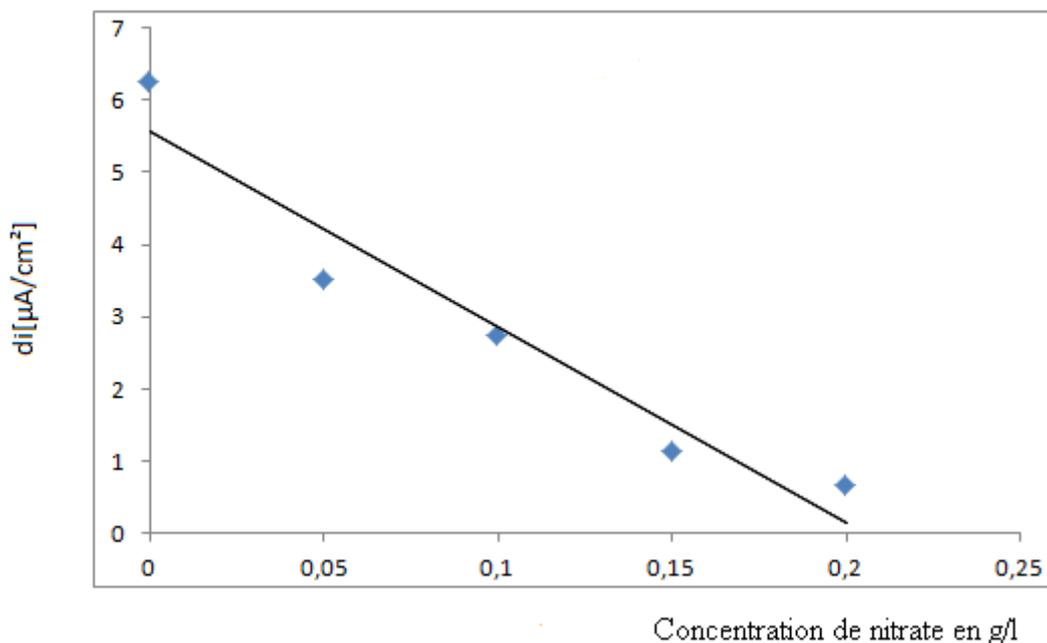


Figure 55. Courbe de titrage du nitrate

L'équation du titrage de la courbe de titrage est :

$$di[\mu\text{A}/\text{cm}^2] = -27.12 [\text{NO}_3^-] + 5.566$$

la concentration du nitrate est en g/litre de lait.

Le tableau 6 regroupe les résultats de l'analyse des échantillons prélevés dans différentes coopératives de la région.

Tableau 6. Résultats de l'analyse sur différents échantillons

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
$[\text{NO}_3^-]\text{g/l}$	ND	2.75516	3.78022	3.79498	3.77286	3.52212	3.27138	3.71386	3.78022	
Echantillon	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
$[\text{NO}_3^-]\text{g/l}$	3.72862	ND	2.86578	ND	2.40856	2.85104	2.8879	2.68878	4.07078	4.04056

Nous constatons que la teneur en nitrate varie d'un échantillon à l'autre, il faut préciser que la collecte du lait a lieu sur un large périmètre de la région. La région de Tadla Azilal est connue par la diversité de culture et l'utilisation des engrais d'un champ à l'autre, ajoutant à cette donnée la qualité de l'eau qui varie d'un puit à l'autre.

La figure 65 illustre l'évolution de la concentration en fonction des échantillons étudiés. La concentration de nitrate oscille sur un large intervalle.

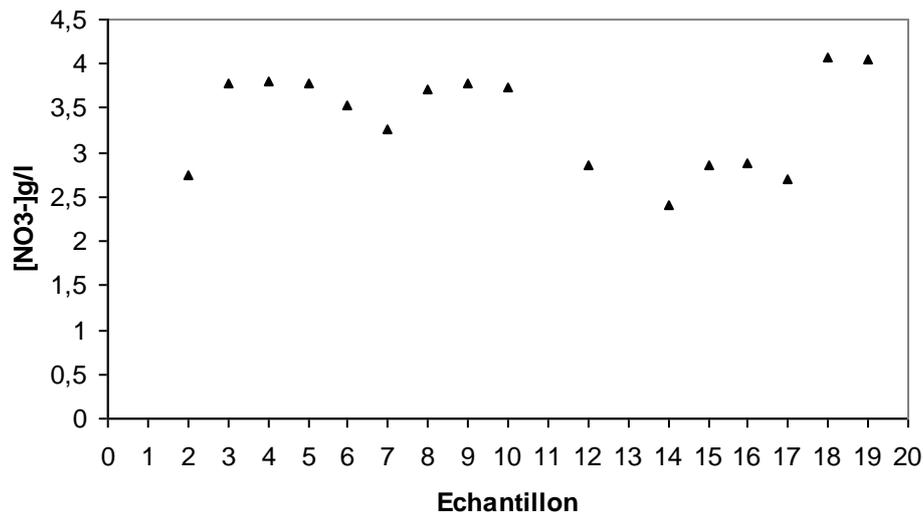


Figure 56. Evolution de la concentration de nitrate en fonction des échantillons étudiés

Si on considère les données de l'Organisation Mondiale de la Santé relatives à la consommation du lait par la population, le lait collecté dans la région Tadla Azilal (19 échantillons) apporte à l'organisme des quantités variables de nitrate, qui bien évidemment sera transformé par le liquide physiologique et la salive en nitrite et en complexes. Le tableau 7 rassemble les quantités de nitrate en fonction du poids corporel par échantillon.

Tableau 7. Quantité de nitrate absorbée par l'organisme par jour en fonction du poids corporel.

Ech.	2	3	4	5	6	7	8	9
[NO ₃] mg/Kg/jour	59	80	81.2	80.7	75.4	70	79	80.9
Ech.	10	11	12	13	14	15	16	17
[NO ₃] mg/Kg/jour	79.8	ND	61.3	ND	51.5	61	61.8	57.5
Ech.	18	19						
[NO ₃] mg/Kg/jour	87.1	86.5						

V.4. Electroanalyse de paraquat et diquat dans le lait

V.4.1. Courbe d'étalonnage enregistré pour la paraquat dans le lait

La figure 66 présente des courbes typiques de voltammétrie à ondes carrées enregistrées pour le capteur élaboré, après 10 min de temps de préconcentration, sur des solutions contenant des concentrations du paraquat de l'ordre de 10^{-7} M. les densités de pics de réduction augmentent linéairement avec la concentration du paraquat selon l'équation de dosage :

$$di = 0.8663 [PQ] - 0.0395$$

où di est exprimé en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $[PQ]$ en $\mu\text{l/l}$

et la courbe de titrage est donnée dans la figure 67.

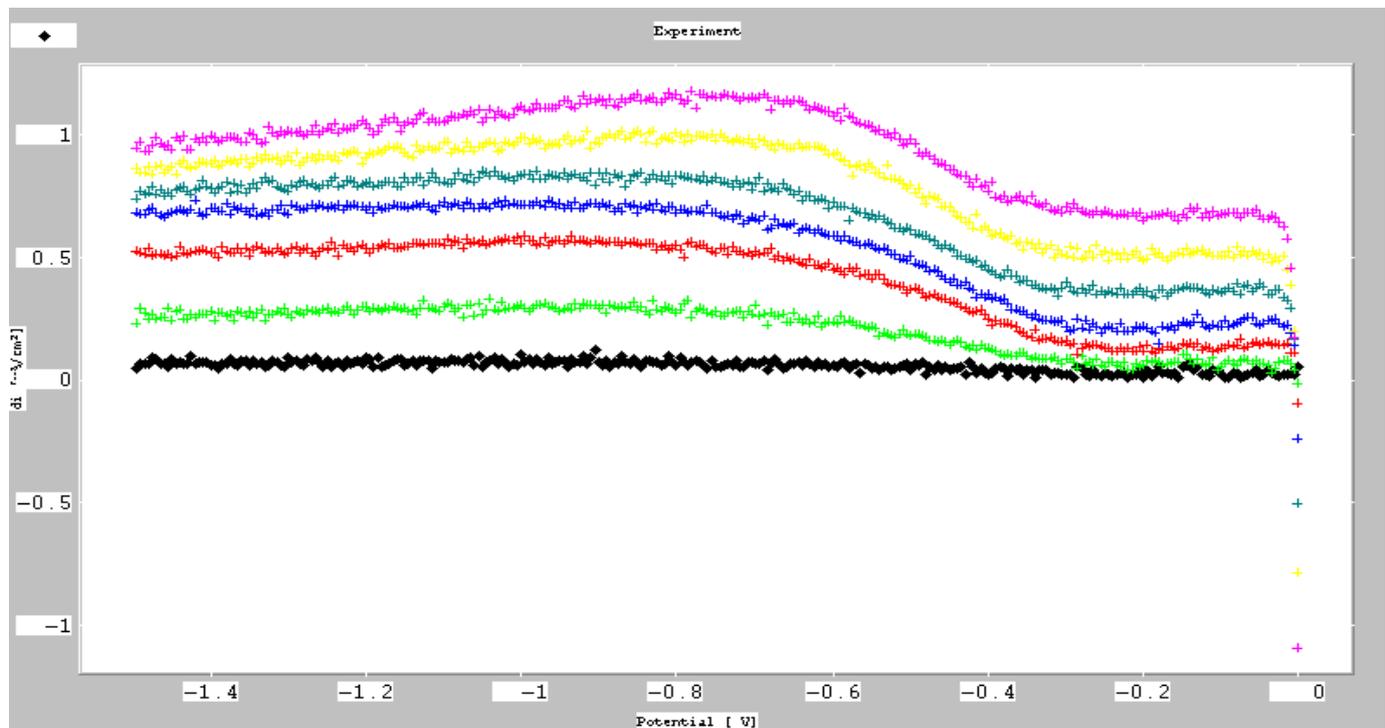


Figure 57. SQW enregistrés pour différentes concentrations du paraquat dans le lait

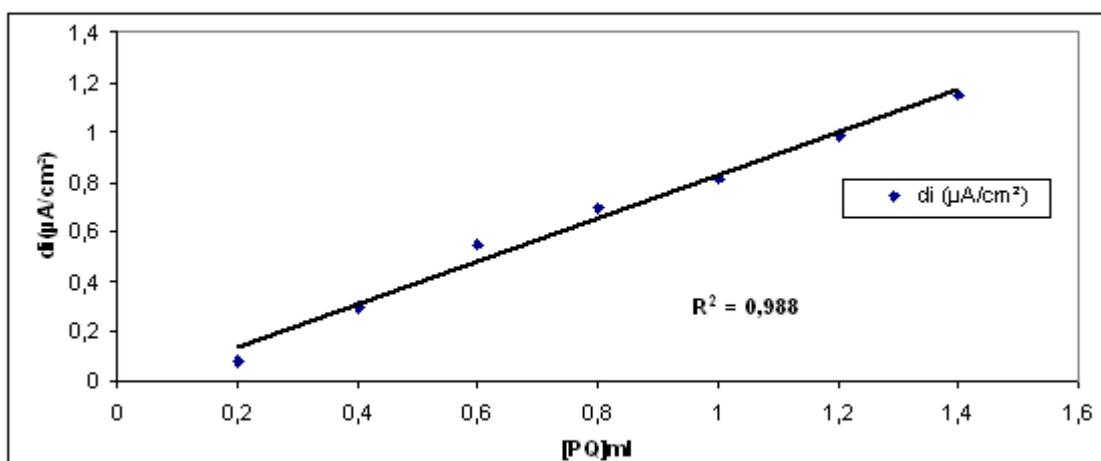


Figure 58. Courbe d'étalonnage du paraquat dans le lait

V.5. Analyse du paraquat dans le lait collecté dans la région.

Le paraquat est utilisé largement dans plusieurs pays pour lutter contre les mauvaises herbes aquatiques, ou comme dessicatif et défoliant de coton et de pomme de terre et encore comme matière d'aide à la récolte du soja. Cependant, ces moyens produisent un risque potentiel pour les êtres humains, animaux et à l'environnement parce qu'ils causent beaucoup de cas d'empoisonnement humain, en particulier au niveau des poumons, d'où la nécessité d'analyser et de détecter ces herbicides dans les résidus des produits alimentaires et en particulier dans le lait.

Au Maroc, le paraquat et le diquat représentent les herbicides les plus utilisés dans la culture de la pomme de terre et de pomme. Leurs usages sont encore autorisés dans ces cultures pour manque d'alternatif adéquat.

L'analyse portée sur 5 échantillons pris au hasard a donné les résultats suivants :

échantillon	1	2	3	4	5
di (μA/cm²)	0,6057	0,8531	0,6222	0,8731	0,8787
10 ⁻³ [PQ] μl/l	0,7447	1,03	0,7638	1,0534	1,0599

Les résultats obtenus montrent que les échantillons ne contiennent pas de paraquat sinon des traces.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons testé l'efficacité d'un capteur électrochimique élaboré au laboratoire, à analyser les nitrates et quelques herbicides contenus éventuellement dans le lait collecté dans la région Tadla Azilal.

Les résultats préliminaires ont montré que les échantillons de lait dosés contiennent effectivement des quantités de nitrate à différentes doses. La variation de la concentration de nitrate dépend principalement des régions de collecte.

Au contraire les analyses portées sur le paraquat et le diquat ont montré que les échantillons étudiés respectent largement les normes internationales.

References

- [1] APHA, 1976, Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA), Washington, 420-423.
- [2] Bishop C. A., Mahony N. A., Struger J., Ng P., Pettit K. E., 1999, Anuran development, density and diversity in relation to agricultural activity in the Holland River watershed,
- [3] Ontario, Canada (1990-1992). Environ. Monitor. Assess., 59, 21-43.
- [4] Cantor K. P., 1997, Drinking water and cancer. Cancer Cause Control 8, 292-308.
- [5] Comly H., 1945, Cyanosis in infants caused by nitrates in well water. J. Am. Med. Assoc. 129, 112-116.
- [6] Corré W. J., Breimer T., 1979, Nitrate and nitrite in vegetables. Centre for Agricultural Publishing Documentation (Literature Survey No. 39), Wageningen.
- [7] Duijvenbooden W., Matthijsen A. J. C. M., 1989, Integrated criteria document : Nitrate effects. Rapport n° 758473012, RIVM, Bilthoven.
- [8] Fan A. M., Willhite C. C., Book S. A., 1987, Evaluation of the nitrate drinking water standard with reference to infant methemoglobinemia and potential reproductive toxicity. Regul.Toxicol. Pharmacol., 7, 135-148.
- [9] Fan A. M., Steinberg V. E., 1996, Health Implications of Nitrate and Nitrite in Drinking Water : An Update on Methemoglobinemia Occurrence and Reproductive and Developmental Toxicity. Regul. Toxicol. Pharmacol., 23, 35-43.
- [10] Green L. C., Ruiz de Luzuriaga K., Wagner D. A., Rand W., Istfan N., Young V. R., Tannenbaum S. R., 1981, Nitrate biosynthesis in man. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 78, 7764-7768.
- [11] Gulis G., Czompolyova M., Cerhanw J. R., 2001, An Ecologic Study of Nitrate in Municipal Drinking Water and Cancer: Incidence in Trnava District, Slovakia. Environ. Res. Section A, 88, 182-187.
- [12] Hill M. J., 1991, Nitrates and nitrites in food and water. Ellis Horwood, London, 196 pp.
- [13] Janssen L. H. J. M., Visser H., Roemer F. G., 1989, Analysis of large scale sulphate, nitrate, chloride and ammonium concentrations in the Netherlands using an aerosol measuring network. Atmos. Environ., 23, 2783-2796.
- [14] G.E. Dima, G.L. Beltramo, M.T.M. Koper, Electrochimica Acta, 50(2005)4318-4326.
- [15] Leaf C. D., Wishnok J. S., Tannenbaum S. R., 1989, L-Arginine is a precursor to nitrate biosynthesis in humans. Biochem. Biophys. Res. Comm. 163, 1032-1037.
- [16] Lespine A., Périquet A., 2001, Nitrate, alimentation et santé. Institut technique des céréales et des fourrages (ITCF), Paris, 24 pp.

- [17] Levallois P., Phaneuf D., 1994, La contamination de l'eau potable par les nitrates: analyse des risques à la santé. Rev. Can. santé publique, 85, 192-196.
- [18] L'hirondel J., L'hirondel J. L., 2002, Nitrate and Man: Toxic, Harmless or Beneficial? CABI Publishing, New York, 168 pp.
- [19] Magee P. N., Barnes J. M., 1956, The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. Brit. J. Cancer, 10, 114-120.
- [20] Magee P. N., Barnes J. M., 1967, Carcinogenic nitroso compounds, Adv. Cancer Res., 10, 163-169.
- [21] Marletta M. A., 1988, Mammalian synthesis of nitrite, nitrate, nitric oxide, and N-nitrosating agents. Chem. Res. Toxicol. 1, 250-257.
- [22] Mason C. F., 1996, Biology of freshwater pollution. Longman, Harlow, 3ème édition, 356 pp.
- [23] H. Massai, B.B. Loura, M.J. Ketcha, A. Chtaini, Portugaliae Electrochimica Acta 2009, 27(6), 691-698
- [24] H. Massai, B.B. Laura, M.J. Ketcha, A. Chtaini, Bulletin of the Catalysis Society of India, 2 (2009) 64-68
- [25] Messinga T. T., Speijers G. J. A., Meulenbelt J., 2003, Health implications of exposure to environmental nitrogenous compounds. Toxicol. Rev., 22, 41-51.
- [26] Meybeck M., 1982, Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers. Amer. J. Sci., 282, 401-450.
- [27] Meybeck M., 1989, The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. Palaeogeogr. Palaeoclimatol., 75, 283-309.
- [28] Mitchell H., Schonle H., Grindley H., 1916, The origins of nitrate in urine. J. Biol. Chem., 24, 461-490.
- [29] Oldham R. S., Latham D. M., Hilton-Brown D., Towns M., Cooke A. S., Burn A., 1997, The effect of ammonium nitrate fertiliser on frog (*Rana temporaria*) survival. Ag. cosyst. Environ., 61, 69-74.
- [30] Öztekin N., Said Nutku M., Bedia Erim F., 2002, Simultaneous determination of nitrite and nitrate in meat products and vegetables by capillary electrophoresis. Food Chem., 76, 103-106.
- [31] Peterson A., Stoltze S., 1999, Nitrate and nitrite in vegetables on the Danish market: content and intake. Food Add. Contam. 16, 291-299.
- [32] Ramade F., 1998, Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ediscience International, Paris, 786 pp.

- [33] Ramade F., 2005, *Eléments d'écologie : Ecologie appliquée*. 6^{ème} édition, Dunod, Paris, 864
- [34] Reece P., Hird H., 2000, Modification of the ion exchange HPLC procedure for the detection of nitrate and nitrite in dairy products. *Food Addit. Contam.*, 17, 219-222.
- [35] Robert J. Magee, Salah A. E. F. Shahine and Cecil L. Wilson, *Chemistry and Materials Science*, 52(2005)1019-1022.
- [36] Rodier J., Bazin C., Broutin J. C., Chambon P., Champsaur H., Rodi L., 1996, *L'analyse de l'eau*. 8^{ème} édition, Dunod, Paris, 1383 pp.
- [37] Ross N. D., Hotchkiss J. H., 1985, determination of nitrate in dried foods by gas chromatography-thermal energy analyser. *J. Assc. Off. Anal. Chem.*, 68, 41-43.
- [38] Rouse J. D., Bishop C. A., Struger J., 1999, Nitrogen pollution: An assessment of its threat to amphibian survival. *Environ. Health Perspect.*, 107, 799-803.
- [39] RREDA., 1989, *Répertoire sur la réglementation européenne des denrées alimentaires (RREDA)*. APRIA Diffusion, Tome 1, Paris.
- [40] Schmidt H. H. H. W., Warner T. D., Nakane M., Forstermann U., Murad F., 1992, Regulation and subcellular location of nitrogen oxide synthase in RAW264.7 macrophage. *Mol.Pharmacol.*, 41, 615-624.
- [41] Slack P. T., 1987, *Analytical methods manual*. 2nd edition, British Food Manufacturing Industries Research Association, Leatherhead.
- [42] Super M., Heese H., MacKenzie D., Dempster W., DuPlessis J., Ferreira J., 1981, An epidemiological study of well water nitrates in a group of South West African/Namibian infants. *Water Res.* 15, 1265-1270.
- [43] Testud F., 2004, Engrais minéraux. *Toxicol. Pathol.* 1, 21-28.
- [44] Wagner D. A., Schultz D. S., Deen W. M., Young V. R., Tannenbaum S. R., 1983, Metabolic fate of an oral dose of [¹⁵N]-labelled nitrate in humans : effect of diet supplementation with ascorbic acid. *Cancer Res.*, 43, 1921-1925.
- [45] Walker R., 1990, Nitrates, nitrites and N-Nitrosocompounds: A review of the occurrence in food and diet and the toxicological implications. *Food Add. Cont.*, 7, 717-768.
- [46] WHO, 1995, *Concern for Europe's Tomorrow, Health and the environment in the WHO European region*. World Health Organization (WHO), Rapport WHO European Centre for Environment and Health, Stuttgart, 537 pp.
- [47] WHO, 2003, *Nitrate and nitrite in Drinking-water (Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality)*. World Health Organization (WHO), Rapport WHO/SDE/WSH/04.03/56, 16 pp.
- [48] Yocom J. E., 1982, Indoor/outdoor air quality relationships: a critical review. *J. Air Pollut.Control Assoc.*, 32, 500-606.
- [49] W. Yi, S. Yashinoui, K. Yuichi, *Applied Catalysis*, 361 (2009) 123-129.

CONCLUSION GENERALE

L'intérêt porté à l'environnement est en constante augmentation et la demande de la société pour des recherches concernant les problèmes de pollution, de la détection jusqu'à l'élimination, croit progressivement. En effet les produits chimiques utilisés par l'homme pour améliorer sa qualité de vie sont souvent source de pollution. Il est donc essentiel de connaître leur évolution lorsqu'ils subissent les contraintes du milieu et également de mettre au point des méthodes de détection efficace et compétitives d'un point de vue économique.

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

A l'examen de ces données, nous avons réalisé et étudié dans ce travail de thèse, de nouvelles électrodes modifiées à base des phosphates naturels et d'argile pour le contrôle de la qualité de l'eau et de quelques produits agroalimentaires. La simplicité et la reproductibilité de la réalisation des électrodes modifiées sont également des points importants. Il est donc possible de réaliser très simplement un matériel d'électrode stable, présentant de bonnes propriétés de détection des traces des polluants organiques et/ou inorganiques en milieux aqueux.

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude de la réduction des nitrates par des électrodes préparées par électrodéposition d'un modificateur (NP ou argile) sur des plaques de cuivre ou par des électrodes formées par des pâtes d'argile ou de phosphate naturel. Le premier type d'électrode a prouvé une grande efficacité pour la détection d'une part des nitrates en milieu aqueux et d'autre part, leurs transformations à des produits moins nocifs.

Les électrodes de cuivre modifiées par le NP ont donnés des résultats comparables à l'électrode conventionnelle de cuivre, nous avons monté que la réduction des nitrates se fait en deux étapes, tout d'abord les ions NO_3^- se réduisent en NO_2^- avec une vitesse très importante, cette étape a été suivie par conductimétrie et voltamétrie, la seconde étape qui a lieu à des potentiels plus cathodique et moins rapide permet la transformation des ions nitrites en monoxyde d'azote, la formation de ce dernier a été confirmée par les méthodes conductimétriques. La courbe de calibration a été tracée à partir des mesures de la voltamétrie à onde carrée après avoir déterminé les conditions optimales, en particulier, le choix du solvant, le temps de préconcentration et le pH.

Ces électrodes ont été aussi testées pour la détection de quelques herbicides tels que la paraquat et le diquat, les résultats étaient prometteurs et ont abouti au traçage des droites de calibration à partir des voltamogrammes à onde carrée.

Une autre génération d'électrodes a été élaborée, il s'agit des électrodes préparées à partir des pâtes d'argile et de phosphate naturel. Pour évaluer le pouvoir de détection de ces électrodes nous avons choisi, comme analytes, le paraquat, le diquat les nitrates et quelques métaux lourds tels que, le plomb et le cadmium. Les conditions expérimentales optimisées ont été décrites par la variation de temps de préconcentration, la nature et le pH de la solution de préconcentration. L'intensité du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé augmente avec la durée d'accumulation jusqu'à atteindre une limite à partir de laquelle le profil du pic change. Il devient plus large et l'intensité de son maximum diminue ou reste constante.

La méthode proposée pour la détection de différents polluants est caractérisée par la simplicité d'invention. Les modificateurs ne sont pas solubles dans l'eau, non toxique, et non polluante.

La méthodologie proposée a été appliquée pour la détermination de différents polluants dans le lait.

Listes de Publications Scientifiques :

- 1- « Adsorption Catalytique du dihydrogène sulfuré et du dioxyde de soufre par les oxydes d'aluminium » Benguella Benoit Loura, Mbadcam Joseph Ketcha, **Harouna Massai**, Tofik Gazonov Alhazov, Olga Fioletova, Nièla Serguïèvna Amirgouliane, Mikael Vassilie Vitch Kluev. *Comptes Rendus-Chimie* 8 (2005) 1694-1700, *Académie des Sciences, Paris, (CRAS) (ELSEVIER)*.
- 2- « Etude Comparative de l'adsorption de l'acide 5-sulfosalicylique et des ions ortho-phosphates en solution aqueuse par des charbons actifs » Joseph Ketcha. Mbadcam, Benguella Benoit Loura, **Harouna Massai**, Patrick H. Tchoua.N, *Déchets, Sciences & Techniques, Revue Francophone d'écologie industrielle, France, 40(4) (2005) 21*.
- 3- « Interaction catalytique du dihydrogène sulfuré avec le dioxyde de soufre » B.B. Loura.¹, M.J Ketcha.², **M. Harouna.**², T.G. Alhazov.³, O.Fioletova.³, N.S.Amirgouliane.³ *Revue de l'académie des Sciences Du Cameroun, Vol.6, N° 2 pp 79-136 (2006)*.
- 4- « Electrocatalytical activity of modified copper electrode for the nitrate reduction », **Harouna Massai**^{a,b}, Benguella Benoit^c, Mbadcam Joseph Ketcha^b and Abdelilah Chtaini^a. *Bulletin of the catalysis society of india, 2(2009)64-68*.
- 5- « Electrochemical detection of paraquat at clay modified copper electrode », **Harouna Massai**^{a,b}, Benguella Benoit^c, Mbadcam Joseph Ketcha^b and Abdelilah Chtaini^a *Analytical Chemistry, An Indian Journal, (2009)*.
- 6- «Contribution to the thermal and catalytic oxidation of hydrogen sulphide», *Inorganic Chemistry: An Indian Journal (sous presse)*. Loura B.B., Ketcha M. J., **Harouna M.**, Atchana J., Alhazov T. G., Fioletova O., Amirgouliane N.S.
- 7- « Catalytic oxidation of propylene into acetone using a Ti-Mo oxide base catalyst » B.B. Loura, M. J. Ketcha., **M. Harouna**, O. Fioletova, N.S. Amirgouliane., *Organic Chemistry: An Indian Journal (sous presse)*.
- 8- «Catalytic reduction of nitrogen monoxide with CuZSM-5 catalyst» Loura B.B., Ketcha M.J., **Harouna M.**, Alhazov T.G., Gazan-Zadé T.G. *Analytical Chemistry: An Indian Journal (sous presse)*.
- 9- « Immobilization of Organic compounds on an Modified Electrode » Ngono Thérèse Rosie, Tarik Chelfi, Brahim Hach, **Harouna Massai**, Benguella Benoit Loura, Nour-eddine Benchat and Abdelilah Chtaini.: *The Electrochemical Sensor Route, Bulletin of the Catalysis Society of India 9 (2010) 68-73*.

10-« *Study of Electrocatalytical Reduction of Nitrate on Copper Electrode*»
H. Massai, B.B. Loura, M.J. Ketcha, A. Chtaini, . *Portugaliae*
Electrochimica acta 2009,27(6),691-698

11-« *Phosphate Modified Copper Electrodes for Methanol Fuel Cell*»
Sanae Dehbi, Harouna Massai and Abdelilah Chtaini*

Liste des communications:

- 1- « *Electrochemical detection of paraquat at clay modified copper electrode* » 4^{eme}
Rencontre Nationale sur l'analyse et la chimiométrie à Beni-Mellal(Maroc) du 12 au
13 Mars 2010
- 2- « *Electrocatalytic reduction of Nitrate on Natural Phosphate modified copper
electrode*» COVAPHOS III, 18-20 2009, Marrakech (Maroc).