

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

INORGANIQUE

CENTRE DE RECHERCHE ET

FORMATION

DOCTORALE EN SCIENCES,

TECHNOLOGIE

ET GEOSCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE

ET ANALYTIQUE APPLIQUEE



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC

CHEMISTRY

POSTGRADUATE SCHOOL OF

SCIENCE,

TECHNOLOGY, AND

GEOSCIENCE

APPLIED PHYSICAL AND

ANALYTICAL CHEMISTRY

LABORATORY

**ELECTROANALYSE DE LA CARBENDAZIME ET DU
GLYPHOSATE SUR DES ELECTRODES MODIFIEES
PAR DES SMECTITES ORGANOPHILES**

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat/Ph.D

Par : **YANKE MBOKANA Jenna Geralde**

Master en Chimie Inorganique

Sous la direction de

NGAMENI Emmanuel

Professeur

Université de Yaoundé I

Année Académique : 2020



DEDICACE

A mes parents, Wandji Yvonne et Yanke Jean Pierre.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce document a été réalisé au sein de l'équipe de recherche de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé. Il n'aurait pu être achevé sans le soutien d'un certain nombre de personnes que je tiens à remercier.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Emmanuel Ngameni, Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Dschang et responsable de l'équipe de recherche de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé I qui a accepté de me recevoir au sein de son équipe de recherche et de superviser ce travail depuis sa conception jusqu'à sa réalisation.

J'adresse mes sincères remerciements au Docteur Kenne Dedzo Gustave pour sa participation à toutes les étapes de ce travail, son soutien, ses conseils, ses encouragements et ses critiques constructives.

Je remercie également le Professeur Charles Péguy Nanseu-Njiki pour son soutien, ses encouragements et ses conseils.

Je remercie les enseignants et aînés du laboratoire, en particulier les Profs Nassi A. et Kemmegne J., ainsi que les Drs Pengou S., Njine C, Seumo P., Ngassa G., Tchieda V., Nguelo B. pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je remercie mes camarades de laboratoire, particulièrement Ndoukeu B., Ngoune B., Fosso I., Kungo S., Kameni A., Fozing A., Mouaffo E., Ngana B., Tchoffo R., Pouangam G., Sieugaing M., Matangouo B. pour l'ambiance fraternelle.

Je remercie les membres du jury qui me font l'honneur d'examiner ce travail.

Je tiens enfin à remercier les membres de ma famille, oncles tantes, cousins, cousines, neveux et nièces pour leurs encouragements.

SOMMAIRE

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE	iii
LISTE DES ABREVIATIONS	v
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES FIGURES	vii
RESUME	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : REVUE DE LA littérature SUR LES PESTICIDES, LES CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES ET LES ARGILES	5
I.1-PESTICIDES ET POLLUTION ENVIRONNEMENTALE	5
I.1.1-Généralités sur les pesticides	5
I.1.2- La carbendazime	11
I.1.3- Le glyphosate	15
I.2-CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES APPLIQUES A L'ANALYSE DES PESTICIDES	19
I.2.1- Types de capteurs électrochimiques	19
I.2.2- Modification de la surface des capteurs ampérométriques.....	23
I.3-GENERALITES SUR LES MINERAUX ARGILEUX	24
I.3.1- Définition, classification et applications	24
I.3.2- Cas des smectites : propriétés, applications et modifications.....	30
Chapitre II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES	35
II.1- Réactifs chimiques	35
II.2- Minéraux argileux : préparation et modification	36
II.2.1- Collecte de la fraction fine	36
II.2.2- Préparation de l'argile sodique.....	37
II.2.3- Traitement acide du minéral argileux sodique	38
II.2.4- Modification des argiles par greffage de l'octyltriéthoxysilane (OTES).....	38
II.3- Techniques de caractérisation des matériaux	39
II.3.1- Diffractométrie des rayons X (DRX)	39
II.3.2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	40
II.3.3- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	41
II.3.4- Détermination de la surface spécifique par adsorption-désorption de l'azote.....	41
II.3.5- Résonance magnétique nucléaire ¹³ C en phase solide	42

II.4- Procédures de caractérisation et d'analyses électrochimiques	43
II.4.1- Elaboration des capteurs voltampérométriques	43
II.4.2- Techniques électrochimiques utilisées	45
II.5- Analyse du glyphosate présent dans les sols.....	48
II.5.1- Prélèvement et échantillonnage du sol	48
II.5.2- Etude de l'adsorption du glyphosate commercial	48
II.6- Analyse du glyphosate présent dans les formulations commerciales.....	49
Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION	50
III.1-Caractérisation des matériaux synthétisés	50
III.1.1-Caractérisations physico-chimiques des matériaux	50
III.1.2-Caractérisations électrochimiques des matériaux sur électrode de carbone vitreux	63
III.2-Détection de la carbendazime.....	70
III.2.1-Etude du comportement électrochimique de la carbendazime par voltammétrie cyclique	70
III.2.2-Electroanalyse quantitative de CBZ par voltammétrie différentielle impulsionnelle et optimisation des paramètres de détection	80
III.2.3-Détection de la carbendazime en présence d'interférents et en milieu réel	90
III.3- Détection du glyphosate	93
III.3.1-Etude du comportement électrochimique du glyphosate.....	93
III.3.2-Optimisation des paramètres de détection du glyphosate et droite de calibration	96
III.3.3-Détection du glyphosate en milieu réel.....	101
CONCLUSION GENERALE.....	106
REFERENCES	108
PUBLICATIONS.....	126

LISTE DES ABREVIATIONS

CV nu :	électrode de carbone vitreux nue.
CV/H-Sa :	électrode de carbone vitreux modifiée par la smectite traitée à l'acide.
CV/H-Sa-OTES/EG :	électrode de carbone vitreux modifiée par la smectite traitée à l'acide puis modifiée par l'octyltriéthoxysilane dans l'éthylène glycol.
CV/H-Sa-OTES/Tol :	électrode de carbone vitreux modifiée par la smectite traitée à l'acide puis modifiée par l'octyltriéthoxysilane dans le toluène.
CV/Na-Sa :	électrode de carbone vitreux modifiée par la smectite sodique.
CV/Na-Sa-OTES/EG :	électrode de carbone vitreux modifiée par la smectite sodique modifiée par l'octyltriéthoxysilane dans l'éthylène glycol.
CV/Na-Sa-OTES/Tol :	électrode de carbone vitreux modifiée par la smectite sodique modifiée par l'octyltriéthoxysilane dans le toluène.
EPC simple :	électrode à pâte de carbone simple.
EPC/H-Sa :	électrode à pâte de carbone modifiée par la smectite traitée à l'acide.
EPC/H-Sa-OTES/EG :	électrode à pâte de carbone modifiée par la smectite traitée à l'acide puis modifiée par l'octyltriéthoxysilane dans l'éthylène glycol.
EPC/H-Sa-OTES/Tol :	électrode à pâte de carbone modifiée par la smectite traitée à l'acide puis modifiée par l'octyltriéthoxysilane dans le toluène.
EPC/Na-Sa :	électrode à pâte de carbone modifiée par la smectite sodique.
EPC/Na-Sa-OTES/EG :	électrode à pâte de carbone modifiée par la smectite sodique modifiée par l'octyltriéthoxysilane dans l'éthylène glycol.
EPC/Na-Sa-OTES/Tol :	électrode à pâte de carbone modifiée par la smectite sodique modifiée par l'octyltriéthoxysilane dans le toluène.
H-Sa :	smectite traitée à l'acide.
H-Sa-OTES/EG :	smectite traitée à l'acide puis modifiée par l'octyltriéthoxysilane dans l'éthylène glycol.
H-Sa-OTES/Tol :	smectite traitée à l'acide puis modifiée par l'octyltriéthoxysilane dans le toluène.
Na-Sa :	smectite sodique.
Na-Sa-OTES/EG :	smectite sodique modifiée par l'octyltriéthoxysilane dans l'éthylène glycol.
Na-Sa-OTES/Tol :	smectite sodique modifiée par l'octyltriéthoxysilane dans le toluène.
OTES :	octyltriéthoxysilane

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I :	Propriétés physico-chimiques de la carbendazime	12
Tableau II :	Propriétés physico-chimiques du glyphosate	15
Tableau IV :	Classification des minéraux argileux phyllosilicatés [104]	29
Tableau V :	Formules chimiques, puretés et origines des réactifs utilisés	35
Tableau VI :	Compositions minéralogiques, chimiques et propriétés physico-chimiques de l'argile naturelle Sagba [3]	36
Tableau VII :	Attribution des principales bandes IRTF présentes sur les spectres des matériaux avant et après greffage [97, 133]	55
Tableau VIII :	Distance basale, surface spécifique BET, surface des pores, volume des pores et pourcentages de OTES au sein des matériaux	61
Tableau IX :	Equations de droites et coefficients de détermination caractéristiques des tracés obtenus avec les différentes électrodes. $i(\mu\text{A})$ est le courant mesuré et $C(\mu\text{M})$ la concentration de carbendazime	78
Tableau X :	Tableau comparatif des performances de différents capteurs pour la détection de CBZ. EPC – Electrode à pâte de carbone, CV – Electrode de carbone vitreux, EEI – Electrode à écran imprimée	89
Tableau XI :	Caractéristiques de l'eau de rivière utilisée	91
Tableau XII :	Potentiels et intensités de pics d'oxydation des premiers voltammogrammes enregistrés sur EPC modifiés et non modifié	96
Tableau XIII :	Tableau comparatif des performances de différents capteurs pour la détection de GLY. EPC – Electrode à pâte de carbone, Au –Or, CV – Electrode de carbone vitreux	101
Tableau XIV :	Pourcentages de glyphosate obtenus grâce aux informations portées sur les emballages des formulations commerciales et pourcentages déterminés avec la méthode des ajouts dosés	105

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	Structures chimiques de quelques pesticides. Les pesticides dont les noms ont la même couleur (exception faite du noir) appartiennent à la même famille chimique : Triazine (violet), carbamate (bleu) et organophosphorés (orange)	8
Figure 2 :	Schéma synthétique des mécanismes influençant la dynamique des pesticides dans l'environnement [11]	10
Figure 3 :	Structure chimique de la carbendazime	11
Figure 4 :	Structures chimiques du glyphosate et de ses formes ionisées	15
Figure 5 :	Procédé diéthanolamine(DEA) de synthèse du glyphosate [69]	16
Figure 6 :	Mécanismes de dégradation du glyphosate dans le sol et structures chimiques des produits de dégradation [23]	18
Figure 7 :	Dispositif de mesure potentiométrique à l'aide d'une électrode indicatrice à membrane	20
Figure 8 :	Dispositif de mesure de la conductivité électrique d'une solution	21
Figure 9 :	Dispositif expérimental ampérométrique d'une cellule à trois électrodes. CE (contre électrode), ET (électrode de travail) et ER (électrode de référence)	22
Figure 10 :	Structures chimiques et organisation des couches octaédriques et tétraédriques au sein des minéraux argileux [3, 96, 97]	25
Figure 11 :	Représentation tridimensionnelle de la structure générale des minéraux argileux 1:1 et 2:1 [10]	26
Figure 12 :	Structures de la palygoskite et de la sépiolite [103]	28
Figure 13 :	Exemple de représentations structurales des minéraux argileux interstratifiés ordonnés et désordonnés [95]	28
Figure 14 :	Mécanisme d'intercalation d'une espèce chimique au sein d'une smectite [5]	32
Figure 15 :	Schéma du processus de traitement acide d'une smectite [112]	33
Figure 16 :	Dispositif expérimental pour analyses électrochimique [3]	43
Figure 17 :	Voltammogramme obtenu dans le cas d'un système réversible idéal. E_{Pa} (potentiel du pic anodique), E_{Pc} (potentiel du pic cathodique), i_{Pa} (courant de picanodique) et i_{Pc} (courant de pic cathodique)	45
Figure 18 :	Programmation en potentiel utilisée en voltammétrie à ondes carrées (a) et exemple de voltammogramme obtenu (b). P.I. : potentiel initial, P.F. : potentiel final, L.P. : largeur de l'impulsion, H.P. : hauteur de l'impulsion, P.T. : intervalle	46

de temps [128]

Figure 19 :	Programmation en potentiel utilisées en voltammétrie à ondes carrées. P.I. : potentiel initial, P.F. : potentiel final, L.P. : largeur de l'impulsion, H.P. : hauteur de l'impulsion, P.T. : intervalle de temps [3]	47
Figure 20 :	Diffractogrammes de l'argile naturelle sodique (Na-Sa) et traitée au HCl 0,5 M (H-Sa)	50
Figure 21 :	DRX des matériaux avant et après greffage de OTES en milieu toluène	52
Figure 22 :	DRX des matériaux avant et après greffage de OTES en milieu éthylène glycol	53
Figure 23 :	Spectres IR des matériaux modifiés en milieux toluène (Tol) et éthylène glycol (EG)	54
Figure 24 :	Spectres IR des matériaux dans la zone spectrale comprise entre 1300 et 3100 cm^{-1}	56
Figure 25 :	Spectres RMN ^{13}C des matériaux modifiés par greffage de OTES en milieux éthylène glycol et toluène	57
Figure 26 :	Courbes ATG et ATD de Na-Sa et H-Sa	58
Figure 27 :	Courbes ATG et ATD des matériaux modifiés en milieux éthylène glycol et toluène	59
Figure 28 :	Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K pour les matériaux Na-Sa et H-Sa	61
Figure 29 :	Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote de différents matériaux enregistrés à 77 K	62
Figure 30 :	(A) Voltammogramme cyclique enregistré sur CV nu et (B), (C), (D) superposition des voltammogrammes cycliques de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 10^{-4} M à 100 mV/s en milieu NaCl 10^{-1} M sur électrodes nue et modifiées par différents matériaux à la saturation	64
Figure 31 :	(A), (B), (C) Voltammogrammes cycliques de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 10^{-4} M enregistrés à 100 mV/s NaCl 10^{-1} M sur électrodes nue et modifiées par Na-Sa et H-Sa et (D) superposition des signaux à la saturation	65
Figure 32 :	(A),(B),(C),(D) Voltammogrammes cycliques de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 10^{-4} M enregistrés à 100 mV/s dans NaCl 10^{-1} M sur électrodes modifiées par les argiles fonctionnalisées en milieux toluène ou EG et (E) superposition des signaux à la saturation	67
Figure 33 :	Voltammogrammes cycliques enregistrés sur EPC simple en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μM carbendazime. Vitesse de balayage : 100 mV/s	70
Figure 34 :	(A), (B) Voltammogrammes cycliques enregistrés sur EPC/Na-Sa et EPC/H-Sa en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μM carbendazime. Vitesse de	73

balayage : 100 mV/s. (C) Superposition des signaux obtenus à la saturation

- Figure 35 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur EPC/Na-Sa-OTES/Tol et EPC/H-Sa-OTES/Tol en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime. Vitesse de balayage : 100 mV/s 74
- Figure 36 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur EPC/Na-Sa-OTES/EG et EPC/H-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime. Vitesse de balayage : 100 mV/s 75
- Figure 37 : Influence de la vitesse de balayage sur les courants de pic enregistrés sur EPC simple en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime 76
- Figure 38 : Variation du courant de pic avec la racine carrée de la vitesse de balayage sur EPC/Na-Sa-OTES/EG 78
- Figure 39 : Etude de la désorption sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime. Vitesse de balayage : 100 mV/s 79
- Figure 40 : Méthode d'analyse par accumulation détection 81
- Figure 41 : DPV successifs sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime, pourcentage de modifiant dans la pâte 10% 82
- Figure 42 : Influence du temps d'accumulation sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime, pourcentage de modifiant dans la pâte 10% 83
- Figure 43 : DPV enregistrés sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate + 5 μ M carbendazime, pourcentage de modifiant dans la pâte 10%. pH du milieu de détection compris entre 3 et 9 84
- Figure 44 : Variation du potentiel et de l'intensité du courant en fonction du pH du milieu de détection. Détection sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime, pourcentage de modifiant dans la pâte 10%. pH du milieu électrolytique compris entre 3 et 9 85
- Figure 45 : Variation de l'intensité du courant en fonction du pH du milieu d'accumulation. Détection sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime, pourcentage de modifiant dans la pâte 10%, pH du milieu d'accumulation compris entre 3 et 10 86
- Figure 46 : Influence de la quantité de Na-Sa-OTES/EG dans la pâte de carbone. Accumulation sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime, temps d'accumulation 15 min, pourcentage de modifiant dans la pâte : 1%, 5%, 10% et 15% 87
- Figure 47 : (a) Variation de la vitesse de la concentration de la carbendazime entre 1 et 7 μ M et (b) droite de calibration enregistrée sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime, temps d'accumulation 15 min, pourcentage de modifiant dans la pâte 10% 88
- Figure 48 : Analyse sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 90

μM carbendazime, pourcentage de modifiant dans la pâte 10% en présence d'interférents CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 et $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Temps d'accumulation 15 min

Figure 49 :	Droite de calibration enregistrée sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μM carbendazime, pourcentage de modifiant dans la pâte 10%, temps d'accumulation 15 min	91
Figure 50 :	Voltammogrammes cycliques enregistrés sur EPC simple en milieu 0,1 M tampon phosphate (6,8) + 10^{-4} M glyphosate. Vitesse de balayage : 100 mV/s	93
Figure 51 :	Voltammogrammes cycliques sur EPC modifiées en milieu 0,1 M tampon phosphate (6,8) + 10^{-4} M glyphosate. Vitesse de balayage : 100 mV/s	95
Figure 52 :	SWV successifs enregistrés sur EPC/H-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (6,8) + 10^{-4} M glyphosate, temps d'agitation 15 à 20 sec, pourcentage de modifiant dans la pâte 5%	97
Figure 53 :	Influence de la quantité de H-Sa-OTES/EG dans la pâte de carbone. Signaux enregistrés sur EPC/H-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (6,8) + 10^{-4} M glyphosate, temps d'agitation 15 à 20 sec, pourcentage de modifiant dans la pâte : 2%, 5%, 7%, 10%, 15% et 20%	98
Figure 54 :	Variation de l'intensité du courant en fonction du pH. Signaux enregistrés sur EPC/H-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate + 10^{-4} M glyphosate, temps d'agitation 15 à 20 sec, pourcentage de modifiant dans la pâte 5%, pH du milieu d'accumulation compris entre 2 et 10	99
Figure 55 :	(a) Variation de la concentration de glyphosate entre 5 μM et 90 μM en milieu idéal et (b) droite de calibration enregistrés sur EPC/H-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (6,8) + 10^{-4} M glyphosate, temps d'agitation 15 à 20 sec, pourcentage de modifiant dans la pâte 5%	100
Figure 56 :	Analyse du glyphosate 50 μM avec H-Sa-OTES/EG en milieu tampon phosphate 0,1 M en présence d'interférents CuSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , CTAB, dodécylamine (DDA), Brij 56. pH non ajusté (6,8), pourcentage de modifiant dans la pâte 5%	102
Figure 57 :	Tracé des courants de pics obtenus par ajouts dosés et détermination de la concentration résiduelle de glyphosate	103
Figure 58 :	Isotherme d'adsorption du glyphosate sur un échantillon de sol	104

RESUME

Dans ce travail, une argile smectitique camerounaise prétraitée à l'acide ou non a été modifiée par greffage de l'octyltriéthoxysilane, afin d'accroître son caractère organophile. L'influence de la nature du solvant de synthèse (Toluène ou éthylène glycol) sur l'organisation des composés greffés a été examinée, l'objectif étant d'obtenir un matériau adéquat pour l'électroanalyse de composés organiques. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par diffractométrie des rayons X, résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN¹³C), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et mesure des surfaces spécifiques par adsorption d'azote. Les résultats obtenus montrent que le traitement acide induit la formation de groupes silanols dans l'espace interlamellaire disponibles pour le greffage de OTES. De plus, l'éthylène glycol se révèle être le solvant idéal pour limiter la polymérisation anarchique du silane lors du greffage et l'occlusion des pores du matériau. La caractérisation électrochimique des matériaux par les ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ confirme la bonne porosité du matériau résultant de la fonctionnalisation du minéral argileux naturel dans l'éthylène glycol. Les matériaux ont par la suite été appliqués à l'électroanalyse quantitative de la carbendazime et du glyphosate, deux pesticides très utilisés et dont la toxicité est avérée. L'électrode à pâte de carbone a été choisie pour sa simplicité de préparation et surtout pour le renouvellement aisé de sa surface active. Dans l'ensemble, les meilleurs résultats sont obtenus avec les électrodes modifiées par le minéral argileux fonctionnalisé. Dans le cas de la carbendazime, après optimisation des paramètres de détection sur le capteur le plus performant, une limite de détection (LD) calculée pour un rapport signal/bruit de fond de 3 égale à 0,03 μM a été obtenue. Ce capteur demeure suffisamment efficace dans une eau de rivière (LD de 0,2 μM). Malgré les performances moins importantes du capteur optimisé pour la détection du glyphosate (LD de 1,22 μM), il est possible de l'utiliser pour le suivi de la contamination des sols par ce pesticide. Ces résultats intéressants sont la preuve qu'en contrôlant le greffage de composés organophiles sur une smectite, il est possible d'obtenir des matériaux d'électrodes efficaces pour la détection électrochimique des composés organiques.

Mots clés : *smectite, greffage, pollution environnementale, pesticides, analyse électrochimique, octyltriéthoxysilane.*

ABSTRACT

Clay minerals are materials that are particularly solicited for the removal and the detection of environmental pollutants. In this work, a Cameroonian smectitic clay whether or not pretreated with acid was modified by grafting of octyltriethoxysilane (OTES), in order to increase its organophilic character. The influence of the nature of the synthesis solvent (toluene or ethylene glycol) on the organization of the grafted moieties was examined, the objective being to obtain an adequate material for the electroanalysis of organic compounds. The materials obtained were characterized by X-ray diffractometry, nuclear carbon 13 magnetic resonance (^{13}C NMR), Fourier transformer Infrared (FTIR), measurement of specific surface areas by nitrogen adsorption. The results obtained showed that acid treatment induces the formation of silanol groups in the intermellar (or interlayer) space available for OTES grafting. In addition, ethylene glycol appears to be the ideal solvent to limit the anarchic polymerization of silane during grafting, and occlusion of the pores of the material. The electrochemical characterization of the materials by $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ions confirms the good porosity of the material resulting from the functionalization of the natural clay mineral in ethylene glycol. The materials were later applied to the quantitative electroanalysis of carbendazim and glyphosate, two widely used pesticides with proven toxicity. The carbon paste electrode was chosen for its simplicity of preparation and especially for the easy renewal of its active surface. Overall, the best results are obtained with electrodes modified by the functionalized clay mineral. In the case of carbendazim, after optimization of the detection parameters on the most efficient sensor, a detection limit (DL) of $0.03\ \mu\text{M}$, determined for a signal/noise ratio of 3 was obtained. This sensor remains sufficiently effective in river water (DL $0.2\ \mu\text{M}$). Despite the lower performance of the optimized sensor for the detection of glyphosate (DL of $1.22\ \mu\text{M}$), it can be used to monitor soil contamination with this pesticide. These interesting results confirmed that by controlling the grafting of organophilic compounds on a smectite, it is possible to obtain efficient electrode materials for the electrochemical detection of organic compounds.

Keywords: *smectite, grafting, environmental pollution, pesticides, electrochemical analysis, octyltriethoxysilane.*

INTRODUCTION GENERALE

Les argiles sont des matériaux naturels très abondants sur la croûte terrestre. Ils contiennent en majorité des minéraux argileux qui sont des structures naturelles cristallines dotées de multiples propriétés exploitées depuis des millénaires par l'homme (poterie, briqueterie, ...). Elles possèdent une excellente stabilité mécanique, thermique et chimique à l'origine de leur emploi de nos jours dans de multiples productions industrielles (peintures, polymères, céramiques, adsorbants, filtres) [1, 2]. Les smectites représentent l'une des classes de minéraux argileux les plus utilisées. Comparés aux autres minéraux argileux, elles possèdent une importante capacité d'échange cationique et une surface spécifique non négligeable [3]. De plus, leurs cations échangeables logés dans l'espace interfoliaire peuvent aisément être remplacés par des cations organiques [4-6]. D'autre part, les multiples fonctions silanols (Si-OH) portées par les bordures des feuillettes sont réactives et se prêtent à des réactions de greffage avec des alcoxysilanes avec formation de liaisons Si-O-Si. Ces hybrides organo-inorganiques obtenus par greffage ou intercalation de composés organiques trouvent de multiples applications en chimie des matériaux et dans la préservation de l'environnement [7-10].

Cependant, le greffage des silanes sur les matériaux argileux présente de multiples limitations dont l'une des plus importantes est la diminution drastique de la surface spécifique du matériau résultant. Certains auteurs expliquent ce phénomène par l'occlusion des pores par le composé organique greffé. Cette occlusion est encore accentuée par la polymérisation incontrôlée du silane à la surface du matériau durant la synthèse [8, 11]. Or, il est bien connu que, pour des applications mettant en jeu les phénomènes de surface (adsorption, électrochimie, catalyse, charge de polymères, ...), la surface spécifique du matériau joue un rôle déterminant. Il est donc important de développer de nouvelles stratégies pour améliorer le greffage contrôlé des silanes tout en préservant la porosité du minéral argileux parent. Les matériaux résultants pourraient être utilisés en électrochimie comme modifiants d'électrode destinée à l'électroanalyse de composés d'intérêt.

Parmi ces composés d'intérêt, les pesticides sont particulièrement ciblés par les chercheurs, à cause de leur abondance et de leur nocivité pour l'environnement. En effet, leur usage est aujourd'hui quasiment incontournable pour soutenir un rythme de production

agricole convenable pour l'alimentation de la population mondiale. Malheureusement, leur usage s'accompagne d'une pollution difficilement maîtrisable à cause de la facilité avec laquelle ils se dispersent lors de l'épandage. Ajouté à cela, de nombreux agriculteurs intentionnellement ou non, en font un usage immodéré afin d'améliorer les productions. De ce fait, ces pesticides se retrouvent dans les produits agricoles et finissent par contaminer toute la chaîne alimentaire [11]. De nombreuses pathologies chez l'homme (cancers, maladies dermatologiques, troubles neurologiques...) sont d'ailleurs aujourd'hui associées à l'exposition chronique à divers pesticides. Parmi ces multiples pesticides, la carbendazime et surtout le glyphosate sont parmi les plus utilisés.

La carbendazime est un puissant fongicide utilisé en agriculture et comme agent de conservation dans les peintures, les textiles, le papier et le cuir [12-16]. Elle est très efficace sur les tâches noires, les moisissures, les brûlures et les pourritures d'agrumes causées par des champignons [13, 15, 17-20]. Malheureusement, elle est particulièrement toxique pour l'environnement. Chez l'homme, ce composé présente des propriétés tératogènes, mutagènes, hépatocancérogènes ainsi que des effets sur le système endocrinien [12, 13, 21, 22]. Le glyphosate est quant à lui le pesticide le plus utilisé au monde. Il a été mis sur le marché en 1974 par la société Monsanto sous l'appellation Roundup® [23]. C'est un herbicide non sélectif très efficace dans les plantations et pour l'entretien des parcs, des routes et autres voies ferrées [23-26]. Le glyphosate est un produit considéré comme persistant dans l'environnement. Chez l'homme, il cause des perturbations endocriniennes, des lésions rénales, des troubles mentaux (autisme, maladie d'Alzheimer, maladie de Parkinson), des fausses couches et des maladies dermatologiques [26-28].

Ces deux pesticides sont abondamment utilisés par les agriculteurs camerounais, parfois sans connaissance de leur dangerosité ou des précautions strictes à observer lors de leur utilisation. Il est donc important de développer des stratégies efficaces pour préserver les consommateurs et l'environnement des effets néfastes de ces substances. La quantification précise de ces pesticides dans l'environnement est une étape déterminante dans cette lutte. Elle permet de connaître avec précision les niveaux de contamination afin de lancer des alertes et d'appliquer le mode de traitement approprié. Les méthodes en général employées pour la détection de ces pesticides incluent la chromatographie, la spectroscopie UV, l'électrophorèse capillaire, l'électrochimiluminescence et la spectroscopie par fluorescence. Les méthodes électrochimiques sont de plus en plus envisagées comme alternatives sérieuses

à ces techniques. Elles présentent l'avantage d'être rapides, peu coûteuses et surtout ne nécessitent pas l'emploi d'équipements lourds. Malheureusement, dans le cas des composés organique, la détection électrochimique se heurte au problème de passivation des électrodes, engendré par l'adsorption de métabolites secondaires issus de la transformation électrochimique de l'analyte cible. Par conséquent, le renouvellement constant de l'électrode de travail devient un handicap qui réduit la fiabilité de la méthode et rallonge les temps d'analyse. Malgré la multitude de travaux portant sur la modification des électrodes par des smectites modifiées pour la détection des composés polluants, aucun travail à notre connaissance n'a été effectué sur le greffage précis de composés sur les surfaces à la fois internes et externes des smectites avec une application pour la détection de pesticides peu hydrosolubles.

Le présent travail qui vise l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes destinés à la quantification des pesticides en solution aqueuse est subdivisé en deux principales parties. La première consiste à mettre sur pied une méthode de synthèse pour accroître le caractère organophile d'une smectite d'origine camerounaise tout en conservant sa porosité. Pour y parvenir deux stratégies ont été adoptées ; (i) réaliser un traitement acide du matériau dans le but de générer des fonctions réactives en surfaces et dans l'espace interlamellaire, et (ii) étudier l'effet d'un solvant de synthèse gonflant (éthylène glycol) et non gonflant (Toluène) sur la distribution du silane organophile (octyltriéthoxysilane (OTES)) greffé à la surface du minéral argileux. Le second objectif consiste à utiliser les matériaux obtenus pour l'élaboration de capteurs électrochimiques destinés à la quantification de la carbendazime et du glyphosate en solution aqueuse. Seules les électrodes les plus performantes seront utilisées pour la quantification de ces pesticides dans des milieux environnementaux (eau de rivière et échantillons de sols).

Ce document se divise donc en trois parties. Le chapitre I est une revue de la littérature sur la nature et l'usage des pesticides, avec un fort accent sur la carbendazime et le glyphosate. Les différents types de capteurs électrochimiques et quelques généralités sur les structures des minéraux argileux et leurs modifications sont par la suite présentées. Le chapitre II présente les réactifs chimiques, les matériaux et le matériel utilisés. Les procédures expérimentales, les techniques de caractérisation des matériaux et les méthodes électrochimiques d'analyse des pesticides y sont également décrites. Le chapitre III présente les résultats obtenus et la discussion associée. Il se divise en trois grandes parties : la

caractérisation physico-chimique et électrochimique des matériaux élaborés et l'application des électrodes à base des matériaux synthétisés pour la détection de la carbendazime puis du glyphosate en milieu synthétique et en milieu réel.

*CHAPITRE I : REVUE DE LA
LITTÉRATURE SUR LES
PESTICIDES, LES CAPTEURS
ELECTROCHIMIQUES ET LES
ARGILES*

I.1-PESTICIDES ET POLLUTION ENVIRONNEMENTALE

I.1.1-GENERALITES SUR LES PESTICIDES

Les pesticides sont des substances chimiques ou biologiques utilisées pour éliminer des organismes vivants non désirés [29, 30] : insectes, champignons, mauvaises herbes ou autres nuisibles [23, 31]. Bien que les pesticides soient reconnus dangereux pour la santé humaine et pour l'environnement, leur emploi s'avère incontournable et garantit un meilleur contrôle de la production en agriculture intensive. Cependant, leur application massive et incontrôlée associée au manque d'éducation de l'utilisateur explique la forte persistance constatée dans l'environnement et dans les produits agricoles [29, 32, 33]. Leur impact sur les organismes cibles ainsi que sur les écosystèmes est bien connu.

I.1.1.1-Historique de l'utilisation des pesticides

La plus lointaine utilisation des pesticides daterait de l'Antiquité [34-36]. Avant cette période, la présence d'organismes nuisibles (insectes, rongeurs, champignons, etc.) à l'origine de la destruction des récoltes ou de maladies était attribuée à une intervention divine. Plus tard, la curiosité (sans doute associée au hasard) mènera à la découverte des propriétés phytopharmaceutiques de quelques composés. C'est le cas du soufre, utilisé comme fongicide d'après des écrits gréco-romains (période de l'Antiquité). Pline l'Ancien rapporte l'utilisation de l'arsenic ou d'un mélange de soufre et d'huile d'olive comme insecticides. Bien plus tard, au XVI^{ème} siècle, la nicotine extraite du tabac, sera utilisée comme insecticide en Chine [35, 36].

Le XIX^{ème} siècle marque le début effectif de l'utilisation des pesticides chimiques avec le développement de la chimie minérale [34-36]. Les produits employés sont dans un premier temps des substances puisées dans l'environnement sans aucun traitement particulier préalable et dotées de propriétés biocides. Des composés inorganiques tels que le sulfate de fer et les sels de cuivre et de mercure, sont également utilisés. L'une des plus célèbres substances utilisée à cette époque, est la bouillie bordelaise élaborée en 1896 [34, 35]. C'est un mélange de sulfate de cuivre et de chaux (hydroxyde de calcium). Elle est encore utilisée aujourd'hui comme antifongique dans les plantations de fraisiers, de pomme de terre et autres arbres fruitiers.

Les pesticides de synthèse apparaissent lors de la deuxième guerre mondiale qui a favorisé le développement de la chimie organique [30, 34-36]. Les produits phytosanitaires s'imposent comme outils de production agricole de référence. Le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane), un insecticide, est synthétisé puis mis sur le marché en 1943 [35, 36]. La 2,4-D (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique) est le premier herbicide organique élaboré en 1944. Puis viennent la triazine, l'urée et bien d'autres composés organiques [34-36].

Aujourd'hui, l'usage des pesticides est quasiment incontournable au regard des avantages directs qu'ils procurent. Ils sont de plus en plus spécialisés en fonction de la cible ou du type de culture à protéger.

I.1.1.2-Classification des pesticides

Les biocides et les produits phytopharmaceutiques représentent les deux grandes catégories de pesticides. Les biocides sont à usage non agricole (protection du bois, poisons ou répulsifs à souris et autres animaux nuisibles). Par contre, les produits phytopharmaceutiques ou phytosanitaires sont principalement utilisés pour la protection des plantes [35]. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons exclusivement aux produits phytopharmaceutiques. Ces derniers sont généralement regroupés suivant quatre critères : la composition chimique, l'organisme ciblé, le mode d'action et la toxicité.

I.1.1.2.1-Classification suivant la composition chimique

Les pesticides peuvent être regroupés en deux catégories suivant leur structure atomique : les pesticides organiques et les pesticides inorganiques [29, 37].

Les pesticides organiques sont constitués d'au moins un atome de carbone. Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique [29, 31, 32, 34, 37, 38]. Ils peuvent être regroupés suivant la nature d'un atome constitutif de la molécule :

- Les pesticides organophosphorés, possédant au moins un atome de phosphore dans leur structure. C'est le cas du méthylparathion, du malathion et du phosalone ;
- Les pesticides organonitrés, possédant au moins un atome d'azote. L'aminocarb, le carbaryl et la citrazine font partie de ce groupe ;

- Les pesticides organochlorés, possédant au moins un atome de chlore (l'aldrin, le chlordane, le dichlorodiphényltrichloroéthane ou DDT, etc.).

Les pesticides inorganiques ne possèdent aucun atome de carbone dans leur structure. Comparé à leurs homologues organiques, ils sont de loin moins abondants et comptent parmi les pesticides les moins utilisés. On dénombre dans ce groupe, l'arsenic, le soufre, le cuivre, le sulfate de cuivre et le sulfate de fer [29, 37, 38].

Les pesticides organométalliques sont intermédiaires entre ces deux catégories. Ce sont des structures organiques qui intègrent un métal. C'est le cas du mancozèbe et du manèbe constitués de cations métalliques (Zn^{2+} et Mn^{2+} respectivement) [38].

1.1.1.2.2-Classification suivant l'organisme cible

La classification des pesticides la plus utilisée et la plus universelle est sans doute celle qui s'organise autour de l'organisme à éliminer [35]. C'est celle qu'emploient les formulations commerciales. Elle présente un avantage certain pour les producteurs et les utilisateurs car elle rend aisée le choix du produit [38]. Ainsi, suivant ce critère de classification, trois grandes familles de pesticides se dégagent [29, 31, 34, 38, 39]:

- Les herbicides, qui permettent d'éliminer les mauvaises herbes ou adventices. Ce sont de loin les pesticides les plus utilisés ;
- Les fongicides. Ils empêchent la prolifération des champignons et bactéries parasites des cultures ;
- Les insecticides, qui agissent contre les insectes ravageurs.

La Figure 1 est une représentation des structures de quelques produits phytosanitaires regroupés en fonction de l'organisme de base visé et de la composition chimique [38].

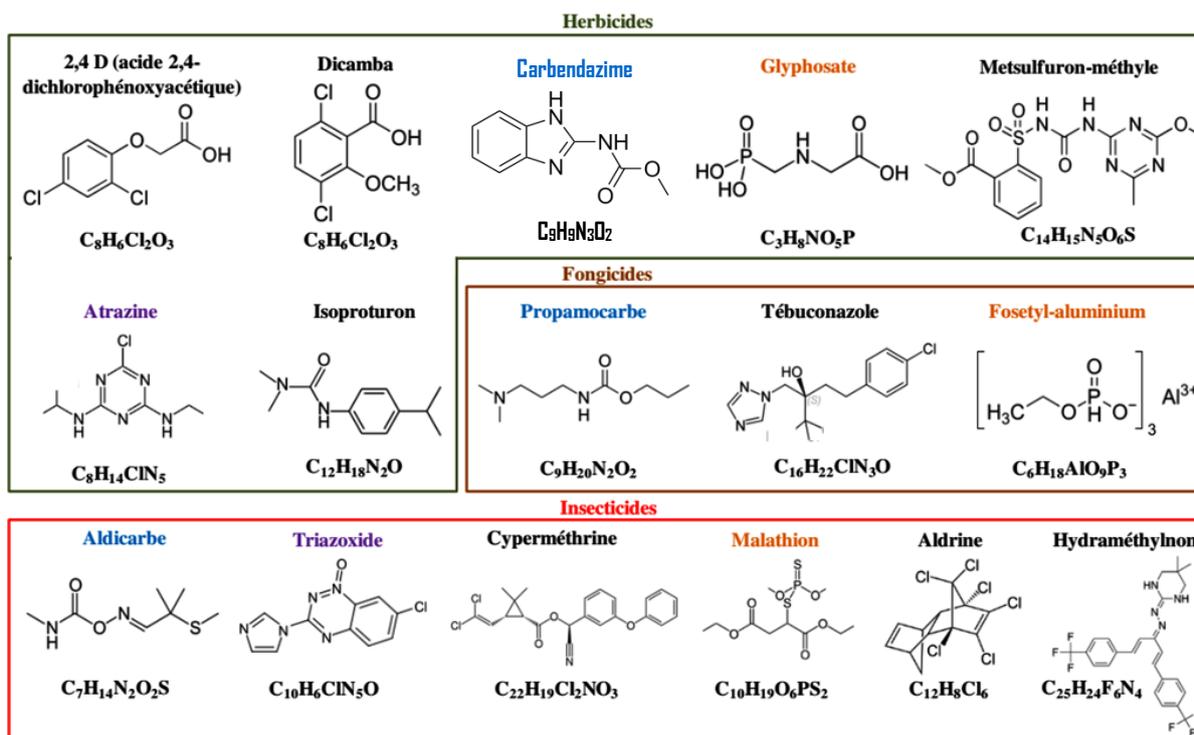


Figure 1 : Structures chimiques de quelques pesticides. Les pesticides dont les noms ont la même couleur (exception faite du noir) appartiennent à la même famille chimique : Triazine (violet), carbamate (bleu) et organophosphorés (orange).

De nombreuses autres familles existent, toujours spécialisées pour le contrôle de groupes précis de nuisibles. C'est le cas entre autres des rodenticides, des molluscicides, des avicides et des acaricides.

1.1.1.2.3-Classification suivant le mode d'action

Ce type de classification est sous-jacent à la classification selon la cible. En effet, Dans une famille de composés ciblant un groupe, les modes d'action sont variés, toujours pour atteindre une efficacité plus importante.

- Chez le herbicides, il existe des composés qui agissent soit par inhibition de (i) la photosynthèse, (ii) la synthèse des lipides, (iii) la synthèse de certains acides aminés essentiels, (iv) la division cellulaire [34, 38, 40] ;
- Chez les fongicides on distingue les pesticides qui agissent par inhibition de la synthèse des lipides ou des stérols. Certains perturbent le processus respiratoire ou la division cellulaire des champignons [34, 38, 41] ;

- Chez les insecticides, certains influent sur (i) le système nerveux, (ii) la respiration cellulaire, (iii) les régulateurs de croissance, (iv) la synthèse de composés cuticulaires [34, 38, 40].

1.1.1.2.4-Classification suivant la toxicité

Cette classification a été proposée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) en 2009. Elle est basée sur la valeur des DL₅₀ par voie orale des pesticides. La DL₅₀ représente la quantité de substance nécessaire pour éliminer 50% d'une population donnée de rats ou d'animaux de laboratoires [29, 42]. On distingue [29] :

- Les pesticides de type Ia (DL₅₀ < 5 mg/kg de la masse de l'individu) sont répertoriés comme étant extrêmement dangereux ;
- Les pesticides de type Ib (DL₅₀ comprise entre 5 et 50 mg/kg) sont considérés comme étant très dangereux ;
- Les pesticides de types II (DL₅₀ comprise entre 50 et 2000 mg/kg) sont modérément dangereux ;
- Les pesticides de types U dont la toxicité aiguë est peu probable (DL₅₀ ≥ 5000 mg/kg).

L'emploi des pesticides s'est considérablement accru au fil des années, favorisé par la mise sur le marché de formulations de plus en plus attrayantes. Les pesticides montrent de nombreux avantages économiques, sanitaires, environnementaux et autres. Ainsi, d'après certaines études, l'arrêt de l'utilisation des pesticides pourrait causer de nombreux déficits. Par exemple, les pertes en rendement de culture pour le maïs, le riz et le blé sont évaluées à environ 32%, 57% et 24% respectivement. Ce qui engendrerait parallèlement une augmentation des prix de ces denrées pour des valeurs approximatives de 38% pour le maïs, 83% pour le riz et 6% pour le blé [33, 43]. Au regard de cette étude, une agriculture sans pesticides ne serait donc pas une alternative intéressante sur le plan économique bien qu'ils posent un sérieux problème de pollution et de toxicité.

1.1.1.3- Mécanismes de pollution de l'environnement par les pesticides

Le mécanisme de pollution par les pesticides suit plusieurs étapes qui peuvent être détaillées comme suit :

- La dérive de la pulvérisation. Elle se définit comme la quantité de produit phytopharmaceutique qui, sous l'action du vent, est transportée hors de la zone ciblée durant l'épandage [38, 44, 45]. Elle est évaluée à plus de 95 % [29-31, 37] ;
- Lavolatilisation. C'est le processus par lequel les gouttes qui parviennent tout de même jusqu'au plantes ou au sol se retrouvent dans l'air [29, 39].
- L'adsorption. C'est la fixation du pesticide sur le sol. Elle dépend de nombreux paramètres (texture, nature du sol, etc.) [38, 42]. Le processus inverse est appelé désorption.
- Lelessivage et l'infiltration. Ces processus favorisent la migration des pesticides vers les eaux souterraines [29, 33, 35, 39, 42].
- Ladégradation. C'est la décomposition du pesticide en des produits qui peuvent s'avérer plus ou moins dangereux pour l'environnement[46]. Elle peut être chimique, photochimique, microbienne ou métabolique [39].

La Figure 2 présente l'ensemble des mécanismes influençant la dispersion des pesticides dans l'environnement.

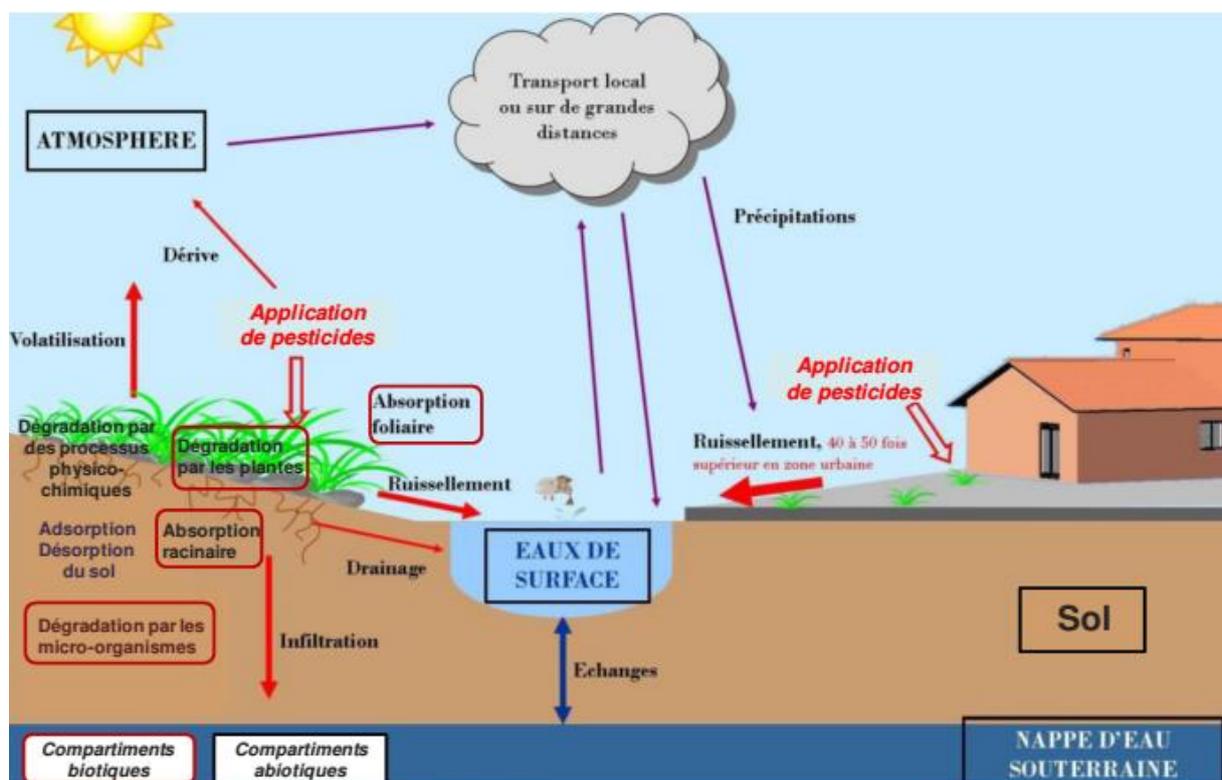


Figure 2 : Schéma synthétique des mécanismes influençant la dynamique des pesticides dans l'environnement [11].

Il résulte de la contamination de l'environnement une toxicité accrue des écosystèmes qui se manifeste par la disparition de certaines espèces animales et végétales [23, 33, 35, 37]. A cela, il faut ajouter une accumulation des pesticides dans les produits agricoles, les tissus animaux et enfin, au sein de l'organisme humain [29, 31-33, 37, 46, 47]. Concernant le cas particulier de la contamination de l'homme par les pesticides, trois principales voies sont impliquées :

- Le contact cutané : c'est la voie la plus courante de contamination. Elle intervient durant la manipulation des produits (préparation, épandage, ...) [29, 35] ;
- L'ingestion : elle peut être soit accidentelle, soit volontaire. Il s'agit principalement de la consommation de produits préalablement contaminés (viandes, poissons, légumes, fruits...) [29, 31, 32, 35] ;
- La contamination par inhalation : elle se produit lorsque le pesticide se trouve dans l'air sous forme de vapeur [29].

Les effets de ces pesticides sur la santé humaine sont : l'asthme, le diabète, l'alzheimer, la maladie de Parkinson, les mutations génétiques, les troubles de la reproduction et du développement, et l'infertilité [23, 29, 33, 35, 37, 42, 47]. Les cas les plus extrêmes de contamination (contamination aigüe) aboutissent au décès [23, 35].

La toxicité, la persistance et la mobilité des pesticides varient en fonction du pesticide, de sa structure et de ses paramètres physico-chimiques. Dans le cadre de ce travail, nous avons porté notre intérêt sur deux pesticides largement utilisés : la carbendazime et le glyphosate.

I.1.2- LA CARBENDAZIME

La carbendazime ou 2-méthylbenzimidazole carbamate est un composé organique appartenant à la fois à la famille des benzimidazoles et à celle des carbamates [13, 15, 17, 41, 48]. Sa structure chimique est représentée à la Figure 3 et ses propriétés physico-chimiques regroupées dans le Tableau I [14, 17].

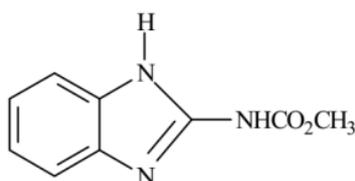


Figure 3 : Structure schématique de la carbendazime.

Tableau I : Propriétés physico-chimiques de la carbendazime.

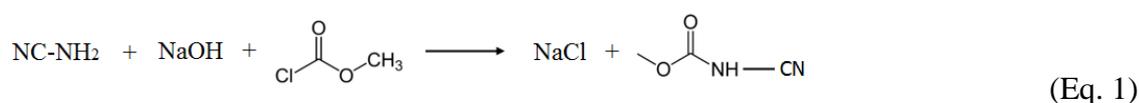
Formule brute	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂
Famille chimique	Benzimidazoles et carbamates
Poids moléculaire	191,21 g/mol
Tension de vapeur	0,09 MPa à 25°C
Point de fusion	302 - 307°C
pKa	4,2
Densité	1,45 g/cm ³ à 20°C
Solubilité dans l'eau	8 mg/L à pH 7 et 20°C

La carbendazime se présente sous la forme d'une poudre grise ou blanche pratiquement insoluble dans l'eau mais soluble dans de nombreux solvants organiques. Les méthodes de production à l'échelle industrielle sont nombreuses et fréquemment améliorées pour obtenir des synthèses plus efficaces [14, 49].

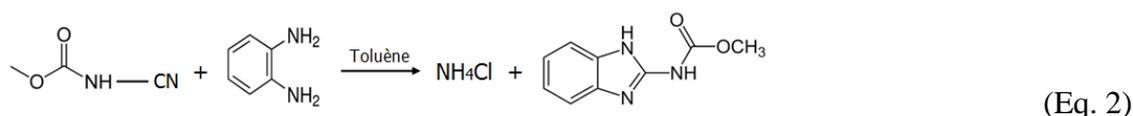
I.1.2.1- Production de la carbendazime

Il existe plusieurs méthodes de production de la carbendazime. L'une des plus récentes a été mise sur pied par Jiaqing *et al.* en 2016 [49]. Elle consiste à faire réagir le *o*-phénylènediamine avec le carbamate cyanure en présence de toluène. Elle se déroule en deux étapes (Equations 1 et 2) :

- Préparation du carbamate cyanure



- Préparation de la carbendazime



La carbendazime est également l'un des produits de la dégradation *in vitro* et *in vivo* de deux fongicides : le bénomyl et le thiophanate-méthyle [50-52]. Ces trois composés (bénomyl, thiophanate-méthyle et carbendazime) possèdent des propriétés antifongiques très similaires. Ils sont d'ailleurs utilisés pour traiter le même type de maladies fongiques.

I.1.2.2- Utilisation de la carbendazime

Mise sur le marché depuis 1973, la carbendazime est un fongicide systémique à large spectre utilisé comme agent de conservation dans les peintures et les textiles ou ingrédient dans la fabrication du papier ou du cuir [12-16]. Elle est souvent appliquée sur les pelouses et différentes cultures (coton, agrumes, bananes, pommes, haricots, soja, maïs et blé) [13, 15, 21, 53]. Quelquefois, elle sert d'agent de traitement des graines avant leur mise au sol [48, 53]. Elle est aussi régulièrement utilisée comme agent de conservation pour les entreposages post-récolte [12, 48].

La carbendazime agit de façon efficace sur les tâches noires, les moisissures, les brûlures et les pourritures d'agrumes causées par des champignons tels que *Botrytis cinerea*, *Uncinulanecator* et *Plasmopara viticola* [13, 15, 17-20]. Appliquée au niveau des feuilles et des racines de la plante, la carbendazime s'infiltré et inhibe la formation de la β -tubuline en se liant aux microtubules [22, 41, 54]. Elle induit ainsi une perte ou un gain de chromosomes. Il s'ensuit une division inappropriée de la cellule à la mitose ou à la méiose. Ceci entraîne une perturbation du processus normal de division cellulaire et, plus tard, une interruption de la reproduction des champignons : on dit qu'il y a aneuploïdie [48, 54].

La carbendazime est le fongicide le plus utilisé dans de nombreux pays tels que la Chine, le Brésil et le Mexique [12, 16, 18, 19, 55]. Sa production mondiale est estimée à environ 200 millions de dollars [13]. Malgré son efficacité reconnue, pour des résultats plus efficaces, les applications sont très souvent répétées plus que nécessaire. Il s'ensuit une persistance avérée de ce pesticide dans la flore et la faune. Cette persistance est encore accrue par l'importante stabilité de la carbendazime dans l'environnement [13, 20-22].

I.1.2.3- Mobilité et toxicité environnementale de la carbendazime

La carbendazime se fixe sur le sol par adsorption selon des mécanismes qui dépendent de la nature des sols impliqués (pH, texture et composition) [12, 20, 48, 52, 56]. La fraction non adsorbée est entraînée par les pluies vers les eaux de surface (rivières, mers, lacs) et les eaux souterraines [20, 48, 52, 55]. De nombreux travaux montrent également que la carbendazime est capable de s'accumuler dans les fruits et légumes [16, 20, 48]. C'est ainsi que ce pesticide se retrouve dans la chaîne alimentaire après consommation de ces produits agricoles et des eaux contaminées par les animaux et par les hommes [16].

La carbendazime est très toxique pour les mammifères [13, 57]. On lui attribue des propriétés tératogènes, mutagènes, hépatocancérigènes ainsi que des effets sur le système endocrinien [12, 13, 21, 22]. Elle est aussi à l'origine de l'infertilité masculine, de l'infécondité féminine, du mauvais développement du fœtus chez la femme enceinte et d'importants dégâts sur le foie [12, 13, 16, 20, 22].

Suite à ce constat, les réglementations concernant la carbendazime sont devenues plus strictes. Aux Etats-Unis d'Amérique, l'utilisation de la carbendazime est proscrite [19]. Au Brésil par contre, l'Agence Nationale de Surveillance Sanitaire fixe la quantité journalière acceptable pour l'homme à 0,02 mg/kg [13, 48, 57]. La contrainte imposée par ces nouvelles normes a entraîné l'élaboration de techniques de plus en plus performantes pour la remédiation et le contrôle de la pollution par la carbendazime.

I.1.2.4-Remédiation et contrôle de la pollution par la carbendazime

La remédiation et le contrôle de la pollution par les pesticides implique les méthodes d'élimination et de détection.

I.1.2.4.1-Elimination de la carbendazime

Les méthodes les plus courantes d'élimination de la carbendazime peuvent être regroupées en deux groupes : l'adsorption et la dégradation.

L'adsorption est un processus physicochimique de fixation d'un composé chimique (adsorbat) sur une surface solide (adsorbant). De nombreux matériaux ont déjà servi de support pour l'élimination de la carbendazime : les sols [12, 56] ; le charbon actif [52] ; l'argile [52, 56].

Les procédés de dégradation conduisent à la transformation structurale du composé en structures moins massives et surtout moins dangereuses pour l'environnement. Il s'agit des procédés d'oxydation avancée, la photocatalyse [58-61] et la biodégradation [16, 20].

I.1.2.4.2-Détection de la carbendazime

La détection de la carbendazime est une étape importante et préalable à son élimination. Elle permet d'évaluer l'abondance du pesticide dans le milieu à analyser. Cette information est très souvent nécessaire pour le choix de la technique de remédiation appropriée. Sur le plan sanitaire, la détection permet de contrôler le degré de contamination

des aliments ou même des patients étant rentrés en contact avec ce composé. De nombreuses méthodes analytiques sont utilisées pour l'élimination de la carbendazime [13, 21, 48, 55, 62, 63] : les méthodes chromatographiques, la spectrophotométrie, la fluorimétrie, la spectroscopie UV-Visible, la colorimétrie, l'électrophorèse capillaire et l'électrochimie...

I.1.3- LE GLYPHOSATE

Le glyphosate ou N-phosphonométhylglycine est un composé appartenant à la famille des amino-phosphonates [23-25, 64, 65]. Sa structure est présentée à la Figure 4 et ses caractéristiques physico-chimiques regroupées dans le Tableau II [25, 64, 66, 67].

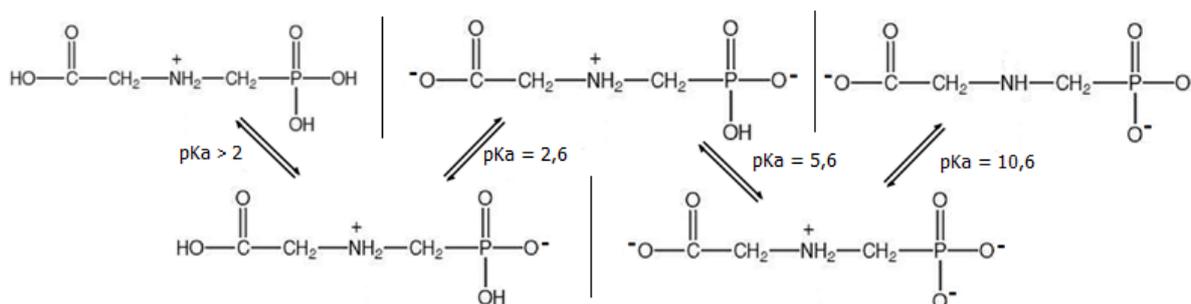


Figure 4 : Structures chimiques du glyphosate et de ses formes ionisées.

Tableau II : Propriétés physico-chimiques du glyphosate.

Caractéristique	Propriété
Formule brute	C ₃ H ₈ NO ₅ P
Famille chimique	Amino-phosphonates
Poids moléculaire	169,09 g/mol
Forme physique	Poudre cristalline blanche, inodore
Tension de vapeur	13,1 μPa à 25°C
Point de fusion	200°C
Densité	1,754 mg/L
Solubilité dans l'eau	10,5 g/L à 20°C - 11,6 g/L à 25°C
Coefficient de partage octanol/eau (Log P)	-3,2 à 25°C

En solution aqueuse, le glyphosate présente quatre pKa (Figure 4) [25, 64, 66]. Ce caractère ionisable explique son importante solubilité dans l'eau et son insolubilité dans de nombreux solvants organiques [27, 67, 68].

I.1.3.1- Production du glyphosate

Depuis la première élaboration en 1950 par Henri Martin [23], le procédé de synthèse du glyphosate a subi de nombreuses améliorations afin d'accroître les rendements de synthèse. Le processus DEA (diéthanolamine) décrit sur la Figure 5, permet aujourd'hui d'obtenir des produits d'une pureté de l'ordre de 93% [69]. Ce processus tire son nom de la présence de la diéthanolamine comme intermédiaire essentiel lors de la synthèse du glyphosate.

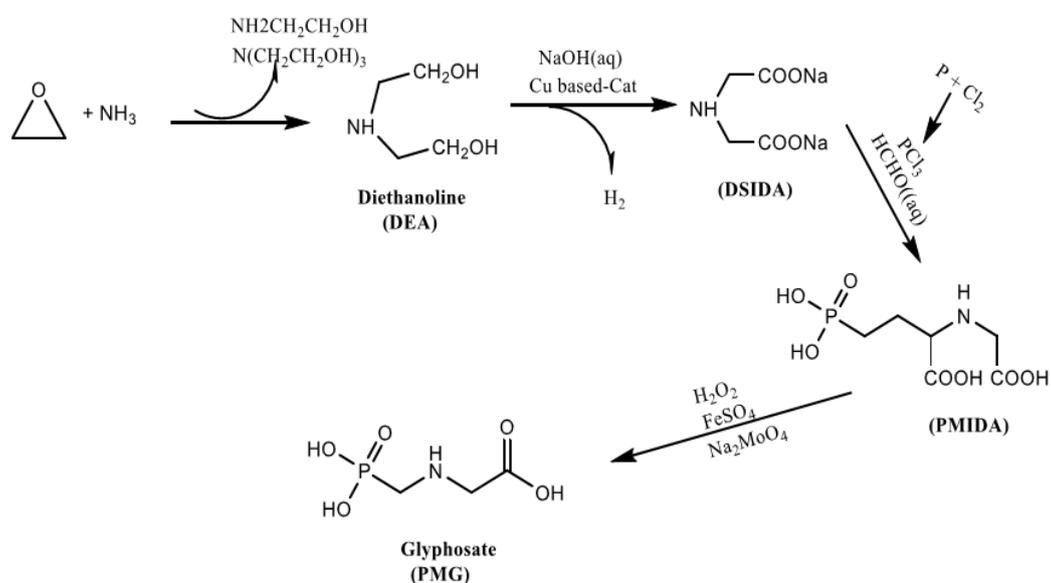


Figure 5 : Procédé diéthanolamine (DEA) de synthèse du glyphosate [69].

Depuis sa première mise sur le marché en 1974 par la société Monsanto sous l'appellation Roundup® [23], il s'est imposé comme l'un des pesticides les plus efficace. Aujourd'hui, il est un intrant incontournable de l'agriculture mondiale.

I.1.3.2- Utilisation du glyphosate

Le glyphosate est un herbicide systémique non sélectif utilisé contre une large gamme de mauvaises herbes [25, 67, 70, 71]. Il est utilisé aussi bien dans les parcs, voies de chemin de fer, pelouse, jardins (publics et privés) que dans les plantations de soja, céréales, blé, haricots, caoutchouc, betteraves, légumes, etc. [23-26].

Le mécanisme d'action du glyphosate est bien connu. Il pénètre dans la plante via les feuilles et est entraîné par la sève dans toutes les parties de la plante [28]. Il y inhibe la formation de l'enzyme 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthétase, responsable de la synthèse des acides aminés aromatiques indispensables à la croissance de la plante (phénylamine, tyrosine et tryptophane) [23, 25, 65, 70-72]. Il s'ensuit tout naturellement la mort de la plante [73].

Puisque la voie shikimate (processus de biosynthèse des acides aminés aromatiques) n'existe pas dans leur métabolisme, le glyphosate a longtemps été considéré comme inoffensif pour animaux et homme [71]. C'est donc sans réserve ni réglementations que s'est faite l'utilisation du glyphosate pendant de nombreuses années. Plus tard, suite à de multiples observations, il s'est posé la question de la mobilité, de la rétention et de la toxicité du glyphosate.

I.1.3.3- Mobilité et toxicité environnementale du glyphosate

Le glyphosate est très peu volatile. Ainsi, après épandage, il se fixe par adsorption sur le sol et tend à former des complexes avec les métaux alcalins et les cations métalliques présents dans le sol (Fe^{3+} et Al^{3+}) [25, 68]. Le glyphosate peut également être dégradé par les microorganismes qui l'utilisent comme source de phosphore, en cas de carence du sol en phosphore inorganique [25, 71]. En plus de la glycine, des phosphates organiques et du dioxyde de carbone, l'AMPA (acide 2-amino-3-(5-méthyl-3-hydroxy-1,2-oxazol-4-yl)propanoïque) est le produit de dégradation majoritaire du glyphosate (Figure 6). Il présente en plus la particularité d'être plus stable et plus toxique que le glyphosate [28, 64, 70, 71].

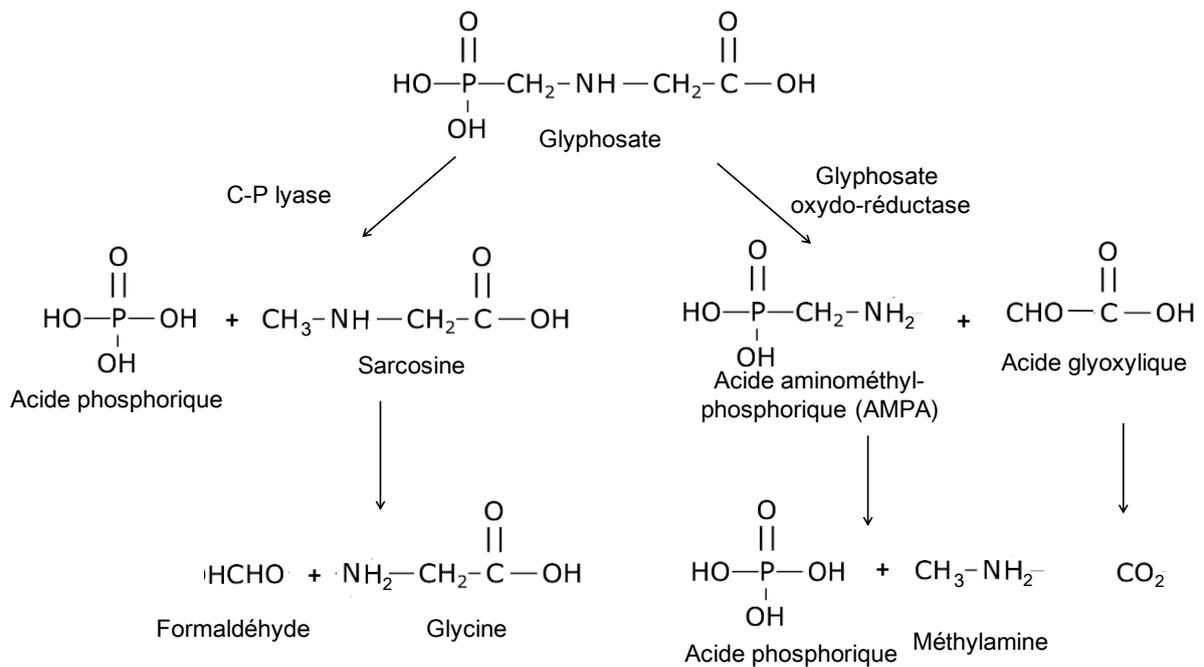


Figure 6 : Mécanismes de dégradation du glyphosate dans le sol et structures chimiques des produits de dégradation [23].

Lorsqu'il ne se produit ni adsorption, ni dégradation, le glyphosate se retrouve dans les eaux de surface ou dans les eaux souterraines où il forme des complexes avec les cations métalliques [28]. La demi-vie du glyphosate dans l'eau serait au maximum de 70 jours [73].

Le glyphosate est un produit considéré comme persistant dans l'environnement. On le retrouve, avec l'AMPA, aussi bien dans l'air, le sol et les eaux que dans les plantes, les produits des récoltes et les animaux où il cause de nombreux dégâts [28, 64, 68]. Chez l'homme, la limite maximale de consommation journalière est fixée à 0,7 mg/L aux Etats-Unis d'Amérique et 0,1 µg/L dans l'Union Européenne [65]. Lorsque les quantités consommées dépassent ce seuil, le glyphosate cause des perturbations endocriniennes, des lésions rénales, des troubles mentaux (autisme, maladie d'Alzheimer, maladie de Parkinson), des fausses couches et des maladies dermatologiques [26-28]. Compte tenu des dangers environnementaux encourus, plusieurs méthodes ont été mises sur pied pour la détection et pour l'élimination du glyphosate.

I.1.3.4- Remédiation et contrôle de la pollution par le glyphosate

Les méthodes d'oxydation avancée sont de loin les plus employées pour l'élimination du glyphosate. Il s'agit entre-autre de la photocatalyse, de l'ozonation et de la photolyse [74-

76]. Les méthodes employées pour sa détection sont par contre, plus diverses [12, 65, 67]: La chromatographie (chromatographie en phase liquide (HPLC) et en phase gazeuse (CPG)), la spectroscopie UV-vis, la spectroscopie par fluorescence, l'électrophorèse capillaire et l'électrochimiluminescence.

L'électrochimie est également utilisée pour la détection de cet herbicide. Dans ce cas, c'est le complexe formé par ce composé et certains cations métalliques (Cu^{2+} , Co^{2+} et Pt^{2+}) qui est détecté. Connaissant la stœchiométrie du complexe électroactif analysé, il est possible de déduire la concentration en glyphosate initialement présente en solution [67, 77, 78].

L'intérêt que suscite de plus en plus l'électrochimie pour des fins analytiques s'explique par ses performances et surtout par la diversité des capteurs qu'il est possible de mettre en œuvre en se basant sur les principes de cette discipline. Cette importante variété des capteurs électrochimiques rend possible l'analyse quantitative de substances dans des matrices variées et parfois très complexes.

I.2-CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES APPLIQUES A L'ANALYSE DES PESTICIDES

Un capteur est un dispositif qui transforme une mesurande (phénomène physique, chimique, biochimique, etc.) en une grandeur exploitable. Il est dit électrochimique lorsque la mesurande est un signal électrique résultant de l'interaction chimique entre l'analyte cible et la membrane de reconnaissance [79].

I.2.1- TYPES DE CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES

Il existe trois principaux types de capteurs électrochimiques : potentiométriques, conductimétriques et ampérométriques [1, 80].

I.2.1.1- Capteurs potentiométriques

La potentiométrie est l'étude de la variation à courant contrôlé du potentiel au sein d'une cellule électrochimique. Le dispositif expérimental potentiométrique classique est constitué de deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique [81-83] :

- Une électrode de travail ou électrode indicatrice dont le potentiel varie en fonction de l'activité de l'analyte ;
- Une électrode inerte ou électrode de référence qui a un potentiel fixe.

Le principe de la potentiométrie repose sur la mesure de la différence de potentiel entre ces deux électrodes (Figure 7) [82]. Si l'intensité de courant est imposée durant la mesure, la potentiométrie est dite à courant imposé. Si par contre le courant est nul, on parle de potentiométrie à courant nul [84]. Puisque la valeur de l'intensité de courant est connue, les changements enregistrés seront le fruit de la variation de la concentration de l'analyte dans le milieu [82].

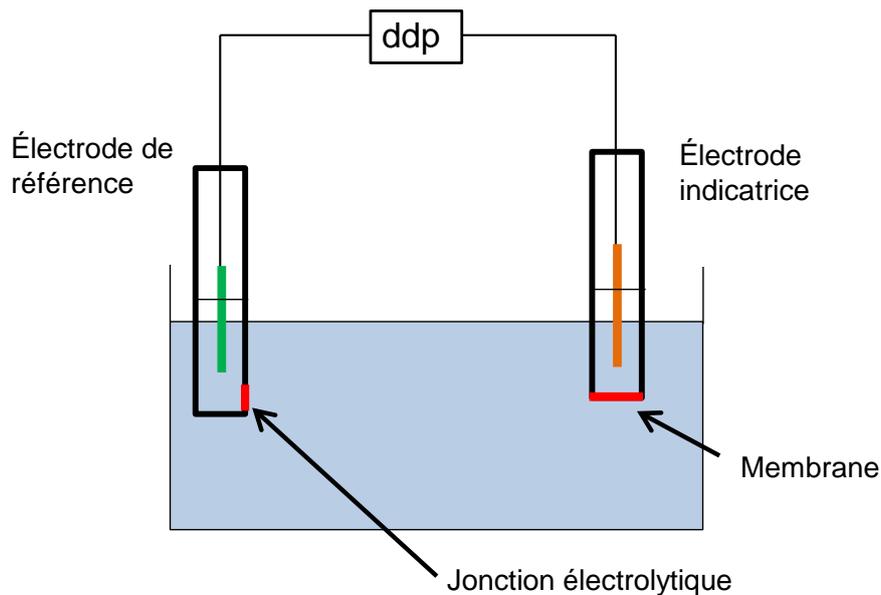


Figure 7 : Dispositif de mesure potentiométrique à l'aide d'une électrode indicatrice à membrane.

Les capteurs potentiométriques sont caractérisés par leur sélectivité, leur simplicité et leur accessibilité [79, 82, 84-86]. Ils sont principalement utilisés pour la détection d'ions spécifiques. En effet, le passage d'espèces spécifiques chargées d'une phase à une autre entraîne la création d'une différence de potentiel détectable [79, 81, 86]. En fonction de la nature de la membrane de l'électrode de travail, il existe différents types de capteurs potentiométriques [81, 82, 87, 88]:

- Les électrodes constituées d'une membrane de verre sont utilisées pour les mesures de pH ;
- Les électrodes constituées d'une membrane à base de sels inorganiques solides pour l'analyse d'espèces ioniques ;
- Les capteurs à membranes sélectives élaborées pour cibler une espèce chimique donnée.

I.2.1.2- les capteurs conductimétriques

La conductimétrie est une méthode électrochimique qui permet de mesurer la capacité d'une solution électrolytique ou d'un milieu à conduire le courant électrique entre deux électrodes indicatrices [80, 85-89]. Pour cela, les électrodes sont plongées dans une solution électrolytique. La tension est ensuite mesurée pour une intensité fixe, ou alors l'intensité pour une tension précise afin de déterminer la résistance ou la conductance du milieu étudié (Figure 8) [80, 84-89].

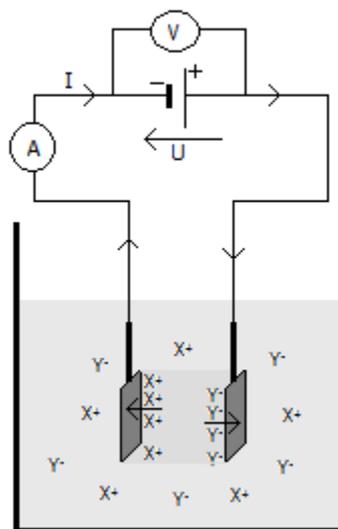


Figure 8 : Dispositif de mesure de la conductivité électrique d'une solution.

Les variations observées traduisent une modification de la concentration de l'espèce analysée [86, 90]. Bien que simples à élaborer, les capteurs conductimétriques sont les moins répandus et il n'en existe pas une grande variété.

Les capteurs conductimétriques sont appliqués à la détection d'espèces chargées, d'oligonucléotides, d'urée... En médecine par exemple, ils sont utilisés pour la détection de médicaments dans les urines. Dans l'environnement, ils servent à l'analyse de polluants [88, 91, 92].

I.2.1.3- les capteurs ampérométriques

L'ampérométrie est l'étude de la variation du courant au sein d'une cellule électrochimique à potentiel contrôlé [79, 81, 86, 93]. Les mesures ampérométriques nécessitent dans la majeure partie des cas l'utilisation de trois électrodes comme le montre la Figure 9 [81, 86]:

- Une électrode de référence qui a un potentiel fixe ;
- Une électrode indicatrice ou électrode de travail, dont le potentiel varie en fonction de l'électrode de référence ;
- Et une contre-électrode ou électrode auxiliaire à travers laquelle on mesure les variations de courants au sein de la cellule.

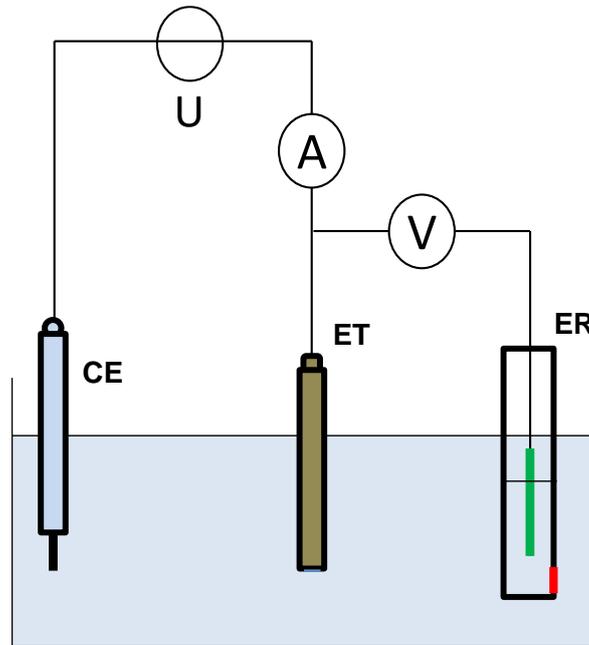


Figure 9 : Dispositif expérimental ampérométrique d'une cellule à trois électrodes. CE (contre électrode), ET (électrode de travail) et ER (électrode de référence).

La mesure des courants issus des échanges électroniques associés aux transformations électrochimiques des espèces étudiées à la surface de l'électrode de travail permet d'identifier (à travers la mesure des potentiels de pics) et de quantifier (à travers la mesure des intensités de pics) les espèces réactives [80, 83, 85, 87-89].

Selon la nature du matériau constitutif des électrodes indicatrices, il existe plusieurs types de capteurs ampérométriques.

1.2.1.3.1-Types de capteurs ampérométriques

La première électrode indicatrice (électrode de mercure) présentée de manière formelle fut élaborée en 1922 par Heyrovsky. Sa fenêtre de potentiel est très étendue dans le domaine cathodique mais très limitée en oxydation. Elle possède une bonne reproductibilité et une surface renouvelable [82]. Cependant, le mercure est extrêmement toxique. Pour

pallier à ce problème, de nouvelles électrodes seront développées. Il s'agit des électrodes de cuivre, de nickel, de cadmium cuivré, de platine, d'or, d'argent et de carbone. Cette dernière est l'une des plus prisée car les matériaux à base de carbone possèdent de multiples propriétés avantageuses en électroanalyse [82]. C'est le cas du graphite, du diamant dopé au bore, des nanotubes de carbone et du carbone vitreux. Le carbone vitreux demeure cependant le matériau d'électrode carboné le plus utilisé.

1.2.1.3.2-Applications des capteurs ampérométriques

Les capteurs ampérométriques sont particulièrement sensibles et précis comparés aux autres types de capteurs électrochimiques [79, 85]. Ils trouvent leur application en immunologie, en médecine notamment dans la détection du glucose et pour le contrôle de la pollution de l'environnement [86, 89]. Le développement des microélectrodes a permis la mise sur pied de microcapteurs destinés aux analyses *in vivo*. Les coûts de ces capteurs ont été substantiellement réduits avec le développement des électrodes sérigraphiées [82].

Malgré ces multiples avantages, ces capteurs sont limités par le manque de spécificité. En effet, dès qu'un analyte a accès à la surface de l'électrode indicatrice, elle peut participer à une transformation électrochimique à condition que le potentiel de l'électrode soit convenable. Pour éviter une superposition des signaux lorsque de multiples analytes présentent des potentiels d'électroactivité voisins, il est courant de modifier la surface de l'électrode par un matériau approprié. Ce dernier sélectionne les espèces chimiques ayant accès à la surface active de l'électrode.

1.2.2- MODIFICATION DE LA SURFACE DES CAPTEURS AMPEROMETRIQUES

La modification des électrodes consiste en la transformation de leurs propriétés surfaciques à travers des processus physiques ou chimiques. Les plus courantes sont faites par formation de liaisons covalentes entre le modifiant et la surface de l'électrode ou encore par immobilisation d'un matériau ou d'une substance à la surface de l'électrode par l'intermédiaire de liaisons faibles.

1.2.2.1- Modification par formation de liaisons covalentes

Elle consiste à réaliser de véritables liaisons chimiques entre le modifiant et le matériau d'électrode. L'exemple type est celui de la réaction des fonctions thiol (-SH) sur des

électrodes d'or avec formation de liaisons Au-S-C [83]. Le greffage d'acide carboxylique, d'alcool, de cétones et d'amines sur des électrodes de carbone en est un autre exemple. Elle peut se faire par voie chimique ou par voie électrochimique assistée, la deuxième méthode étant la plus convoitée [83].

Les électrodes modifiées par ce procédé présentent une porosité limitée. De plus, le renouvellement de leur surface après une série d'analyse est difficile. Leur emploi est par conséquent limité à des applications très spécialisées.

I.2.2.2- Modification par immobilisation d'un matériau ou d'une substance chimique par des liaisons faibles

Cette technique consiste à déposer un matériau ou une substance à la surface d'une électrode pour en modifier les propriétés. La stabilité du modifiant à la surface de l'électrode est assurée par des liaisons faibles (de type Van der Waals). Les modifiants les plus rencontrés dans la littérature sont les enzymes, les nanoparticules métalliques, les polymères et les matériaux aluminosilicatés.

Les aluminosilicates tiennent une place de choix dans cette catégorie de modifiants. En effet, il en existe de nombreuses variétés naturelles ou synthétiques, caractérisés par leur importante stabilité physico-chimique et leurs coûts modérés. Les minéraux argileux représentent une importante classe d'aluminosilicates naturels largement utilisés comme modifiants d'électrode [83]. Considérant la place prépondérante qu'ils occupent dans ce travail, nous avons dédié la section suivante à leur présentation générale.

I.3-GENERALITES SUR LES MINERAUX ARGILEUX

I.3.1- DEFINITION, CLASSIFICATION ET APPLICATIONS

I.3.1.1- Définition

L'argile est un matériau d'origine naturelle qui, rendu plastique au contact avec l'eau, durcit au chauffage ou au séchage. Elle est caractérisée par la taille extrêmement petite de ses particules ($< 2 \mu\text{m}$) constituées de minéraux argileux et non argileux [94]. Seuls les minéraux argileux sont responsables de la plasticité des argiles.

Les minéraux argileux peuvent être d'origine naturelle ou synthétique [94]. Ils se distinguent structurellement par les différents modes d'empilements des couches de base qui

les constituent. Chaque mode correspond à une famille. Ainsi, on distingue les minéraux argileux phylliteux, fibreux et interstratifiés [95].

I.3.1.2- classification des minéraux argileux

I.3.1.2.1- structure générale

Les minéraux argileux sont caractérisés de deux unités de base : des octaèdres et des tétraèdres (Figure 10) :

- Les tétraèdres présents dans les minéraux argileux ont des sommets occupés par des atomes d'oxygène et le centre majoritairement par un atome de silicium. Au sein d'une couche tétraédrique, ces structures sont liées par leurs sommets [95] ;
- Les sommets des octaèdres sont occupés par des hydroxyles et /ou des oxygènes, les centres étant occupés par l'aluminium, le magnésium, le fer, ... Au sein des minéraux argileux, les octaèdres sont liés les uns aux autres par leurs arêtes [95].

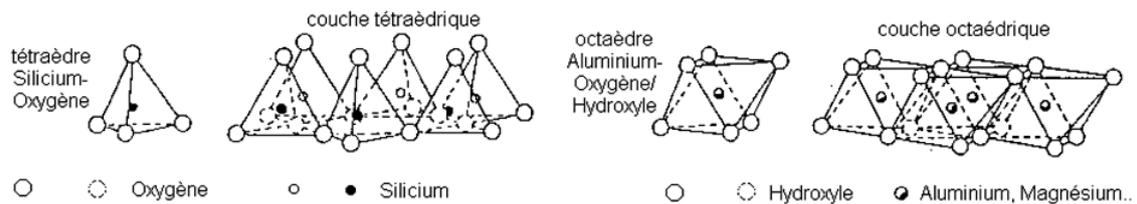


Figure 10 : Structures chimiques et organisation des couches octaédriques et tétraédriques au sein des minéraux argileux [3, 96, 97].

Les couches tétraédriques et octaédriques se lient en partageant un oxygène par les sommets. Le mode d'agencement de ces couches permet d'obtenir deux grandes classes de minéraux argileux. Ainsi, lorsque les couches s'associent pour former un feuillet élémentaire bi-dimensionnel, on obtient les phyllosilicates. Dans le cas des minéraux argileux fibreux, lors de l'association des sites octaédriques et tétraédriques, l'inversion périodique d'un tétraèdre qui donne aux minéraux résultants un aspect fibreux [95].

I.3.1.2.2- Les minéraux argileux phylliteux ou phyllosilicates

Ils sont caractérisés par la superposition répétitive de feuillets suivant l'axe c. L'espace entre deux feuillets adjacents est appelé espace interfeuillet ou interlamellaire. La distance interlamellaire (d_{001}) représentée dans la Figure 11 est une grandeur caractéristique

de cet espace interfeuillet. Le nombre de couches par feuillet permet d'établir un niveau de classification des phyllosilicates. Ainsi, on distingue les phyllosilicates 1:1 et les phyllosilicates 2:1.

- *Les phyllosilicates 1:1*

Le feuillet des phyllites 1:1 est formé de l'agencement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure 11) [95]. Lorsque tous les octaèdres sont occupés, le phyllosilicate est dit trioctaédrique. Lorsque seuls deux octaèdres sur trois sont occupés, il est dit dioctaédrique [98]. La faible tendance à la substitution des cations tétraédriques et octaédriques explique la neutralité électronique du feuillet élémentaire des phyllites 1:1. La d_{001} des minéraux argileux de cette famille se situe autour de 0,7 nm. Les minéraux types représentatifs de cette famille sont la kaolinite (dioctaédrique) et la serpentine (trioctaédrique).

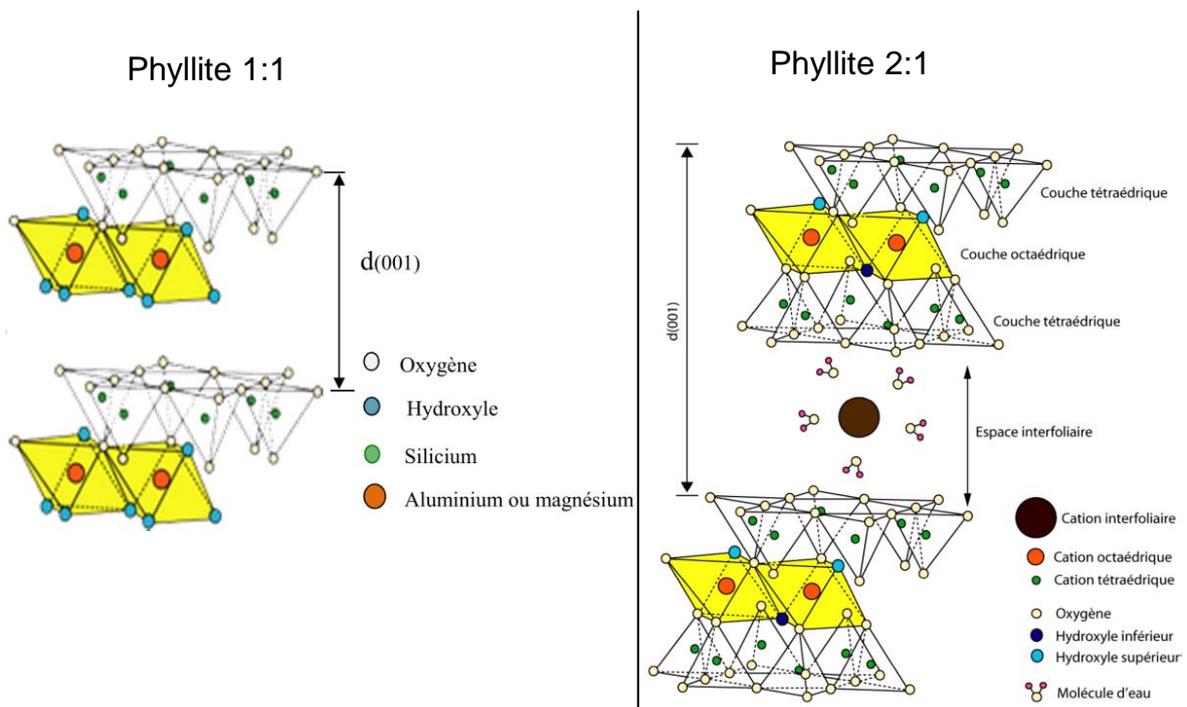


Figure 11 : Représentation tridimensionnelle de la structure générale des minéraux argileux 1:1 et 2:1 [10].

- *Les phyllosilicates 2:1*

Le feuillet des phyllites 2:1 est constitué d'une couche octaédrique coincée entre deux couches tétraédriques (Figure 11). Les sites tétraédriques sont essentiellement occupés par

des atomes de silicium tandis que les sites octaédriques sont occupés par une importante variété de cations portant trois ou deux charges positives (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , ...) [95].

Les substitutions isomorphiques (par des atomes de valences inférieures) dans les sites tétraédriques et octaédriques explique la charge en général négative des minéraux 2:1. Pour compenser cette charge, des cations se logent dans l'espace interfeuillet. Bien qu'il existe des cas où ces cations interfoliaires sont anhydres (micas et illite), ils sont en général hydratés, ce qui est à l'origine de leur caractère gonflable (smectite, vermiculite) [95, 99]. Dans ce groupe, la distance interlamellaire varie de 0,91 à 1,45 nm suivant la nature des espèces chimiques présentes dans l'espace interfoliaire. Ainsi, elle vaut 0,9 nm dans le cas du talc et de la pyrophyllite qui ont un espace interlamellaire non-occupé et 1,45 nm pour la chlorite dont l'espace interfeuillet est occupé par une couche d'aluminium hydroxyde [95].

1.3.1.2.3- Les minéraux argileux fibreux

Les minéraux argileux fibreux tirent leur dénomination de leur aspect fibreux à l'échelle microscopique. Les minéraux types sont la palygorskite et la sépiolite (Figure 12). Structurellement, tout comme les minéraux argileux 2:1, ils sont constitués d'une couche d'octaèdres insérée entre deux couches de tétraèdres siliciques. Une anomalie structurelle provoque une inversion périodique d'un tétraèdre vers une direction opposée. Cet arrangement produit une discontinuité de la couche octaédrique suivant la même périodicité. Ceci induit naturellement la présence de canaux à section rectangulaire (3.7 x 10.6 Å pour la sépiolite et 3.7 x 6.4 Å pour la palygorskite) s'étirant suivant l'axe c ou la direction [001]. Une autre différence notable entre la sépiolite et la palygorskite réside dans le fait que la sépiolite contient essentiellement du magnésium tandis que la palygorskite est constitué à la fois de magnésium et d'aluminium [100-102].

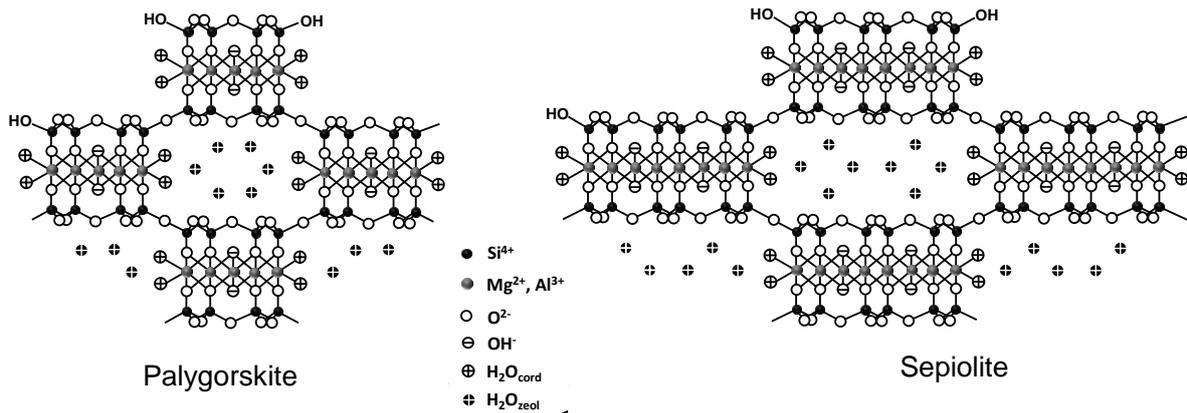


Figure 12: Structures de la palygoskite et de la sépiolite [103].

1.3.1.2.4- Les minéraux argileux interstratifiés

Certains minéraux argileux dits interstratifiés possèdent au moins deux types de feuillets. On distingue les minéraux interstratifiés ordonnés et les minéraux interstratifiés désordonnés ou empilés au hasard représentés sur la Figure 13 [95].

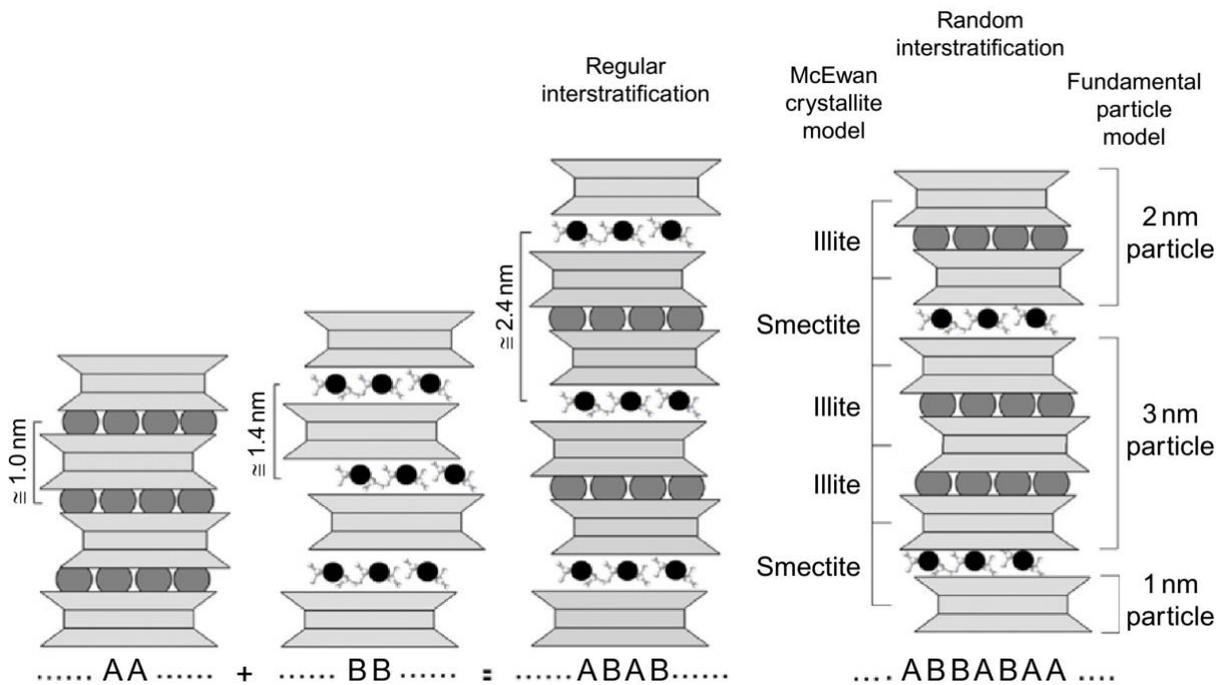


Figure 13 : Exemple de représentations structurales des minéraux argileux interstratifiés ordonnés et désordonnés [95].

Le Tableau III regroupe les principales classes de minéraux argileux et quelques minéraux types.

Tableau III : Classification des minéraux argileux phyllosilicatés [104].

Type de feuillet	Charge par maille	Sous-groupe	Exemples de minéraux dioctaédriques	Exemples de minéraux trioctaédriques
1:1	0	Kaolins	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite	
		Serpentine		Lizardite, berthierine, amesite, cronstedtite, nepouite, kellyite
2:1	0	Talcs-pyrophyllites	Pyrophyllite, ferripyrophyllite	Talc, willemseite, kerolite, pimelite
	$0,2 < x < 0,6$	Smectites	Montmorillonite, beidellite, nontronite, volkonskoite	Saponite, hectorite, saunonite
	$0,6 < x < 0,9$	Vermiculites	Vermiculite dioctaédrique	Vermiculite trioctaédrique
	$0,85 < x < 1$	Micas vrais	Muscovite, celadonite, paragonite	Annite, phlogopite, lepidolite
	$1,8 < x < 2$	Micas durs	Margarite, chernykhite	Clintonite, kinoshitalite, bityite
2:1:1	Variable	Chlorites	Donbassite	Clinochlore, chamosite, pennantite

L'importante variété des minéraux argileux explique la grande diversité des propriétés physico-chimiques largement exploitées dans de nombreux domaines.

I.3.1.3- Applications des argiles

La première utilisation des argiles et la plus connue est leur emploi comme matériau de base pour la fabrication de vases, de pots et d'objets de décoration [1]. Plus tard, leur composition chimique et leurs propriétés de surface sont mises en exergue [2] :

- Dans la production du papier pour leur blancheur et leur propriété abrasive ;
- Dans les industries de peinture pour leur blancheur, la grande variété de leurs particules et leurs propriétés de dispersion ;
- En industrie plastique où la fine taille de leurs particules est exploitée comme charge de polymères ;
- Encéramurgie pour leur malléabilité ;

- Dans la production de produits réfractaires (plus précisément de briques) comme fournisseurs d'oxyde d'aluminium [2, 105].

Les minéraux argileux trouvent également de nombreuses applications notamment en cosmétique, dans le raffinage du pétrole ainsi que pour le contrôle de la pollution environnementale [1, 3, 97, 105, 106].

De nombreux travaux ont montré que les minéraux argileux sont d'excellents candidats pouvant subir des modifications afin d'obtenir des matériaux nouveaux et hautement fonctionnels à forte valeurs ajoutées. De toute cette variété de minéraux argileux, les smectites sont certainement celles qui intéressent le plus les chercheurs de cette filière, ceci pour leurs propriétés physiques et surtout leur importante réactivité.

I.3.2- CAS DES SMECTITES : PROPRIETES, APPLICATIONS ET MODIFICATIONS

Les smectites sont des phyllosilicate 2:1 possédant un feuillet élémentaire chargé négativement (entre 0,2 et 0,6 charges négatives) par maille élémentaire) [95]. C'est ce déficit de charge compensé par des cations (de diverses natures) logés dans l'espace interfoliaire qui est à l'origine de l'essentiel des propriétés de ce minéral.

I.3.2.1-Relation propriété et structure des smectites

I.3.2.1.1-le caractère gonflant

Les cations interfoliaires des smectites sont hydratés. Selon le degré d'humidité du milieu dans lequel ils se trouvent, la sphère d'hydratation de ces cations peut augmenter ou diminuer de volume. Ceci affecte le matériau à l'échelle macroscopique à travers son gonflement. C'est pour cette raison que les smectites sont dénommées argiles gonflantes [95]. Une propriété intéressante découlant de cette aptitude est l'utilisation des smectites pour l'épuration des eaux polluées par des métaux lourds par échange des cations interfoliaires [4-6]. Une démarche similaire est utilisée pour l'élaboration de capteurs électrochimiques dédiés à l'analyse quantitative de métaux lourds dans les eaux [7, 107]. Cette propriété d'échange cationique est également utilisée pour modifier les smectites par des cations organiques ou des ions complexes volumineux. On parle dans ce cas d'intercalation. Il en résulte des matériaux qu'on peut regrouper en deux grandes catégories : les argiles à piliers (pilarclays)

et les argiles hybrides organo-inorganiques toutes deux obtenues après calcination de l'argile [105].

1.3.2.1.2- la surface spécifique

L'agencement des particules d'argiles laisse apparaître des pores de différentes tailles à l'origine de l'importante surface spécifique[3]. En effet, les particules de smectite se disposent en château de carte, ce qui produit une importante mésoporosité. Cette surface spécifique est une propriété essentielle pour des applications comme adsorbant ou en catalyse.

1.3.2.1.3-les groupes fonctionnels de surface

La structure des smectites laisse apparaître sur les bordures des feuillets des fonctions silanols (Si-OH). Ces groupes fonctionnels sont très utiles pour faciliter la dispersion de ce matériau dans une matrice lorsqu'il est utilisé comme charge de polymères (peintures, papiers, plastiques...). De plus, de nombreux travaux montrent que ces groupes fonctionnels sont réactifs et peuvent être modifiés afin de rendre le matériau plus compatible.

A l'état natif, bien que les smectites possèdent des propriétés appréciables, leurs performances demeurent limitées en comparaison d'autres matériaux. Pour cette raison, de nombreux chercheurs exploitent ces propriétés pour améliorer les performances des smectites.

1.3.2.2- Modification physico-chimique des smectites et applications

La modification des smectites peut être physique, chimique ou encore physico-chimique lorsqu'elle est une combinaison des deux.

1.3.2.2.1-Modifications physiques

Le broyage mécanique et l'activation thermique sont les principales modifications physiques répertoriées.

Le broyage mécanique consiste à réduire les particules en des fragments de très faibles tailles à l'aide d'un broyeur. Il en résulte une augmentation notable de la surface spécifique et donc de la réactivité du minéral argileux[108]. Ce procédé est très utilisé pour des applications comme charge de polymères.

Le chauffage est l'un des procédés qui entraîne selon la plage de température une modification de la structure et de la composition des minéraux argileux[109]

Selon la température appliquée lors de la synthèse, il en résulte des produits amorphes ayant de fortes propriétés adsorbantes et la formation de nouvelles phases cristallines [3, 97, 109, 110].

1.3.2.2.2-Modifications chimiques

Dans ce cas, les produits chimiques sont utilisés pour apporter de nouvelles propriétés aux smectites. L'intercalation, l'activation acide et le greffage sont les principales stratégies utilisées.

(i) Intercalation

L'intercalation est l'insertion entre les feuillets de l'argile d'espèces chimiques ioniques ou neutres [5]. La Figure 14 présente le mécanisme d'intercalation d'une espèce chimique dans l'espace interlamellaire d'une smectite.

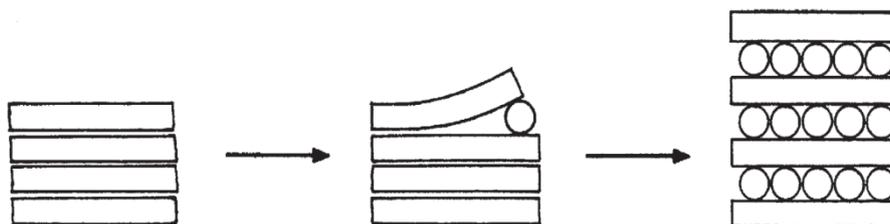


Figure 14 : Mécanisme d'intercalation d'une espèce chimique au sein d'une smectite[5].

A ce jour, de nombreuses espèces chimiques organiques et inorganiques ont été intercalées avec succès entre les feuillets des smectites. Il s'agit des hybrides organo-inorganiques obtenus par intercalation de cations organiques (tensioactifs cationiques, protéines, colorants, ...), des polymères et bien d'autres composés organiques [1, 3, 110]. Ces modifications améliorent la compatibilité des smectites avec d'autres phases lors des applications comme charge de polymères. Les argiles à piliers (pilarclays) représentent également une importante classe de ces matériaux. Ils sont obtenus par intercalation d'hydroxydes métalliques (à base d'aluminium, de fer...) suivie d'une étape de calcination qui induit la formation de piliers inorganiques entre les feuillets. Ces matériaux présentent une importante surface spécifique et sont très utilisés comme adsorbants et en catalyse acide dans l'industrie pétrolière.

(ii) Activation acide

L'activation acide est l'une des méthodes de modification chimique des argiles les plus utilisées. Elle consiste à tremper une certaine quantité d'argile dans une solution d'acide, généralement HCl ou H₂SO₄, de concentration plus ou moins élevée. Il en résulte une dissolution partielle des sites octaédriques du matériau (Figure 15) accompagnée d'un enrichissement en silice et de l'accroissement de l'acidité du matériau. La destruction partielle de la structure de l'argile occasionne également l'augmentation de la surface spécifique et de la porosité [111, 112]. De tels matériaux sont utilisés en catalyse et comme adsorbants.

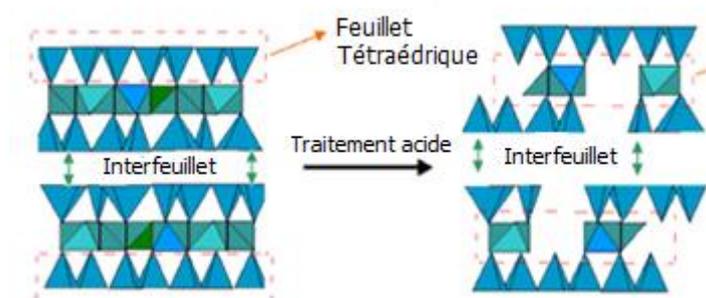


Figure 15 : Schéma du processus de traitement acide d'une smectite [112].

(iii) Greffage

Le greffage permet de fixer une molécule organique sur un support par l'intermédiaire d'au moins une liaison covalente [5]. Dans le cas des smectites, cette liaison se fait en majorité sur les fonctions silanols présentes sur les bordures des feuillets. En général, ce sont les alcoxysilanes qui sont utilisées comme agents de modifications. Il se forme alors des liaisons Si-O-Si entre le modifiant et les groupes silanols [6, 113].

1.3.2.2.3- Application des smectites modifiées en électrochimie

L'une des applications émergentes des argiles est leur emploi comme modifiant d'électrodes pour des analyses électrochimiques. La raison principale réside dans le désir de contrôler le processus d'adsorption à la surface de l'électrode afin d'améliorer la spécificité et les performances du capteur [98, 114]. Grâce à leurs propriétés adsorbantes, les smectites sont les minéraux argileux les plus utilisés dans ce domaine. Ainsi, de nombreux travaux de littérature rapportent leur application comme modifiants d'électrodes, surtout pour la quantification des métaux lourds [1, 7]. De nombreuses applications pour l'électroanalyse de composés organiques sont également rapportées [114, 115]. Dans le cas des métaux lourds,

ces performances sont nettement améliorées par la fonctionnalisation préalable du matériau (intercalation ou greffage). Ainsi, des limites de détection de l'ordre de 10^{-10} M ont été atteintes, avec en plus un gain notable en terme de spécificité [1, 7, 114, 116]. Malheureusement, de telles performances sont rarement obtenues pour la détection des pesticides et autres composés organiques. En effet, lors des analyses, les produits secondaires des réactions électrochimiques se fixent fortement à la surface des électrodes et réduisent leurs surfaces actives. Par conséquent, les limites de détection sont moins intéressantes et pire encore, la réutilisation de l'électrode après une mesure est peu conseillée. La fiabilité des capteurs s'en trouve limitée et les temps d'analyse fortement allongés à cause de la nécessité de renouveler le capteur après une seule mesure. Les électrodes à pâte de carbone permettent de résoudre la majeure partie de ces problèmes. Elles sont stables, faciles à élaborer et leur surface est facilement renouvelable [114].

Dans le cadre de ce travail, nous avons développé des stratégies visant à modifier une smectite d'origine camerounaise par greffage d'un silane organophile. Afin d'améliorer le contrôle du greffage, nous avons au préalable soumis le minéral argileux à un traitement acide, dans le but d'accroître les fonctions silanols de surface et surtout d'induire leur présence dans l'espace interlamellaire. Le matériau organophile obtenu a été utilisé comme modifiant d'une électrode à pâte de carbone appliquée à la quantification de deux pesticides très fortement utilisés au Cameroun, la carbendazime et le glyphosate. La combinaison du greffage contrôlé du silane organophile et l'usage de l'électrode à pâte de carbone, permettrait d'améliorer notablement la sensibilité et la fiabilité du capteur électrochimique pour l'électroanalyse de ces deux pesticides organiques.

Au sein de notre équipe de recherche, nous développons depuis quelques années des travaux sur la fonctionnalisation des smectites destinées à la modification des électrodes conventionnelles à des fins électroanalytiques, le but étant d'accroître leurs performances (sensibilité, spécificité, robustesse, ...). Ceci passe par l'utilisation de matériaux locaux, peu coûteux et qui ne posent pas de problèmes environnementaux. Deux grandes familles de matériaux obtenus respectivement par intercalation et par greffage ont été développées avec des applications pour la détection des métaux lourds, des colorants et des pesticides. Aucun travail à notre connaissance n'a été effectué sur le contrôle précis du greffage de composés sur les surfaces à la fois internes et externes des smectites avec une application pour la détection de pesticides peu hydrosolubles.

*CHAPITRE II : MATÉRIEL ET
MÉTHODES EXPÉRIMENTALES*

Ce chapitre regroupe les informations sur la collecte, la modification, la caractérisation et les applications électrochimiques des matériaux utilisés dans le cadre de ce travail. Un accent est mis sur la présentation des techniques de caractérisation et les méthodes électrochimiques utilisées.

II.1- REACTIFS CHIMIQUES

Le Tableau IV présente la liste des réactifs utilisés lors de la modification des minéraux argileux et pour les travaux en électrochimie.

Tableau IV : Formules chimiques, puretés et origines des réactifs utilisés.

Réactifs	Formules chimiques	Pureté (%)	Sources
Acidechlorhydrique	HCl	37	Scharlau
Solution d'argent nitrate 0.05 N	AgNO ₃	/	GFS Chemicals
Brij 56 (1-(2-méthoxyéthoxy)hexadécane)	C ₁₉ H ₄₀ O ₂	/	Merck
Carbendazime	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	99,5	Fluka
Carbone de Lorraine	/	100	Groupe Pechiney
Calcium chlorure	CaCl ₂	80	Labosi
Cétyltriméthylammonium bromure (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	/	Prolabo
Dodécylamine	C ₁₂ H ₂₇ N	98	Merck
Ethanol	C ₂ H ₆ O	99	Fisher Scientific
Ethylène glycol	C ₂ H ₆ O ₂	99,5	Merck
Potassium hexacyanatoferate (III)	K ₃ Fe(CN) ₆	100	Prolabo
Glyphosate	C ₃ H ₈ NO ₅ P	96	Aldrich
Huile de silicone 550		100	Prolabo
Méthanol	CH ₃ OH	99,8	Prolabo
Potassium bromure	KBr	100	Pike Technologies
Potassium chlorure	KCl	99-100,5	Synth
Potassium hydroxide	KOH	86,3	Prolabo
Potassium dihydrogénophosphate	KH ₂ PO ₄	100	Sörensen
Hexaamineruthénium(III) chlorure	Ru(NH ₃) ₆ Cl ₃	98	AcrosOrganics
Sodium chlorure	NaCl	≥ 99,5	Sigma-Aldrich
Sodium monohydrogénophosphate	Na ₂ HPO ₄ , 12 H ₂ O	99-102	Panreac
Cuivre sulfate	CuSO ₄	/	Acros Organic
Magnésium sulfate	MgSO ₄	/	M&B
Toluène	C ₇ H ₈	99,9	Fisher Scientific
Octyltriéthoxysilane	C ₁₄ H ₃₂ O ₃ Si	≥ 97,5	Aldrich

II.2- MINÉRAUX ARGILEUX : PRÉPARATION ET MODIFICATION

Le matériau de base de ce travail est une montmorillonite récoltée dans la localité de Sagba située dans la région du Nord-Ouest Cameroun. Il est dénommé Sa. La composition chimique et quelques propriétés physico-chimiques de ce minéral argileux (Tableau V) ont été obtenues à partir des caractérisations effectuées par Tonle [3, 6].

Tableau V : Compositions minéralogiques, chimiques et propriétés physico-chimiques de l'argile naturelle Sagba [3].

Propriétés physico-chimiques	
Coloration	Beige, blanc grisâtre ou blanchâtre
Capacité d'échange cationique (CEC)	78,2 meq/100g
Surface spécifique	86 m ² /g
Consistance	Compacte
Rhéologie	Plastique
Composition minéralogique	
Montmorillonite	79,2%
Quartz	10%
Feldspath	5%
Hématite	2,53%
Ilménite	0,1%
Composition chimique	
SiO ₂	63,36%
Al ₂ O ₃	14,58%
Fe ₂ O ₃	4,24%
MnO	< 0,03%
MgO	0,23%
CaO	0,70%
Na ₂ O	0,39%
K ₂ O	2,34%
TiO ₂	0,20%
P ₂ O ₅	< 0,05%
Perte au feu	13,79%
Total	99,83%

II.2.1- COLLECTE DE LA FRACTION FINE

La fraction fine d'argile de diamètre inférieur à 2 µm a été obtenue par sédimentation suivant la loi de Stokes [1, 3, 10, 117]. Cette loi permet de déterminer la distance parcourue

par une particule de diamètre et de densité connus lorsqu'elle est en chute libre dans un fluide.

Dans le cadre de ce travail, nous avons introduit 20 g d'argile fraîchement prélevée dans 1 L d'eau déionisée. Le mélange est agité vigoureusement pendant 20 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. La suspension est ensuite transvasée dans une éprouvette où la fraction fine est collectée sur la base de la loi de Stokes (Equation 3) qui donne une relation entre la distance parcourue par les particules d'argiles par unité de temps en fonction de leur taille et de leur densité.

$$v = \frac{2r^2(\varphi^s - \varphi^f)}{9\eta} g = cr^2 = \frac{x}{t} \quad (\text{Eq. 3})$$

Avec η est la viscosité du fluide (en Poise), v la vitesse de chute des particules (cm/s), r le rayon de la particule supposée sphérique (cm), φ^s la densité du solide, φ^f la densité du fluide, c la constante de Stokes, g l'accélération de la pesanteur (cm/s²) et x la distance parcourue par les particules en (cm) juste avant le siphonage au temps t (s).

En considérant $g = 9,78 \text{ m/s}^2$ à Yaoundé, $\varphi^s = 2,65$, $\eta = 8,904 \cdot 10^{-3}$ Poises à 25°C, on trouve que pour les particules de diamètre $< 2 \mu\text{m}$, le siphonage doit se faire après 6 h 51 min sur une distance $x = 10 \text{ cm}$. Ainsi, après un temps de sédimentation de 6h51min, la fraction fine ($< 2\mu\text{m}$) est concentrée dans une colonne d'une hauteur de 10 cm qu'il suffit de recueillir par siphonage. Après sédimentation, la fraction fine (dénommée Sa) est recueillie, séchée et broyée finement avant d'être conservée dans un flacon hermétiquement fermé.

II.2.2- PREPARATION DE L'ARGILE SODIQUE

Le minéral argileux de la fraction fine contient dans son espace interfoliaire divers types de cations compensateurs qui confèrent au matériau des propriétés parfois variables. Le processus d'homoionisation permet d'obtenir un matériau ne possédant qu'un seul type de cation dans l'interfoliaire, ce qui assure son homogénéité lors des réactions chimiques.

Dans notre cas, les cations interfoliaires ont été remplacés par des ions Na⁺. Pour y parvenir, 5 g de la fraction fine sont introduits dans un récipient contenant 500 mL d'une solution aqueuse de NaCl 1 M et l'ensemble est agité pendant 24 h. Le matériau est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau déionisée pour éliminer l'excédent de NaCl. L'élimination complète du NaCl est confirmée par le test à négatif au nitrate d'argent dans le surnageant

recueilli après centrifugation. Après séchage à l'étuve, le matériau résultant est broyé finement jusqu'à passage complet à travers les mailles (de diamètre 100 μm) d'un tamis. Le matériau (dénommé Na-Sa) ainsi obtenu est conservé dans un flacon hermétiquement fermé.

II.2.3- TRAITEMENT ACIDE DU MINERAL ARGILEUX SODIQUE

L'argile homoionique a été traitée à l'acide chlorhydrique afin de générer des fonctions Si-OH dans l'espace interlamellaire suite à l'hydrolyse acide partielle des siloxanes. Pour ce faire, 5 g de Na-Sa sont agités pendant 24 h dans 500 mL d'une solution de HCl 0,5 M. Le matériau est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau déionisée pour éliminer l'excédent d'acide. L'élimination complète des chlorures est confirmée par le test négatif au nitrate d'argent dans le surnageant recueilli après centrifugation. Après séchage à l'étuve, le matériau est broyé jusqu'à passage complet à travers les mailles (de diamètre 100 μm) d'un tamis. Le matériau (dénommé H-Sa) ainsi obtenu est conservé dans un flacon hermétiquement fermé.

II.2.4- MODIFICATION DES ARGILES PAR GREFFAGE DE L'OCTYLTRIOXYSILANE (OTES)

Les matériaux Na-Sa et H-Sa ont été modifiés par greffage de l'octyltriéthoxysilane (OTES). L'influence de la nature du solvant de synthèse sur le matériau hybride obtenu a été évaluée en réalisant la modification dans deux solvants. Il s'agit de l'éthylène glycol (EG) et du toluène (Tol). EG a été choisie pour sa capacité à provoquer le gonflement du minéral argileux (par intercalation dans l'espace interfoliaire) contrairement au toluène[118, 119].

II.2.4.1- Greffage de OTES dans l'éthylène glycol

Dans 30 mL d'EG, on introduit 0,6 g d'argile (Na-Sa ou H-Sa) et le mélange est mis sous agitation pendant 30 min à une température de 130 °C. Ensuite, 2,5 mL d'OTES sont incorporés dans la suspension et le mélange agité sous azote à la même température pendant 24 h. Le solide obtenu est récupéré par filtration puis lavé 3 fois avec de l'éthanol avant d'être séché à l'étuve sous vide à 110 °C pendant 12 h. Le matériau est agité dans 30 mL d'éthanol pendant 24 h et lavé de nouveau à 3 reprises dans ce même solvant afin de faciliter l'élimination de l'EG qui pourrait être présent dans l'espace interlamellaire. Les matériaux résultants du greffage de OTES en utilisant EG comme solvant sont dénommés Na-Sa-

OTES/EG ou H-Sa-OTES/EG selon que Na-Sa ou H-Sa a été utilisé comme matériau de base pour le greffage.

II.2.4.2- Greffage de OTES dans le toluène

Le processus de modification dans le toluène suit les étapes décrites précédemment. Seules quelques différences sont à relever. La température de synthèse est cette fois de 110 °C. Après greffage, le matériau est lavé à 3 reprises avec du toluène. Il est ensuite séché à l'étuve sous vide à 110 °C pendant 12 h. Les matériaux résultants du greffage de OTES en utilisant le toluène comme solvant sont dénommés Na-Sa-OTES/Tol ou H-Sa-OTES/Tol selon que Na-Sa ou H-Sa a été utilisé matériau de base pour le greffage.

II.3- TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la diffractométrie des rayons X (DRX), la mesure de la surface spécifique et la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du ¹³C (RMN¹³C) ont été utilisées pour caractériser les divers matériaux.

II.3.1- DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X (DRX)

La DRX exploite la diffraction des rayons X par les plans atomiques organisés de façon régulière pour l'élucidation des structures cristallines. La connaissance de la valeur de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X assurant une diffraction permet de déterminer de manière précise la distance séparant les plans d'atomes impliqués dans le phénomène de diffraction (distance inter-réticulaire). C'est la relation de Bragg présentée à l'Equation 4 qui établit cette équivalence entre la distance inter-réticulaire et l'angle de diffraction.

$$2d_{(h,k,l)} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec n l'ordre de réflexion (nombre entier), θ (°) l'angle de réflexion ou angle de Bragg, $d_{(h,k,l)}$ (Å) la distance inter-réticulaire des plans (hkl) correspondants et λ (Å) est la longueur d'onde de la radiation utilisée.

Cette technique est très importante pour la caractérisation des minéraux argileux. Elle permet de contrôler leur cristallinité au cours des étapes de modification et surtout pour mettre en évidence l'intercalation d'espèces chimiques entre les feuillets. En effet, l'insertion

de composés dans l'espace interlamellaire des minéraux argileux phylliteux s'accompagne d'une expansion des feuillets. Ceci se traduit par un accroissement de la distance séparant les plans 001 (augmentation de la valeur des d_{001}).

Dans le cadre de ce travail, les diffractogrammes ont été enregistrés sur des matériaux en poudre. L'appareil utilisé est un diffractomètre de marque *Rigaku Ultima IV*, disposant d'une cathode de cuivre produisant un faisceau de rayons X de longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$. Le dispositif est alimenté par un générateur opérant sous une tension de 45 kV et une intensité de courant de 40 mA.

II.3.2- SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (IRTF)

La spectroscopie IRTF est une technique d'analyse très utilisée pour la caractérisation structurale de nombreux composés organiques. Elle permet de mettre en évidence les liaisons entre différents atomes présents dans un matériau ou dans un composé. Ainsi, la spectroscopie IRTF est très efficace pour l'identification des groupes fonctionnels. Dans le domaine de la chimie des matériaux, elle permet de déceler les changements structuraux survenus suite à leur modification [3, 117, 120]. Dans la pratique, lors de l'analyse d'un matériau par spectroscopie IRTF, un faisceau de rayonnements électromagnétiques appartenant au domaine de l'IR est envoyé vers l'échantillon. Lorsque la fréquence d'une des radiations monochromatiques correspond à la fréquence de vibration (déformation, valence, ...) d'une liaison, elle est absorbée. Cette absorption se traduit sur le spectre IR de l'échantillon par l'apparition d'une bande d'absorption caractéristique de la liaison chimique considérée. Le spectre IR ainsi obtenu est alors exploité pour déterminer les différents groupements fonctionnels et liaisons interatomiques présents dans l'échantillon analysé [121, 122].

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre IRTF de marque Alpha de la firme *Bruker Alpha-P*, opérant en mode transmission dans la gamme spectrale comprise entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Avant toute analyse, une pincée de l'échantillon à analyser est broyée longuement dans un excès de KBr jusqu'à obtention d'un mélange homogène. La pastille utilisée pour l'analyse est ensuite préparée à partir de cette poudre en utilisant une presse manuelle.

II.3.3- ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une méthode d'analyse qui consiste à suivre les variations de masses d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température progressive et contrôlée sous une atmosphère donnée. Elle permet ainsi d'identifier au sein d'un matériau des processus susceptibles d'affecter sa masse. Il s'agit entre autres de la déshydratation, la déshydroxylation, l'oxydation...[123]

L'ATG est très utilisée pour la caractérisation des minéraux argileux phylliteux. En effet, ces matériaux possèdent des températures de déshydroxylation bien caractéristiques, l'ATG peut donc être employée efficacement pour l'identification de certains minéraux argileux. Lorsque ces matériaux sont modifiés par des composés organiques, leur décomposition s'accompagne d'une perte de masse, ce qui permet de mettre leur présence en évidence et lorsque les conditions sont réunies de les quantifier[1, 123]

Dans le cadre de ce travail, l'ATG a été réalisée sur un appareil de marque *TA Instruments*, modèle *Q5000*. L'échantillon a été chauffé à une vitesse de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ entre $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous un flux d'azote constant de 25 mLmin^{-1} .

II.3.4- DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR ADSORPTION-DESORPTION DE L'AZOTE

Lorsqu'un gaz est en contact avec une surface solide, il s'y adsorbe sous certaines conditions [124, 125]. Si la surface de contact entre la molécule de gaz et le solide est connue, il est possible à saturation d'utiliser cette stratégie pour mesurer la surface recouverte encore appelée surface spécifique. Cette méthode a été utilisée par Brunauer, Emmet et Teller (méthode BET) afin de déterminer la surface spécifique des matériaux [3, 10, 96, 97, 117].

Expérimentalement, l'échantillon est placé dans un tube où il subit un dégazage préalable afin d'éliminer les molécules d'eau ou de CO_2 adsorbées. La masse de l'échantillon est ensuite enregistrée. Le récipient est ensuite plongé dans un bain réfrigérant et l'hélium y est introduit afin de déterminer le volume du tube qui n'est pas occupé par l'échantillon. Après retrait de l'hélium, un gaz (l'adsorbat) est introduit dans le milieu [124, 125]. Plusieurs gaz dont le krypton et l'argon peuvent jouer le rôle d'adsorbat. L'azote est le plus utilisé à cause de son abondance (78% de l'atmosphère). C'est ce dernier, couramment utilisé en chimie des matériaux, qui a été choisi pour cette étude [124, 125]. L'insertion de l'azote est

progressive et après chaque ajout, les mesures des pressions à l'équilibre sont effectuées. Elles sont ensuite utilisées pour le tracé de l'isotherme d'adsorption [3, 96, 97]. Cette courbe représente le volume de gaz adsorbé en fonction du rapport de la pression relative du gaz par la pression de vapeur saturante (P/P_0). Leur forme est spécifique de la texture du matériau, de la structure des pores et du mécanisme d'adsorption mis en jeu [96, 97, 117, 125]. La désorption contrôlée de l'azote adsorbée (courbe de désorption) permet d'évaluer la distribution des pores [125, 126].

Les mesures des surfaces spécifiques ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque *Micromeritics analyzer*, modèle *ASAP 2010*. Il permet de mesurer les quantités de gaz adsorbé en fonction de la pression d'équilibre à 77 K. L'échantillon, d'une masse de 0,2 g, est préalablement dégazé sous vide à 110 °C avant l'analyse. Un logiciel intégré dans l'appareil permet d'obtenir automatiquement les différentes grandeurs issues des isothermes d'adsorption/désorption enregistrés.

II.3.5- RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE ^{13}C EN PHASE SOLIDE

Le principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN) repose sur le fait qu'un noyau atomique ayant un spin nucléaire non nul possède un moment magnétique qui prend une certaine orientation (positive ou négative) en présence d'un champ magnétique externe. Ce principe est utilisé pour élucider les structures des molécules à partir des noyaux tels que ^1H , ^{27}Si , ^{19}F [1, 121, 122]. Le ^{13}C , exploité pour la détermination de la structure de la chaîne carbonée des molécules étudiées [1], présente cependant un inconvénient majeur : il est difficile à détecter en RMN à cause de sa faible abondance (environ 1,1 %) et de sa constante gyromagnétique peu élevée (soit 4 fois inférieure à celle du ^1H) [121, 122]. Pour pallier à ce problème, la RMN CP-MAS (*Cross Polarization-Magic Angle Spinning*) est appliquée. Elle favorise le transfert de l'aimantation du ^1H au ^{13}C couplé, ce qui conduit à une amélioration de l'intensité du signal [1, 127]. Les résultats sont obtenus sous la forme d'un spectre RMN, représentant les signaux de résonance (pics) en fonction des déplacements chimiques [122].

Les spectres RMN CP-MAS à l'état solide du ^{13}C ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre *Bruker AVANCE 200* fonctionnant à une vitesse de rotation de 4,5 kHz.

Après les multiples caractérisations physico-chimiques, une caractérisation électrochimique a été réalisée avant l'emploi des matériaux élaborés pour la détection électrochimique des pesticides.

II.4- PROCEDURES DE CARACTERISATION ET D'ANALYSES ELECTROCHIMIQUES

La voltampérométrie a été utilisée pour la caractérisation des matériaux et pour leur application comme modifiants d'électrodes destinés à la détection de quelques pesticides.

II.4.1- ELABORATION DES CAPTEURS VOLTAMPEROMETRIQUES

II.4.1.1- Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail pour les analyses électrochimiques (Figure 16) est constitué d'un potentiostat μ -autolab relié à un ordinateur et piloté par le logiciel GPES (*General Purpose Electrochemical System*).

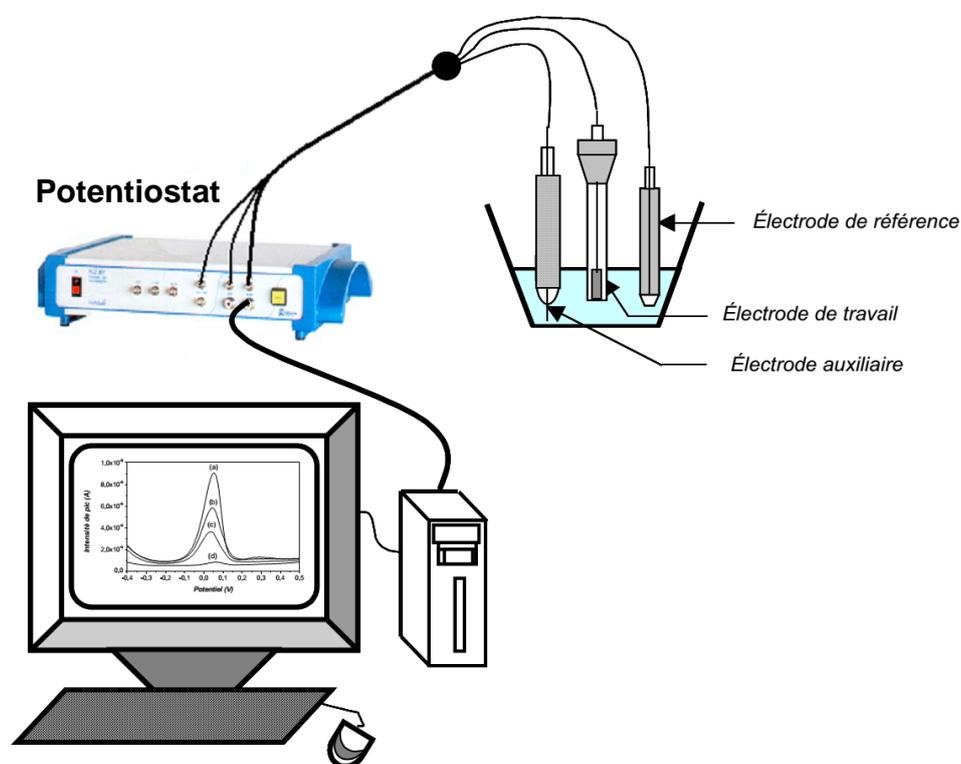


Figure 16 : Dispositif expérimental pour analyses électrochimique[3].

Sur le potentiostat sont connectées trois (3) électrodes plongeant dans une solution électrolytique : une électrode de référence au calomel saturé, un fil de platine comme contre-électrode et une électrode de travail [3]. C'est à la surface de cette dernière que se déroulent les échanges électroniques contrôlés et mesurés par le potentiostat. Deux types d'électrodes de travail modifiées par les matériaux synthétisés ont été utilisés dans le cadre de ce travail : l'électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'argile et l'électrode à pâte de carbone.

II.4.1.2- Electrode à film d'argile

L'électrode de carbone vitreux, au regard de ses propriétés intéressantes (faible porosité, large fenêtre d'électroactivité, stabilité thermique), est l'une des plus utilisées [85]. De plus, il est possible de modifier sa surface de manière relativement aisée par un matériau (polymère, minéral argileux, silice, matériau ligneux...) afin d'améliorer sa spécificité ou sa sensibilité.

Dans ce travail, l'électrode de carbone vitreux a été modifiée par *drop coating* [3, 117]. Pour ce faire, 10 µL de suspension d'argile 2 gL⁻¹ préalablement homogénéisée à l'aide d'une table agitante ont été déposés à la surface de l'électrode. Les suspensions à base de Na-Sa et H-Sa ont été préparées dans de l'eau déionisée. Celles à base de Na-Sa-OTES/EG, Na-Sa-OTES/Tol, H-Sa-OTES/EG et H-Sa-OTES/Tol ont été préparées dans un mélange eau/méthanol (rapport volumique 20%) afin de faciliter la dispersion des particules d'argiles rendues organophiles par le greffage du silane.

Les électrodes à film d'argile ont été utilisées exclusivement pour la caractérisation électrochimique des matériaux synthétisés à l'aide de deux sondes électrochimiques anioniques et cationiques ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$).

II.4.1.3- Electrode à pâte de carbone

L'électrode à pâte de carbone (EPC) est une électrode composite contenant au moins du carbone graphite comme matériau de base et un liant qui assure la cohésion du mélange. Sa surface active est ainsi constituée de microélectrodes dispersées dans le liant et interconnectées [85]. Comparée à l'électrode de carbone vitreux, sa surface active est facilement et rapidement renouvelable, ce qui rend son utilisation aisée [3]. Il est aussi facile de la modifier : la méthode consiste à incorporer le matériau servant de modifiant au carbone et au liant avant d'effectuer le mélange [79, 82].

L'EPC a été employée lors des analyses de la carbendazime et du glyphosate. Elle a été préparée en mélangeant de fines particules de carbone de Lorraine (carbone graphite) et de l'huile de silicone (liant) dans les proportions massiques 70/30. La pâte parfaitement homogène obtenue est introduite dans un embout en téflon muni d'une tige en acier inoxydable qui assure le contact électrique. Avant utilisation, la surface active de l'EPC est polie sur une feuille de papier jusqu'à obtention d'une surface lisse [126]. La préparation des EPC modifiées suit le même processus, avec cependant l'ajout du matériau modifiant (X).

Dans ce cas, les proportions carbone/modifiant/huile de silicone sont de 70-X/X/30. Dans le cadre de ce travail, la valeur de X est comprise entre 10 et 1.

II.4.2- TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES UTILISEES

Dans ce travail, trois techniques électrochimiques ont été utilisées : la voltammétrie cyclique, la voltammétrie à ondes carrées et la voltammétrie différentielle impulsionnelle.

II.4.2.1- Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique simple habituellement utilisée pour l'étude d'un nouveau composé ou une nouvelle électrode. Elle fournit entre autres des informations essentielles sur la cinétique des réactions électrochimiques et permet de mettre en évidence les systèmes redox mis en jeu [1, 121, 128].

La voltampérométrie cyclique consiste à effectuer un balayage linéaire et cyclique de potentiels à vitesse constante, entre deux valeurs extrêmes de potentiels (potentiel initial (E_i) et potentiel final (E_f)). La Figure 17 présente le signal obtenu dans le cas d'une solution électrolytique contenant une espèce chimique réductrice (Red) appartenant à un couple redox Ox/Red. Au cours du balayage aller Red s'oxyde pour former l'oxydant correspondant (Ox) en faisant apparaître un courant de pic d'oxydation (i_{pa}). Lors du balayage retour, Ox se réduit en faisant apparaître un courant de pic de réduction (i_{pc}). Ces différents processus électrochimiques sont également caractérisés par les potentiels de pics anodique et cathodique (E_{pa} et E_{pc}) [1, 3, 118, 125, 128].

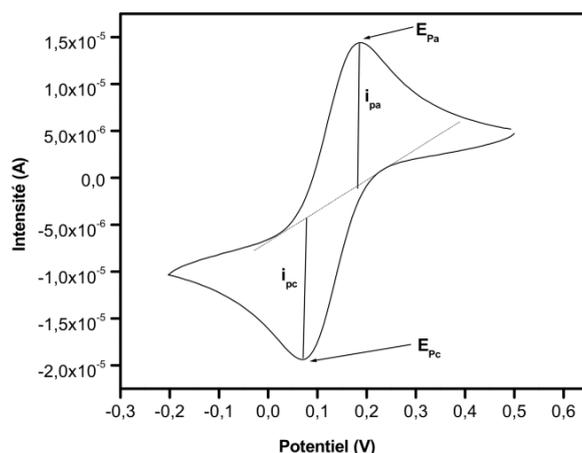


Figure 17 : Voltammogramme obtenu dans le cas d'un système réversible idéal. E_{pa} (potentiel du pic anodique), E_{pc} (potentiel du pic cathodique), i_{pa} (courant de pic anodique) et i_{pc} (courant de pic cathodique).

Cette technique électrochimique a été utilisée pour la caractérisation électrochimique des matériaux (en utilisant les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ à des concentrations de 10^{-4}M comme sondes électrochimiques) sur les électrodes à films et pour les études préliminaires portant sur le comportement électrochimique des pesticides sur EPC. En pratique, le composé à analyser est dissout dans la solution électrolytique ($\text{NaCl } 10^{-1}\text{ M}$ ou tampon phosphate $0,1\text{ M}$) et le balayage multicyclique effectué entre deux valeurs extrêmes de potentiels.

II.4.2.2- Voltammétrie différentielle impulsionnelle

La Voltammétrie différentielle impulsionnelle (DPV) sert à l'analyse d'espèces présentes dans la solution à de faibles concentrations. Comme toutes les méthodes impulsionnelles, elle présente une bonne sensibilité grâce au rapport courant faradique/courant capacitif important et aux temps d'analyse relativement courts [117].

Lors de la mesure, le balayage de potentiel consiste à effectuer une série d'impulsions en suivant le programme présenté à la Figure 18(a). Le courant est mesuré avant l'impulsion et juste avant sa fin. La différence de courants ainsi obtenue est enregistrée en fonction de la tension de balayage. Le signal obtenu a l'allure d'une gaussienne (Figure 18(b)) représentant la variation de la différence entre les deux courants échantillonnés en fonction du potentiel.

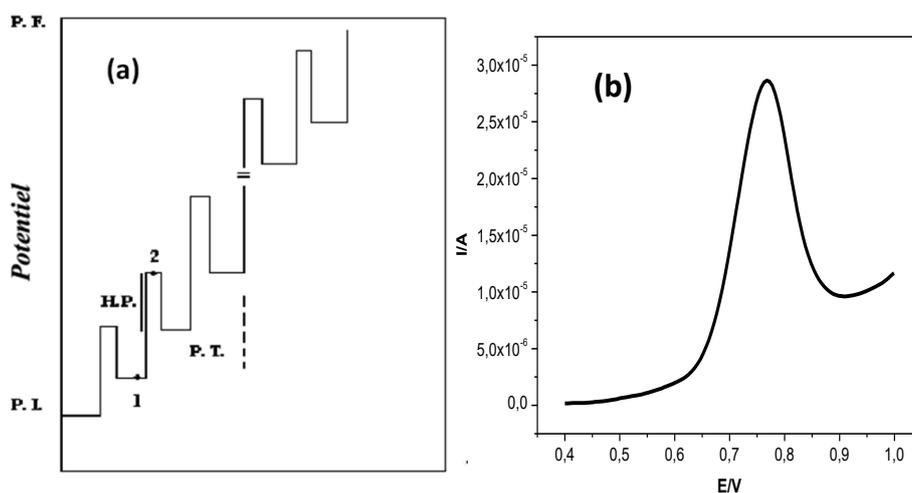


Figure 18 : Programmation en potentiel utilisée en voltammétrie à ondes carrées (a) et exemple de voltammogramme obtenu (b). P.I. : potentiel initial, P.F. : potentiel final, L.P. : largeur de l'impulsion, H.P. : hauteur de l'impulsion, P.T. : intervalle de temps [128].

Cette méthode a été utilisée lors de l'analyse de la carbendazime à l'aide de l'électrode à pâte de carbone modifiée. La procédure de détection électrochimique se déroule en deux étapes [97] :

- Une préconcentration à circuit ouvert. Elle consiste à immerger l'électrode dans une solution contenant de la carbendazime pendant une durée convenable ;
- Après rinçage de l'électrode à l'eau déionisée, la détection du pesticide accumulé à la surface de l'électrode est effectuée par DPV dans la solution électrolytique de tampon phosphate 0,1 M.

II.4.2.3- Voltammétrie à ondes carrées

La Voltammétrie à ondes carrées (SWV) est une technique sensible au même titre que la DPV. Son principal avantage par rapport à la DPV est qu'elle permet de faire varier le potentiel à des valeurs beaucoup plus élevées et de diminuer le temps de mesure. La sensibilité de la technique est ainsi améliorée par l'augmentation du rapport courant faradique/courant capacitif [83, 129]. Le principe consiste à appliquer, à l'aide du potentiostat, une série d'impulsions ondes carrées superposées et à pas croissants de potentiel (Figure 19)[117]. Le courant mesuré est la différence entre les courants mesurés à la fin de chaque impulsion montante et descendante de l'onde carrée. Cette différence de courant est proportionnelle à la concentration de l'espèce analysée et se traduit par un pic dont le potentiel est lié au système rédox étudié [3, 117, 128].

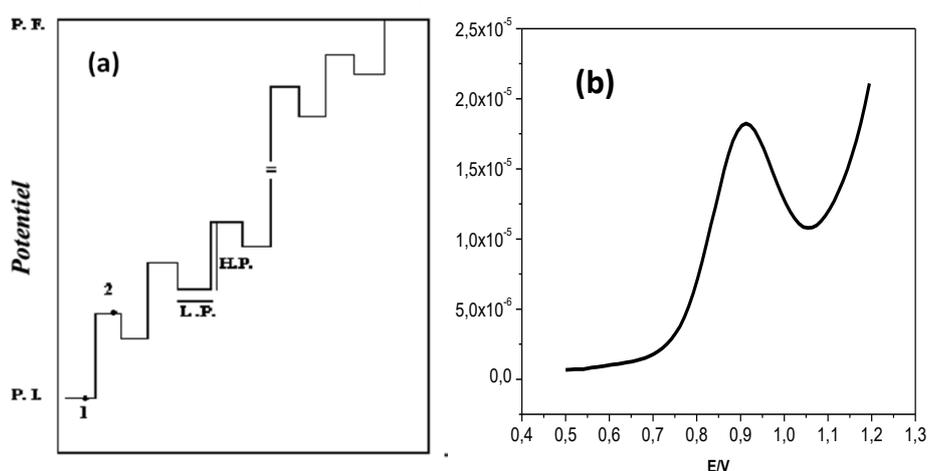


Figure 19 : Programmation en potentiel utilisées en voltammétrie à ondes carrées. P.I. : potentiel initial, P.F. : potentiel final, L.P. : largeur de l'impulsion, H.P. : hauteur de l'impulsion, P.T. :intervalle de temps [3].

Cette méthode a été utilisée pour la détection du glyphosate dans le tampon phosphate 10^{-1} M (solution électrolytique) à l'aide d'une électrode à pâte de carbone modifiée. Ici, la procédure de pré-concentration n'est pas utilisée. Le signal est immédiatement enregistré lorsque l'électrode de travail est plongée au sein de la solution électrolytique contenant le glyphosate.

II.5- ANALYSE DU GLYPHOSATE PRESENT DANS LES SOLS

L'analyse du glyphosate dans des échantillons de sol a été réalisée afin d'évaluer l'efficacité du capteur en milieu réel.

II.5.1- PRELEVEMENT ET ECHANTILLONNAGE DU SOL

L'échantillonnage a été effectué dans un champ régulièrement cultivé et situé au quartier Nsam-Efoulan (Ville de Yaoundé, région du Centre, Cameroun). C'est un sol rouge latéritique. Des prélèvements sur une profondeur de 10 cm ont été effectués sur 3 sites de la plantation et mélangés à masses égales pour obtenir un seul échantillon composé. L'échantillon est séché à l'air libre, broyé dans un mortier et tamisé à l'aide d'un tamis dont le diamètre de mailles est de 3,3 mm. L'échantillon de sol est conservé dans un flacon hermétiquement fermé. Cet échantillon de sol a été utilisé pour l'évaluation de l'aptitude des capteurs élaborés à déterminer des concentrations résiduelles de glyphosate présente dans le sol.

II.5.2- ETUDE DE L'ADSORPTION DU GLYPHOSATE COMMERCIAL

L'étude de l'adsorption du glyphosate par les sols a été réalisée afin de montrer que le capteur développé peut être utilisé au même titre que les méthodes d'analyse usuelles pour le suivi de l'accumulation de ce pesticide dans le sol. Pour ce faire, une série de flacons contenant 5 mL de solutions de glyphosate à des concentrations connues et 25 mg de l'échantillon de sol sont agités à température ambiante pendant 1 h. Après centrifugation, les concentrations résiduelles de glyphosate dans les surnageants sont déterminées par électrochimie à l'aide du capteur élaboré. La méthode des ajouts dosés a été appliquée pour la détermination des concentrations. Cette méthode consiste à introduire dans la solution électrolytique un volume donné de solution contenant du glyphosate à une concentration inconnue. Après avoir enregistré le signal correspondant, plusieurs ajouts de standards de

glyphosate (10^{-5} M) dans la solution électrolytique permettent par la suite de déterminer graphiquement la concentration de la solution inconnue.

Les concentrations résiduelles déterminées sont par la suite utilisées pour tracer la courbe représentant la quantité de glyphosate adsorbée à l'équilibre (Q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e).

II.6- ANALYSE DU GLYPHOSATE PRESENT DANS LES FORMULATIONS COMMERCIALES

Cette étude a été réalisée dans le but de déterminer la quantité de glyphosate présente dans quelques formulations disponibles sur le marché camerounais. Les marques sélectionnées (Cleanfarm, Glyfomax, Kalach et Roundup) ont été utilisées pour préparer des solutions mères de concentration 12,5 g/L. La méthode des ajouts dosés est par la suite utilisée pour la détermination des concentrations des solutions mères et par la suite des pourcentages de glyphosate dans les formulations.

*CHAPITRE III : RESULTATS ET
DISCUSSION*

III.1-CARACTERISATION DES MATERIAUX SYNTHETISES

III.1.1-CARACTERISATIONS PHYSICO-CIMIQUES DES MATERIAUX

III.1.1.1-Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

III.1.1.1.1-Traitement acide du matériau

Les fonctionnalités des smectites exploitées pour le greffage sont en majeure partie localisées sur les bordures des feuillets. Malheureusement, la faible abondance de ces hydroxyles limite les taux de greffage qu'il est possible d'atteindre. Certains travaux indiquent la présence des fonctions OH dans l'espace interlamellaire à cause des défauts de structure dans les couches tétraédriques [112, 116]. Les smectites ayant subi un traitement acide, utilisées comme catalyseurs présenteraient également des fonctions OH dans l'espace interlamellaire. L'essentiel de la surface des matériaux en feuillets étant localisé entre les feuillets, la possibilité de fonctionnaliser cet espace devrait accroître considérablement les propriétés que l'on désire apporter. Dans notre cas, nous avons utilisé une stratégie inspirée de la littérature [116], consistant à réaliser un traitement doux afin de générer des fonctions OH entre les feuillets, avec un effet mineur sur la structure cristalline du matériau de base.

La Figure 20 présente les diffractogrammes de la fraction fine homoionique sodique (Na-Sa) avant et après le traitement à l'acide chlorhydrique de concentration 0,5 M (H-Sa).

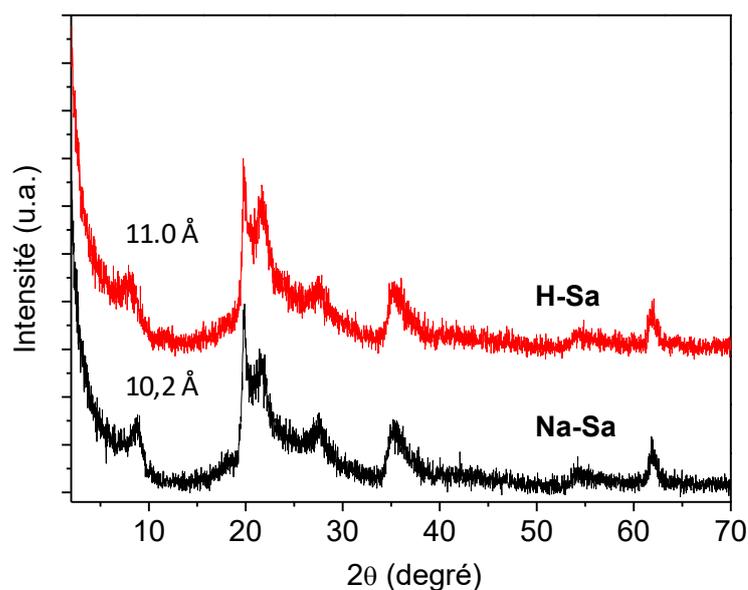


Figure 20 : Diffractogrammes de poudre de l'argile naturelle sodique (Na-Sa) et traitée au HCl 0,5 M (H-Sa).

Avant le traitement, Na-Sa présente l'allure bien caractéristique de ce matériau rapporté dans la littérature [3, 117]. La valeur de la d_{001} qui permet d'apprécier l'espacement basal est de 10,2 Å. Cette valeur de la d_{001} correspond à la présence des ions sodium hydratés dans l'espace interfoliaire. Après le traitement acide, la raie 001 se déplace vers des angles plus faibles, ce qui traduit une augmentation sensible de la d_{001} qui vaut désormais 11,0 Å. Cette augmentation de la d_{001} est la preuve que le traitement acide a occasionné des modifications dans l'espace interlamellaire, provoquant une expansion des feuillets. Ce comportement se rapproche de celui obtenu par Paul et *al.* lors du traitement acide de la beidellite dans des conditions expérimentales similaires à celles employées dans le cadre de ce travail [112].

Lors du traitement acide, les protons remplacent les ions Na^+ entre les feuillets. Par la suite, ces protons en réagissant avec les défauts de la couche tétraédrique de l'espace interfoliaire, provoquent la formation de nouvelles fonctions OH. Ces hydroxyles accroissent le caractère hydrophile de l'espace interfoliaire et, par conséquent, une plus importante quantité de molécules d'eau se retrouve entre les feuillets. L'abondance de ces molécules d'eau seraient à l'origine de l'augmentation de la d_{001} observée [112, 130].

D'autre part, il a été démontré que les acides attaquent préférentiellement la couche octaédrique en faisant passer en solution les cations aluminium et magnésium coordonnés, conduisant à la destruction de la structure cristalline du minéral argileux [131, 132]. Dans notre cas, ce processus est négligeable car les pics traduisant l'ordre dans les axes autres que c sont présents avant et après la modification (4,49 Å, 3,3 Å, 2,57 Å). Le Schéma 1 illustre les modifications probables du matériau suite au traitement acide.

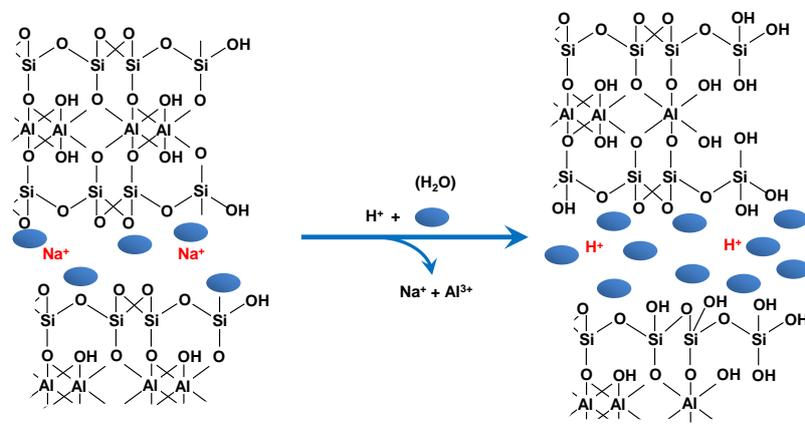


Schéma 1 : Effet du traitement acide de Na-Sa sur la structure de base de l'argile.

III.1.1.1.2-Greffage dans le toluène

Le greffage du silane a dans un premier temps été réalisé dans le toluène, un solvant non polaire non-susceptible de s'insérer entre les feuillets du minéral argileux. La modification a été réalisée sur Na-Sa et H-Sa afin d'apprécier l'effet du traitement acide. La Figure 21 présente les diffractogrammes enregistrés avant et après réaction avec l'organosilane.

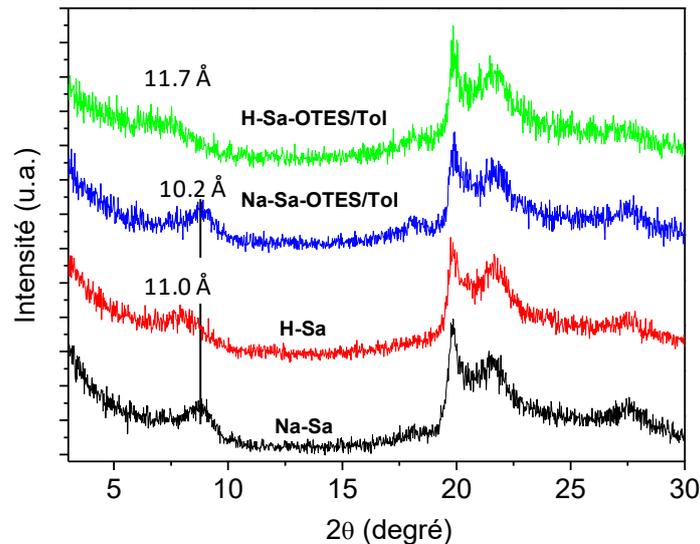


Figure 21 : DRX des matériaux avant et après greffage de OTES en milieu toluène.

Sur Na-Sa, aucune variation de la d_{001} n'est observée, preuve que le silane n'a pas pu accéder à l'espace interfoliaire. Dans le cas de H-Sa par contre, on observe une légère augmentation de la valeur de la raie d_{001} qui passe de 11.0 Å à 11.7 Å. Ces résultats montrent que lors du greffage du silane, la réaction se fait exclusivement sur les fonctionnalités OH localisées sur les bordures des feuillets de Na-Sa [6]. Sur H-Sa, une certaine proportion de silane se serait greffée sur les OH de l'espace interfoliaire, générés lors du traitement acide.

III.1.1.1.3-Greffage dans l'éthylène glycol

D'après de nombreux auteurs, l'éthylène glycol (EG) favorise l'expansion interfoliaire des argiles gonflantes par un processus d'intercalation [118]. Il est d'ailleurs habituellement utilisé pour différencier les argiles gonflantes des non-gonflantes. L'intérêt de son emploi dans ce travail est qu'il pourrait faciliter l'accès de l'organosilane aux sites réactifs présents dans l'espace interfoliaire. Les résultats obtenus lors du greffage dans l'EG sont présentés à la Figure 22.

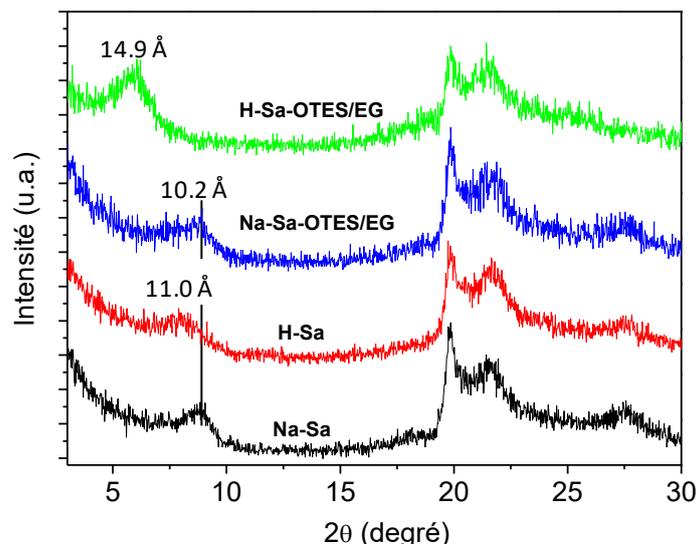


Figure 22 :DRX des matériaux avant et après greffage de OTES en milieu éthylène glycol.

Tout comme dans le toluène, la modification Na-Sa dans EG se fait sans variation de la d_{001} . Pour H-Sa, un important accroissement de la d_{001} est observé (elle passe de 11.0Å à 14.9Å). Cet important accroissement indique la présence abondante du silane dans l'espace interlamellaire. Ceci confirme le rôle joué par EG pour faciliter l'accès de cet espace pour les molécules de silane lors du greffage. En effet, EG est un composé qui s'insère facilement entre les feuillets des smectites en provoquant leur gonflement. Cette séparation des feuillets consécutifs facilite l'insertion d'autres composés. Une fois intercalé, le silane se greffe sur les sites hydroxyles apportés lors du traitement acide. Un mécanisme similaire se produit probablement lors de la modification de Na-Sa. Malheureusement, l'absence de fonctions réactives (OH) dans l'espace interfoliaire ne permet pas que le greffage puisse se réaliser. Par conséquent, le silane intercalé est éliminé lors du lavage. Le Schéma 2 propose les structures des matériaux résultant du greffage dans EG.

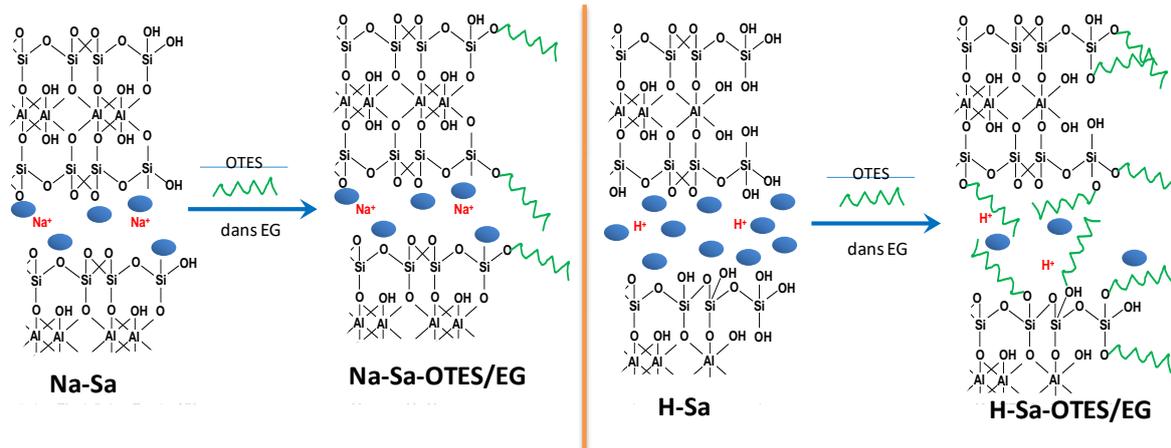


Schéma 2 : Processus de greffage de OTES sur Na-Sa et H-Sa en présence d'éthylène glycol comme solvant.

III.1.1.2-Analyse fonctionnelle par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est une technique d'analyse très utile pour le suivi de la modification des minéraux argileux. En effet, ces matériaux présentent des bandes d'absorption dans le domaine de l'IR bien caractéristiques, susceptibles d'être affectées suite à des modifications chimiques ou physiques. La Figure 23 présente les spectres IR des différents matériaux obtenus avant et après modifications.

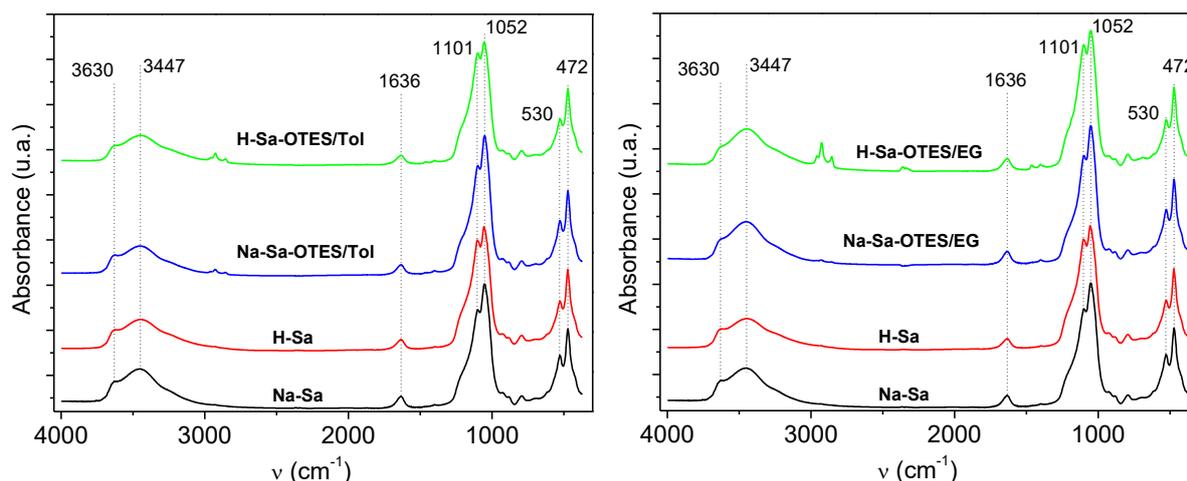


Figure 23: Spectres IR des matériaux modifiés en milieux toluène (Tol) et éthylène glycol (EG).

Le spectre de Na-Sa montre les bandes caractéristiques des smectites résumées dans le Tableau VI. Il s'agit des OH en bordure des feuillets (3629 cm^{-1}), des molécules d'eau

physisorbées et localisées dans l'espace interfoliaire (3447 cm^{-1} et 1636 cm^{-1}) et des liaisons Si-O (1101 cm^{-1} et 1052 cm^{-1}). Après le traitement acide, le spectre du matériau obtenu (H-Sa) présente globalement une allure similaire. En effet, les spectres de Na-sa et H-Sa sont quasiment superposables. Ceci est la preuve que le traitement acide effectué est assez doux pour affecter uniquement de manière superficielle la structure du matériau comme mentionné lors de l'interprétation des données de la diffraction des rayons X. Ces bandes caractéristiques sont également présentes sur les matériaux traités par l'organosilane dans le toluène ou l'éthylène glycol, avec cependant la présence de nouvelles bandes associées à la présence du composé organique greffé (autour de 2850 cm^{-1} et 1430 cm^{-1}).

Tableau VI : Attribution des principales bandes IRTF présentes sur les spectres des matériaux avant et après greffage [97, 133].

Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupe fonctionnel	Type de vibration
3629	OH (Al-OH)	Elongation des groupements situés en bordure des feuillets
3447	OH	Elongation des groupements liés à l'eau physisorbée
2957	C-H aliphatique	Elongation
2927		
2856		
1636	OH	Déformation des groupements associés à l'eau interfoliaire
1463	C-H aliphatique	Déformation
1402		
1101	Si-O	Elongation
1052	Si-O	Elongation
794-472	OH	Déformation (lié aux cations octaédriques)

Afin de mieux apprécier ces nouvelles bandes, nous avons effectué un agrandissement dans le domaine spectral compris entre 3100 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} (Figure 24).

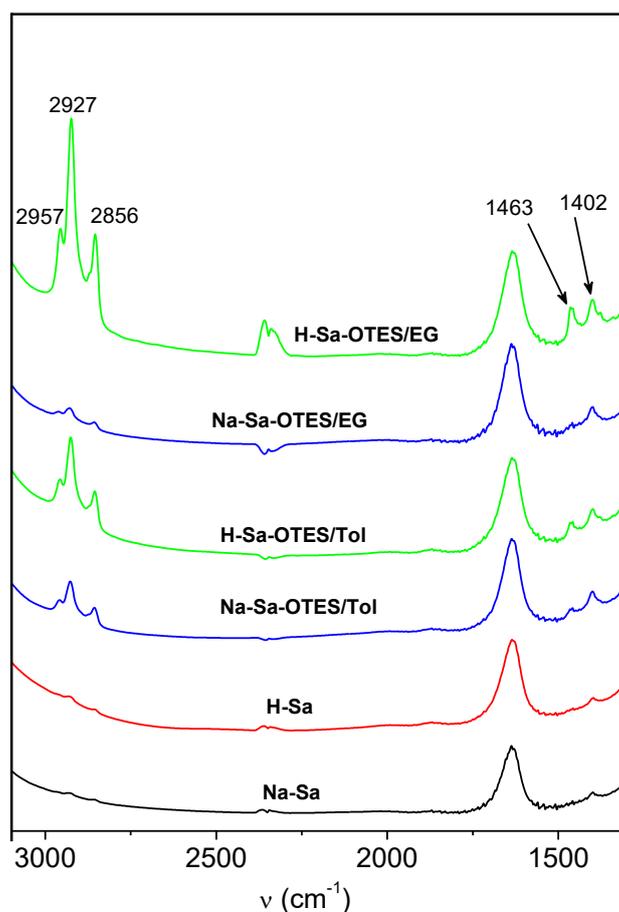


Figure 24 : Spectres IR des matériaux dans la zone spectrale comprise entre 1300 et 3100 cm^{-1} .

Les matériaux traités au silane présentent trois bandes associées à la vibration d'élongation des C-H aliphatiques (2957 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} et 2856 cm^{-1}) et deux bandes de vibration de déformation (1463 cm^{-1} et 1402 cm^{-1}). Ces bandes sont plus intenses sur les matériaux ayant subi un traitement acide préalable, preuve que ce traitement accroît le nombre de sites disponibles pour le greffage. D'autre part, l'utilisation de l'éthylène glycol comme solvant permet d'obtenir des bandes du silane plus intenses sur H-Sa. Ceci prouve également l'efficacité de ce solvant pour le greffage de l'organosilane. Cependant, la situation contraire est observée dans le cas de Na-Sa où le silane greffé est plus abondant lorsque le toluène est utilisé comme solvant. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la polycondensation anarchique du silane à la surface du matériau lorsque le toluène est utilisé comme solvant. De nombreux auteurs rapportent un comportement similaire [4, 6, 113, 134]. Tout se passe comme si l'éthylène glycol permet de limiter ce phénomène en assurant un greffage plus contrôlé et localisé de l'organosilane.

III.1.1.3-Analyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du ^{13}C

La RMN ^{13}C a été utilisée pour mettre en évidence la nature de l'environnement chimique autour des carbones du silane greffé. Cet environnement renseigne également sur la structure de la molécule et, dans ce cas, permet de constater les potentielles modifications structurales du composé pendant le greffage. Les spectres des différents matériaux sont présentés à la Figure 25.

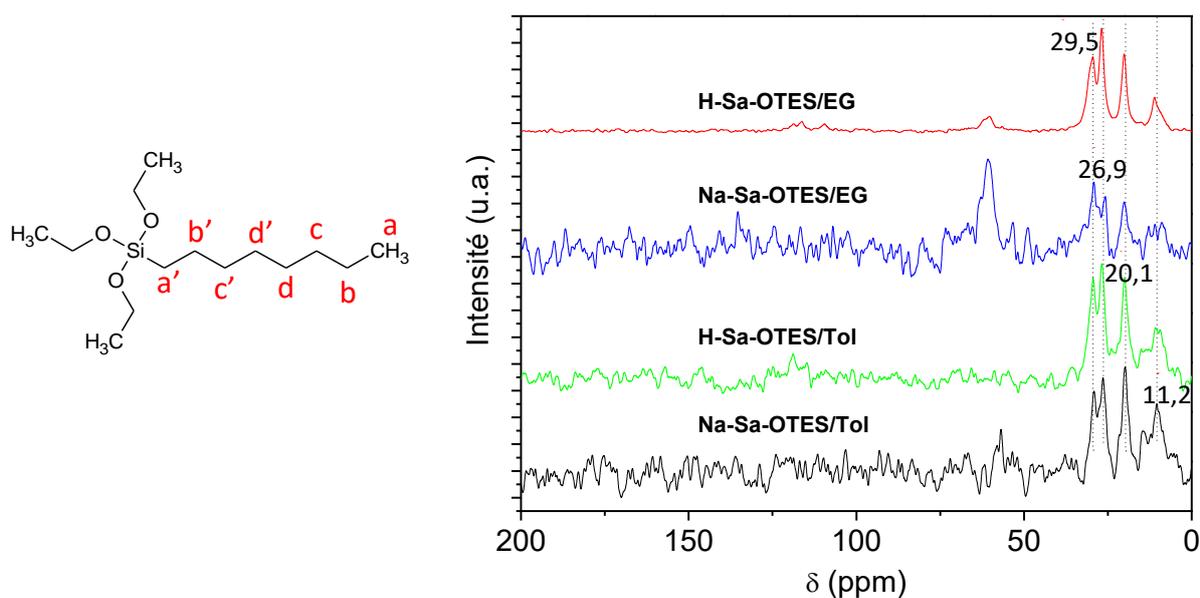


Figure 25 : Spectres RMN ^{13}C des matériaux modifiés par greffage de OTES en milieux éthylène glycol et toluène.

Entre 0 et 50 ppm, tous les spectres présentent des pics à des déplacements chimiques identiques, attribués à des carbones fortement blindés (2.5 ppm, 27.0 ppm, 20.2 ppm et 11.0 ppm). Ces carbones sont associés au groupe octyl de OTES, preuve que ce fragment demeure effectivement fixé sur le matériau après greffage. Les spectres mieux résolus lorsque H-Sa est utilisé confirment l'importante proportion de silane greffé comme indiqué par les analyses IRTF.

Lorsque EG est utilisé comme solvant, un pic supplémentaire à 60.4 ppm est présent sur le spectre. Il s'agit vraisemblablement d'un carbone lié à un atome d'oxygène. Il pourrait s'agir de carbones des groupes éthoxy non-hydrolysés du silane ou encore du EG résiduel non éliminé lors du lavage. Cependant, si on considère le spectre de H-Sa-OTES/EG, l'intensité de ce pic est négligeable comparée à celle des carbones du groupe octyl, preuve

que le silane est pratiquement entièrement hydrolysé ou encore que les traces de solvant sont mineures.

III.1.1.4-Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une méthode de caractérisation particulièrement pratique pour la caractérisation des minéraux argileux. Il est possible d'utiliser cette technique pour différencier les minéraux argileux. En effet, les événements thermiques accompagnés de pertes de masses sont en général bien distincts pour différents matériaux. La Figure 26 présente les thermogrammes et les courbes dérivées enregistrées jusqu'à 900 °C pour Na-Sa et H-Sa.

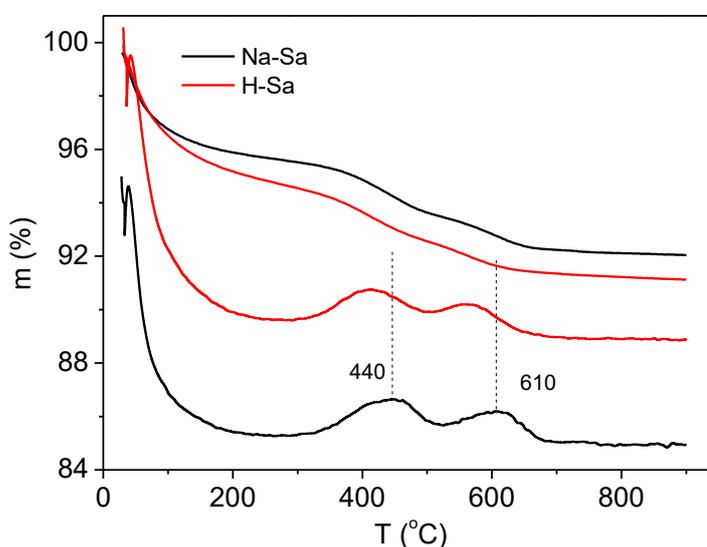


Figure 26 : Courbes ATG et ATD de Na-Sa et H-Sa.

La superposition des thermogrammes de Na-Sa et H-Sa montre une perte de masse importante (4,1% pour Na-Sa et 5,0% pour H-Sa) entre 25 °C et 200 °C, associée au départ de l'eau physisorbée. Le pourcentage d'eau important enregistré sur la courbe de H-Sa s'explique par le traitement acide qui accroît le caractère hydrophile de l'espace interfoliaire. Ce résultat est en accord avec l'augmentation de la d_{001} observé avec H-Sa lors des caractérisations par DRX.

Deux pertes de masses consécutives sont également visibles entre 300 °C et 700 °C correspondant à la dé-hydroxylation des matériaux. Cette double dé-hydroxylation est fréquemment observée avec les smectites dites anormales. Dans cette classe de smectite, la distribution des cations et des lacunes dans la couche octaédrique donne lieu à des

configurations cis et trans-vacante. La dé-hydroxylation des phases trans-vacante est plus aisée (nécessite une température plus basse) comparée à celle des phases cis-vacante plus stables [123]. L'analyse des thermogrammes dérivés révèle un déplacement des températures de dé-hydroxylation vers des valeurs moins importantes lorsque le matériau subit un traitement acide (410 °C au lieu de 440 °C pour le premier pic et 570 °C au lieu de 610 °C pour le second). Tout se passe donc comme si le traitement acide facilite la dé-hydroxylation de l'argile de Sabga. Probablement, la présence des protons dans l'espace interfoliaire facilite la formation de molécules d'eau perdues lors de la dé-hydroxylation suite à la réorganisation structurale du minéral argileux.

Après le greffage du silane, les matériaux présentent en plus des pertes de masses associées à la perte d'eau physisorbée et à la déshydroxylation, des pertes dues à la présence du composé organique (Figure 27).

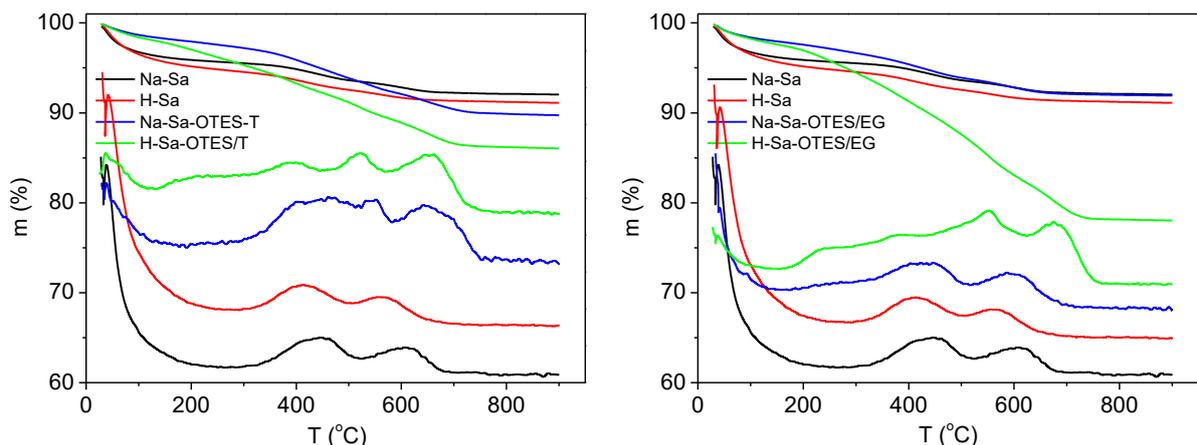


Figure 27: Courbes ATG et ATD des matériaux modifiés en milieu éthylène glycol et toluène.

La présence du silane diminue fortement la perte en masse attribuée aux molécules d'eau physisorbées, preuve que la fonctionnalisation diminue le caractère hydrophile du matériau. Les matériaux hybrides présentent également une perte de masse autour de 236 °C due à la dégradation du silane. Dans le cas de Na-Sa-OTES/T, H-Sa-OTES/T et H-Sa-OTES/EG, une perte de masse autour de 680 °C est également observée. Elle est attribuée à la perte des composés carbonés issus de la pyrolyse incomplète observée à 236 °C. Un tel comportement a été rapporté récemment lors de l'analyse thermogravimétrique de kaolinites organiquement modifiées par greffage de composés organiques à l'espace interfoliaire

[135].L'absence de cette perte de masse sur le thermogramme de Na-Sa-OTES/EG pourrait s'expliquer par la faible proportion de composés organiques greffés sur le matériau, et localisée essentiellement à la surface des particules d'argile. Ceci conduirait à sa décomposition quasi complète à 236 °C.

Les pourcentages approximatifs de silanes greffés ont été déterminés à partir des pertes de masse associées à la perte d'eau physisorbé, d'eau de constitution (déshydroxylation) et enfin d'analyses à 900 °C. Cette estimation est faite en considérant que le matériau obtenu à 900 °C est exclusivement constitué de l'argile déshydroxylée. L'abondance du modifiant au sein des matériaux suit la tendance Na-Sa-OTES/EG (1,82%) > Na-Sa-OTES/T (4,45%) > H-Sa-OTES/T (7,145%) > H-Sa-OTES/EG (15,44%). Cette tendance respecte celle obtenue à partir de la caractérisation par IRTF. Lorsque Na-Sa est utilisé pour le greffage, le solvant EG permet d'obtenir les taux de greffage les moins importants. Par contre, cette situation est inversée lorsque H-Sa est utilisé comme matériau de départ.

III.1.1.5-Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ à 77 K par la méthode BET

Les propriétés de surface des matériaux jouent un rôle essentiel dans leur réactivité. Les isothermes d'adsorption/désorption des gaz inertes permettent d'accéder à de multiples informations surfaciques telles que la surface spécifique et la porosité.

La Figure 28 présente les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K du minéral argileux avant et après traitement acide. Les différentes grandeurs extraites de ces courbes (surface spécifique BET, surface et volume des micropores) sont regroupées dans le Tableau VII.

La surface spécifique de l'argile augmente légèrement après le traitement acide (102.8 m².g⁻¹ pour Na-Sa et 113.9 m².g⁻¹ pour H-Sa) de même que la surface et les volumes des micropores (elles passent de 25.9 m².g⁻¹ et 11,4 mm³.g⁻¹ à 34.6 m².g⁻¹ et 15,2 mm³.g⁻¹ après le traitement acide) en accord avec la destruction partielle de la structure de l'argile suivie de l'accroissement de la surface spécifique (Tableau VII). Cette faible augmentation confirme également que le traitement acide préserve en grande partie la structure du matériau.

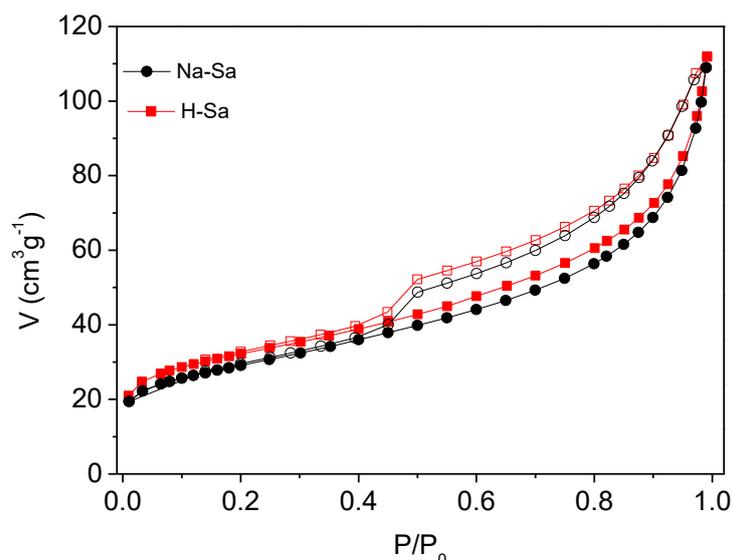


Figure 28 : Isothermes d’adsorption-désorption d’azote à 77 K pour les matériaux Na-Sa et H-Sa.

L’effet sur la microporosité confirme également que l’attaque acide affecte effectivement l’espace interfoliaire, principal site contribuant à la microporosité des smectites [136]. Comme attendu, les isothermes d’adsorption/désorption de Na-Sa et H-Sa présentent également des boucles d’hystérisis caractéristiques des matériaux mésoporeux.

Tableau VII : Distance basale, surface spécifique BET, surface des pores, volume des pores et pourcentages de OTES au sein des matériaux.

Matériau	$d_{001}(\text{Å})$	Surface spécifique BET (m^2g^{-1})	Surface des micropores (m^2g^{-1})	Volume des micropores (mm^3g^{-1})	Pourcentage de OTES (%)
Na-Sa	10,1	102,8	25,9	11,4	0,0
Na-Sa-OTES/T	10,1	39,4	n.d.	n.d.	4,45
Na-Sa-OTES/EG	10,1	59,9	16,0	7	1,82
H-Sa	11	113,9	34,6	15,2	0,0
H-Sa-OTES/T	11,7	13,9	n.d.	n.d.	7,15
H-Sa-OTES/EG	14,9	3,3	n.d.	n.d.	15,44

La fonctionnalisation entraîne une diminution considérable des surfaces spécifiques de Na-Sa et surtout H-Sa (Figure 29). Cette diminution globale est attendue et est généralement observée après greffage des silanes sur les smectites [6, 113, 137]. Ceci est dû à l’obstruction des pores de l’argile par le silane greffé. Cet effet est nettement plus marqué lorsque le greffage s’accompagne d’une polymérisation incontrôlée du silane en surface, ce

qui a pour conséquence d'accroître l'obstruction des pores. Lorsque la modification est effectuée sur Na-Sa, la surface spécifique demeure plus ou moins supérieure à $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ($39.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour Na-Sa-OTES/T et $59.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour Na-Sa-OTES/EG). Ces résultats sont accord avec les caractérisations par IRTF et TGA qui indiquaient que ces deux matériaux ont un taux de silane greffé relativement faible. Dans le cas particulier du matériau obtenu par greffage du silane sur Na-Sa dans EG, la microporosité est conservée (surface et volume des micropores de $16,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et $7,0 \text{ mm}^3\text{g}^{-1}$ respectivement). Ceci est la preuve que l'utilisation de EG comme solvant a permis un greffage localisé et contrôlé qui limite le phénomène de polymérisation du silane à l'origine de l'occlusion des pores.

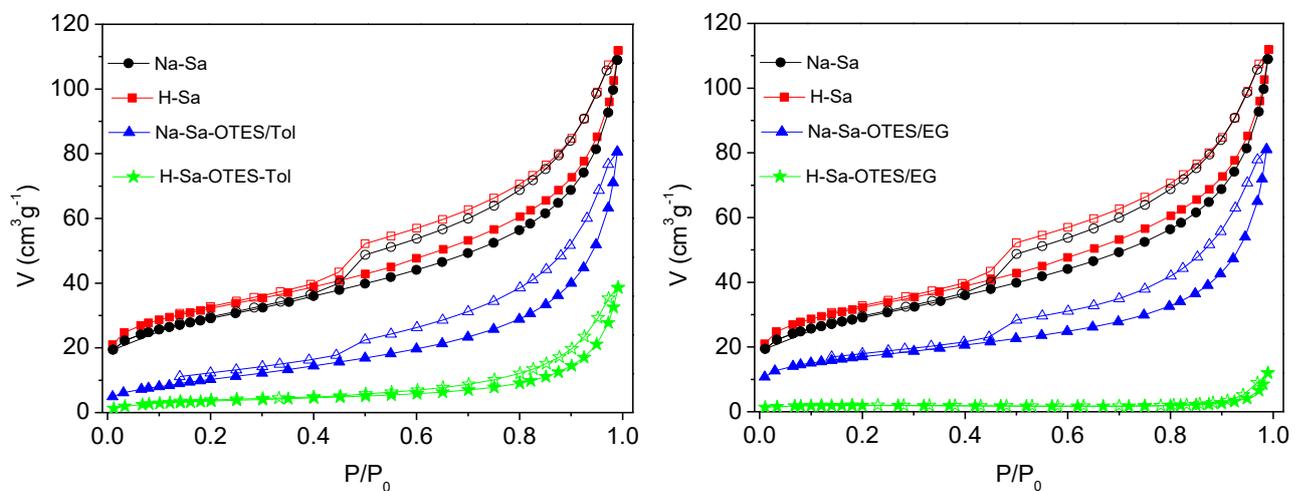


Figure 29 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote de différents matériaux enregistrés à 77 K.

Les greffages sur H-Sa par contre conduisent à des matériaux ne présentant quasiment plus de surface spécifique, ni de microporosité. Ceci est la preuve une fois de plus que, dans ce cas, le silane greffé recouvre entièrement la surface du matériau et détruit sa porosité (On note d'ailleurs la disparition complète de la boucle d'hystérésis). Trois phénomènes pourraient expliquer cette importante abondance de silane sur ces matériaux :

- La présence de fonctionnalités silanols accroissent le nombre de sites de greffage, d'où l'occlusion des pores ;
- La présence abondante de molécules d'eau qui favoriserait la polymérisation du silane ;
- La présence des protons qui faciliterait le mécanisme de polymérisation de l'organosilane. En effet, lors de la synthèse des silices mésoporeuses à partir de

silanes structurellement proches de OTES, il est courant d'utiliser un acide (HCl par exemple) pour catalyser la réaction [138].

Le résultat obtenu est probablement la conséquence de ces trois effets combinés.

Malgré ces informations structurelles importantes révélées par les différentes caractérisations physico-chimiques, la nature des charges surfaciques et la réactivité des différents matériaux demeurent difficilement appréciables. Les techniques de caractérisation électrochimiques ont été utilisées pour cet aspect du travail.

III.1.2-CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES MATERIAUX SUR ELECTRODE DE CARBONE VITREUX

L'électrochimie peut être utilisée efficacement pour mettre en évidence certaines propriétés surfaciques des matériaux utilisés comme modifiants d'électrodes. Il s'agit de la porosité, du caractère organophile (ou hydrophile) et de la perméabilité sélective suivant la charge de l'analyte considéré [97, 128]. Dans le cadre de ce travail, c'est cette dernière caractéristique qui a été étudiée. Pour cela, nous avons utilisé des sondes électrochimiques anionique (hexacyanoferrate(III)) et cationique (hexa ammine ruthénium(III)).

III.1.2.1-Comportement des ions hexacyanoferrate(III)

Le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ est un édifice électroactif qui présente un système rapide et réversible (Equation 5) sur une électrode de carbone vitreux nue. Cette sonde électrochimique est la plus couramment utilisée pour mesurer la capacité d'une électrode à l'électroanalyse de composés anioniques. La Figure 30(A) présente le voltammogramme cyclique obtenu lorsque une électrode de carbone vitreux nue plonge dans une solution de NaCl 10^{-1} M contenant l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.



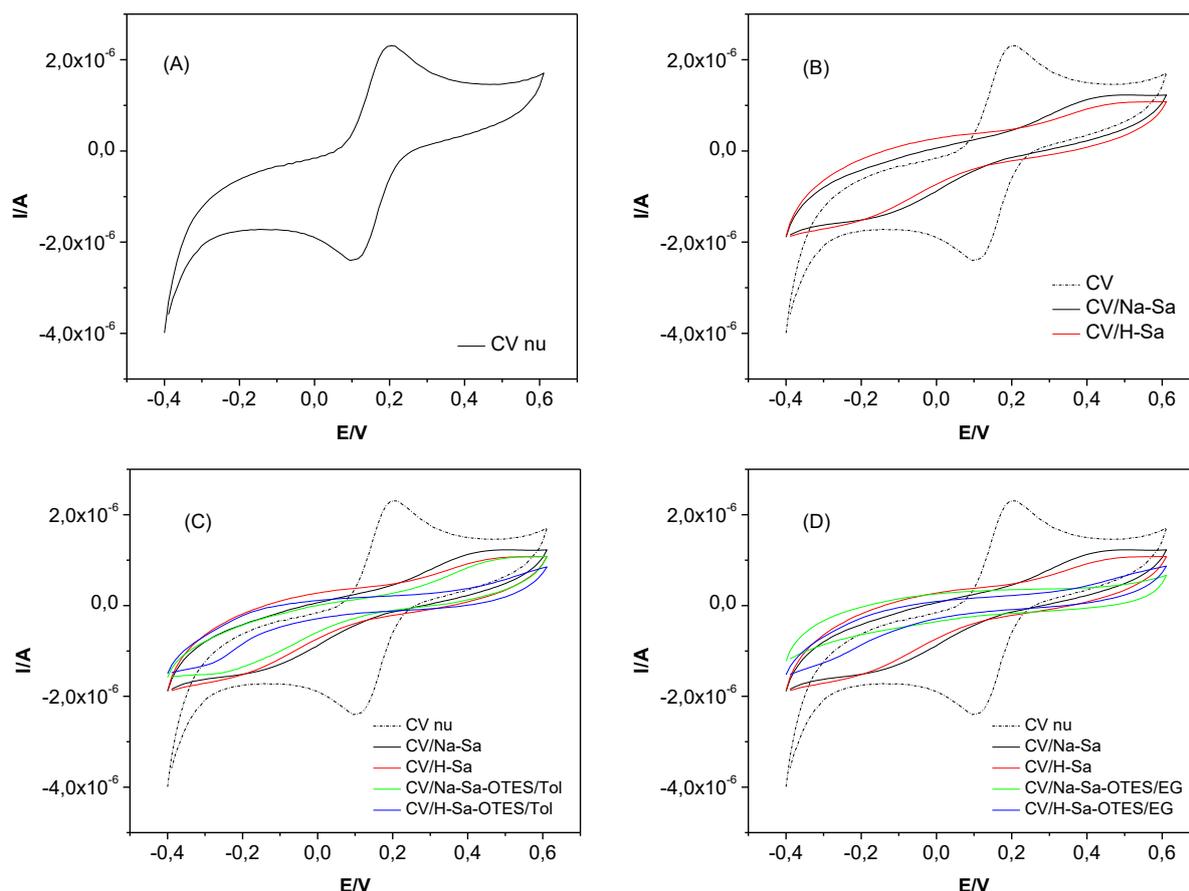


Figure 30 : (A) Voltammogramme cyclique enregistré sur CV nu et (B), (C), (D) superposition des voltammogrammes cycliques de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 10^{-4} M à 100 mV/sen milieu NaCl 10^{-1} M sur électrodes nue et modifiées par différents matériaux à la saturation.

La valeur de ΔE (90 mV) et le rapport I_c/I_a proche de l'unité confirme le caractère rapide et réversible sur le carbone vitreux. Lorsque l'électrode est recouverte par un film de Na-Sa ou H-Sa, le signal du ferricyanure n'est quasiment plus perceptible (Figure 30(B)). Cette tendance est en accord avec la charge négative des feuillets du minéral argileux. Ces feuillets chargés négativement agissent comme une barrière (répulsion électrostatique) qui empêche l'accès de la surface de l'électrode à l'analyte anionique. Ce comportement est abondamment rapporté dans la littérature avec des minéraux argileux similaires [97, 117].

Comme attendu, le silane étant neutre, son greffage n'améliore pas la perméabilité des matériaux vis à vis de l'anion électroactif. Au contraire, la présence du composé organique accroît encore l'effet barrière (obstruction des pores) car les pics attribués à l'hexacyanoferrate de potassium ne sont pratiquement plus visibles.

III.1.2.2-Caractérisation avec l'hexa amine ruthénium(III) chlorure

III.1.2.2.1-Comportement électrochimique des ions $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ sur des électrodes modifiées par Na-Sa et H-Sa

La Figure 31(A) présente 10 voltammogrammes consécutifs enregistrés sur carbone vitreux nu plongeant dans une solution de NaCl 10^{-1} M contenant les ions $[Ru(NH_3)_6]^{3+} 10^{-4}$ M. Les Figure 31(B) et (C) représentent les voltammogrammes obtenus lors des enregistrements sur CV/Na-Sa et CV/H-Sa. Enfin, la Figure 31(D) montre une superposition des derniers balayages.

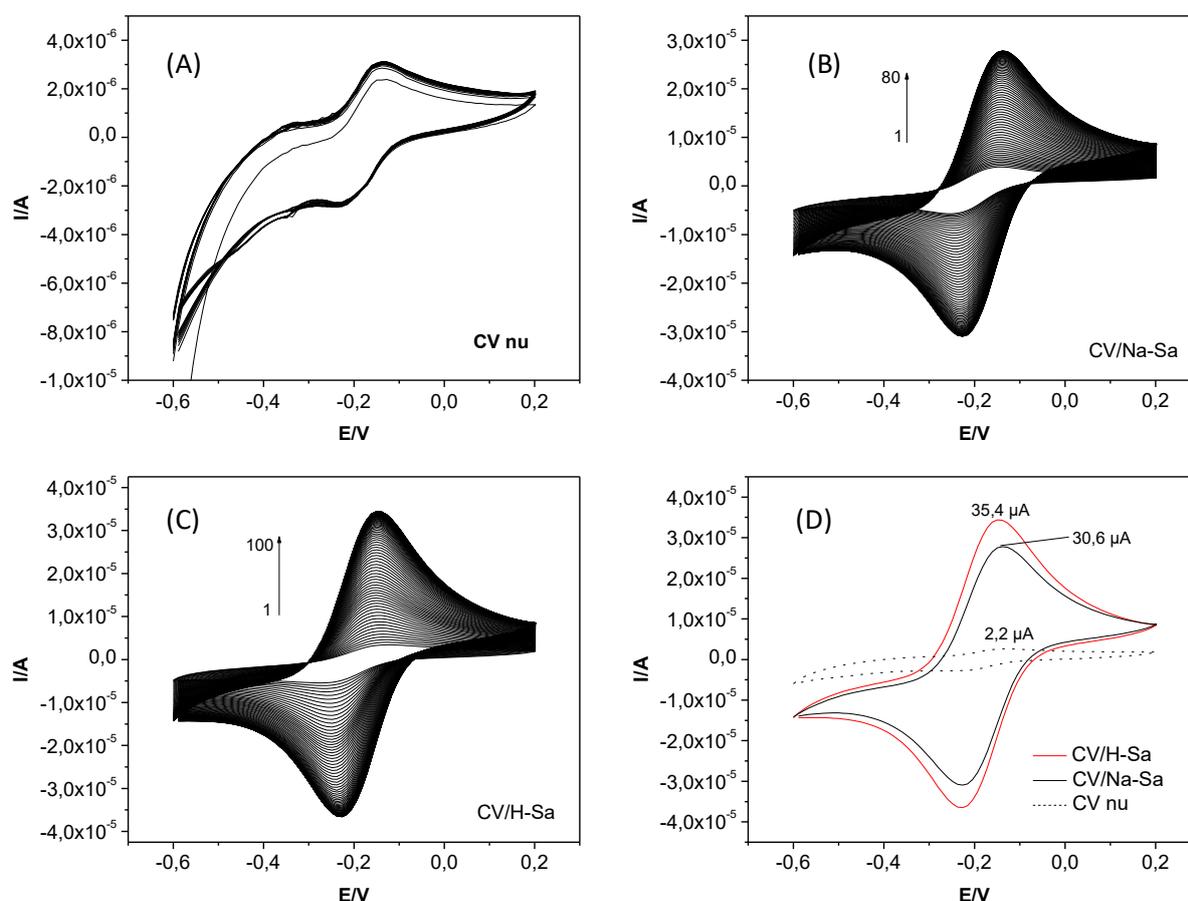


Figure 31 : (A), (B), (C) Voltammogrammes cycliques de $[Ru(NH_3)_6]^{3+} 10^{-4}$ M enregistrés à 100 mV/s NaCl 10^{-1} M sur électrodes nue et modifiées par Na-Sa et H-Sa et (D) superposition des signaux à la saturation.

Ces voltammogrammes sont quasiment tous superposables et présentent un pic en réduction et un pic en oxydation bien définis. La valeur de ΔE (70 mV) et le rapport I_c/I_a (proche de l'unité) confirme le caractère monoélectronique et réversible du système mis en jeu et traduit par l'Equation 6.



Pour l'étude du comportement électrochimique de ce composé sur des capteurs modifiés par les matériaux argileux, l'électrode de carbone vitreux est recouverte par un film de Na-Sa ou H-Sa. Une série de voltammogramme cyclique est immédiatement lancée lorsque l'électrode modifiée est plongée dans la solution électrolytique contenant les ions $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$. Les résultats obtenus pour les électrodes CV/Na-Sa et CV/H-Sa sont présentés à la Figure 31(B,C). Ces deux figures présentent des tendances similaires. Dès le premier balayage, il se forme un signal peu intense mais caractéristique du système $[Ru(NH_3)_6]^{3+}/[Ru(NH_3)_6]^{2+}$. Par la suite les intensités des signaux augmentent progressivement avec le nombre de balayage jusqu'au 100^{ème} cycle environ, où les signaux commencent à se superposer. L'accroissement des intensités traduit l'accumulation du complexe cationique par un mécanisme d'échange cationique avec les ions Na^+ dans le cas de CV/Na-Sa et H^+ dans le cas de CV/H-Sa. Ce comportement déjà rapporté dans la littérature est une conséquence de la bonne capacité d'échange cationique des smectites. Lorsque les voltammogrammes cycliques à l'équilibre sont superposés (Figure 31(D)), on constate que le courant de réduction des ions $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ est 14 et 16 fois plus intense respectivement sur CV/Na-Sa et CV/H-Sa comparé à CV/nu. Ces courants à l'équilibre importants confirment l'aptitude de ces matériaux à accumuler les espèces cationiques. D'autre part, le signal obtenu sur l'électrode modifiée par H-Sa est plus intense. Tout se passe comme si le traitement acide accroît également la capacité d'échange cationique du minéral argileux [112].

III.1.2.2.2-Comportement électrochimique des ions $Ru(NH_3)_6^{3+}$ sur des électrodes modifiées par les matériaux fonctionnalisés

Les résultats obtenus (voltammogrammes multicycliques) lorsque l'électrode est modifiée par les argiles fonctionnalisées dans le toluène ou EG sont présentés à la Figure 32(A-D), ainsi qu'une superposition des derniers balayages (Figure 32(E)).

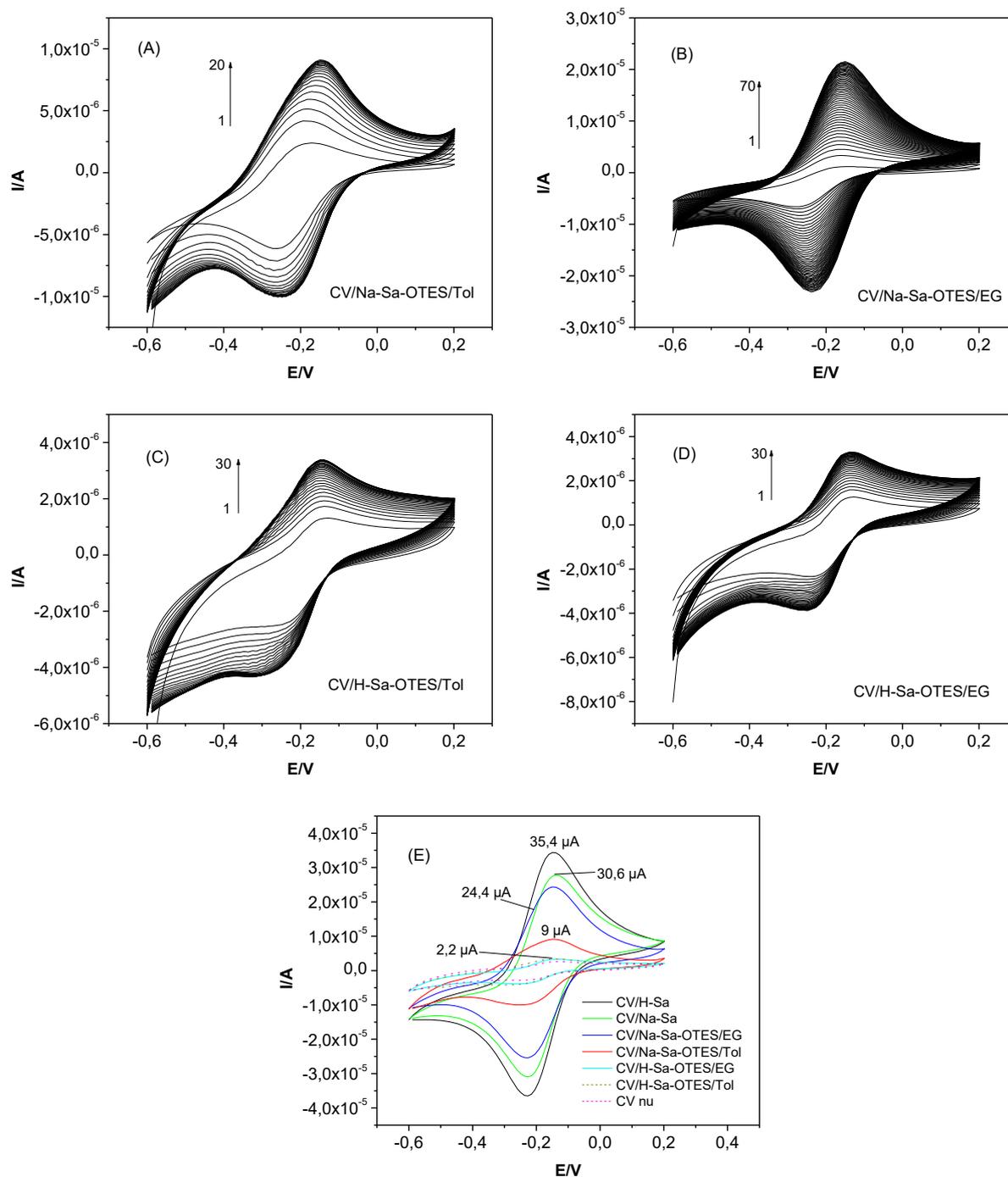


Figure 32 : (A),(B),(C),(D) Voltammogrammes cycliques de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 10^{-4} \text{ M}$ enregistrés à 100 mV/s dans $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ sur électrodes modifiées par les argiles fonctionnalisées en milieu toluène ou EG et (E) superposition des signaux à la saturation.

Les voltammogrammes multicycliques obtenus sur ces quatre électrodes (CV/Na-Sa-OTES/EG, CV/Na-Sa-OTES/Tol, CV/H-Sa-OTES/EG et CV/H-Sa-OTES/Tol) présentent des allures similaires : les signaux augmentent d'intensité avec le nombre de balayage jusqu'à

saturation après un nombre conséquent de cycles. Ceci est la preuve que malgré le greffage, l'ensemble des matériaux conserve une certaine capacité d'échange cationique.

Cependant on constate que les matériaux fonctionnalisés à partir de H-Sa présentent les signaux les moins intenses à l'équilibre (Figure 32(E)). En effet, ils sont du même ordre de grandeur que le signal enregistré sur l'électrode nue. Le greffage du silane sur H-Sa diminue donc de manière remarquable sa capacité d'échange cationique. Ce phénomène s'explique par l'occlusion de l'espace interfoliaire, conséquence du greffage sur les fonctions OH générées lors du traitement acide. Ainsi, les protons sont piégés dans la structure du matériau hybride et ne peuvent donc être échangés par les ions $\text{Ru}(\text{NH}_3)_3^{3+}$ de la solution électrolytique. Dans ce cas, l'abondance des groupes fonctionnels devient un inconvénient.

Lorsque la fonctionnalisation est effectuée sur Na-Sa, la diminution de la CEC est moins spectaculaire comme le montre la superposition des différents signaux à l'équilibre (Figure 32(E)). Ainsi, les courants de réduction enregistrés sur CV/Na-Sa-OTES/T et CV/Na-Sa-OTES/EG sont respectivement 4 fois et 11 fois plus importants que le courant obtenu sur CV nu. Ces courants restent cependant moins importants que celui enregistré à l'équilibre sur CV/Na-Sa. Une fois de plus, c'est la fonctionnalisation qui explique cette diminution à travers la limitation de la diffusion des ions Na^+ au sein des matériaux. Dans le cas particulier du matériau sodique fonctionnalisé dans EG, cette diminution est de loin la moins importante. Comme l'indiquaient les caractérisations par ATG et IRTF, ce matériau contient peu de fonctionnalités grâce au solvant EG qui limite la polymérisation incontrôlée du silane. Comme conséquence, contrairement aux autres matériaux fonctionnalisés, les cations de l'espace interfoliaire peuvent être plus quantitativement et facilement échangés.

De manière générale, les caractérisations électrochimiques confirment les conclusions tirées des analyses physico-chimiques :

- (i) Le greffage de OTES est effectif sur l'ensemble des matériaux,
- (ii) Le traitement acide génère des fonctions OH dans l'espace interfoliaire et accroît faiblement la CEC du matériau,
- (iii) EG utilisé comme solvant permet un greffage contrôlé de OTES sur Na-Sa,
- (iv) L'abondance des fonctions OH de molécules d'eau et la présence de protons au sein de H-Sa favorise la polymérisation de OTES lors du greffage. Ce processus bouche les pores du matériau et réduit de manière drastique sa CEC.

Cependant, c'est le caractère organophile des matériaux fonctionnalisés qui représente le principal intérêt. Nous l'avons par la suite exploité pour la l'électroanalyse de deux pesticides couramment utilisés dans le monde et au Cameroun en particulier, la carbendazime et le glyphosate.

III.2-DETECTION DE LA CARBENDAZIME

Un capteur électrochimique efficace pour la détection de la carbendazime devrait permettre d'atteindre une sensibilité et une sélectivité acceptable, mais surtout une bonne reproductibilité. Dans cette partie, nous avons dans un premier temps sélectionné le matériau le plus adapté comme modifiant afin d'obtenir le capteur le plus performant.

III.2.1-ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE LA CARBENDAZIME PAR VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

Le choix de l'électrode à pâte de carbone dans cette partie a été motivé par ses multiples avantages pratiques dont l'un des plus importants est certainement sa facilité de modification. Le procédé utilisé pour la modification de l'EPC consiste tout simplement à introduire une proportion bien connue du modifiant avant le mélange de la pâte. Cependant, pour des fins de comparaison aisée des performances des EPC, il est important d'étudier le comportement de l'analyte avant modification de l'électrode.

III.2.1.1- Comportement électrochimique de la CBZ sur une électrode à pâte de carbone non modifiée

L'EPC non modifiée (dénommée EPC simple) a été préparée en mélangeant du carbone de Lorraine et de l'huile de silicone dans les proportions massiques 70/30. L'électrode est plongée dans une solution électrolytique de tampon phosphate 0,1 M (pH 6,8) contenant de la CBZ 5 μ M. Une série de 20 voltammogrammes cycliques consécutifs est enregistrée et présentée à la Figure 33.

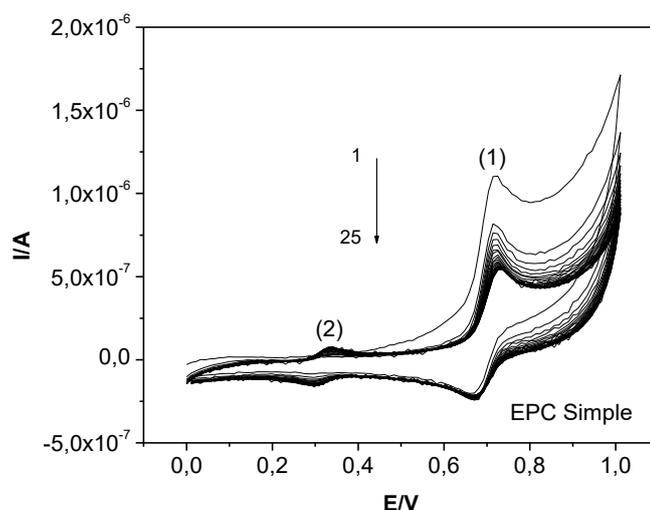


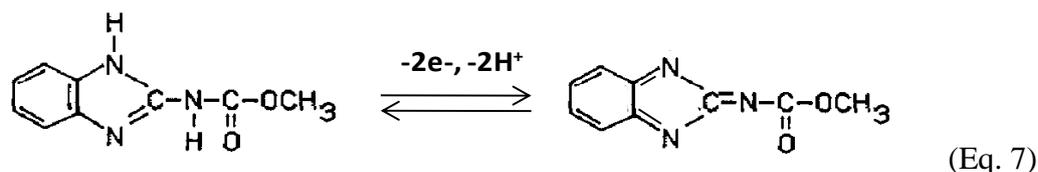
Figure 33 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur EPC simple en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

Les voltammogrammes successifs obtenus présentent deux systèmes distincts situés à 0,70 V et 0,30 V.

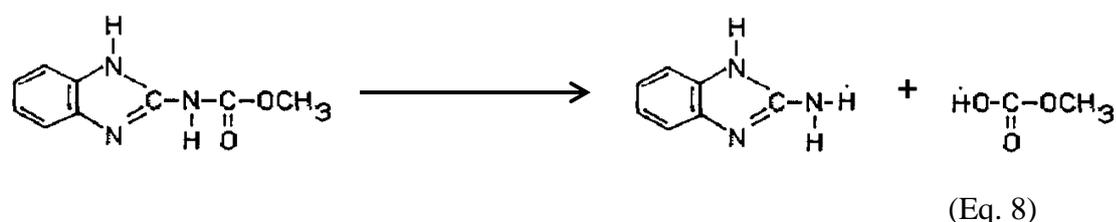
Le système à 0,70 V (Système 1) caractérisé par un pic d'oxydation ($E_{pa1} = 0,72$ V, $I_{pa1} = 0,93$ μ A) et un pic en réduction ($E_{pc1} = 0,67$ V et $I_{pc1} = 0,32$ μ A) se forme dès le premier balayage. Avec les cycles de balayages consécutifs, l'intensité du pic en oxydation diminue graduellement tandis que le pic en réduction demeure stable.

Le système à 0,30 V (Système 2) présente également un pic en oxydation ($E_{pa2} = 0,33$ V) qui ne se forme qu'à partir du second balayage et un pic en réduction ($E_{pc2} = 0,29$ V) présent au premier cycle. Contrairement au Système 1, l'intensité des signaux s'accroît progressivement avec le nombre de balayages.

Le Système 1 est associé à la réaction de la CBZ suivant l'Equation 7. Le pic en réduction obtenu au balayage retour serait probablement dû à la réaction du produit d'oxydation de la CBZ [48].



Cependant, le rapport des courants de pics ($I_{pa}/I_{pc} = 2,9$) suggère que seule une partie du produit d'oxydation de la CBZ réagit lors du balayage retour. Un tel comportement est en général observé dans le cas des réactions de type Electrochimie-Chimie (EC). Une partie du produit d'oxydation de la CBZ se transforme au cours d'une réaction chimique. D'après certains auteurs, le produit obtenu serait le 2-aminobenzimidazole [20, 51, 55]. L'Equation 8 illustre cette transformation chimique du produit de l'oxydation électrochimique de la CBZ.



Le composé responsable du Système 2 n'est pas présent à la surface de l'électrode ou en solution au début du balayage. Par conséquent, aucun signal n'est enregistré au balayage

allé. Ce composé serait donc issu du produit d'oxydation de la CBZ. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons enregistré une série de voltammogrammes dans le domaine du système 2 après une électrolyse à 0,80 V. Ces signaux apparaissent dès le premier cycle, preuve que ce composé est effectivement produit suite à l'oxydation électrochimique de la CBZ. D'autre part, l'intensité de ce système augmente graduellement avec le nombre de balayage, preuve que le composé responsable de ce système s'accumule progressivement à la surface de l'électrode.

Dans la littérature, le signal de CBZ varie d'une électrode à l'autre. Dans la majeure partie des cas, le pic en réduction du Système 1 est peu intense [17, 48, 139] ou quasiment [13, 63, 140, 141]. En variant la nature du liant utilisé pour la préparation de l'EPC, Ashrafi et *al.* ont pu observer les deux cas de figure. Ces auteurs ont ainsi établi une corrélation entre la présence du pic en réduction du Système 1 et le caractère organophile du liant et donc de l'EPC[48].

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé de l'huile de silicone, composé très organophile, comme liant, ce qui explique la présence du pic en réduction du Système 1. De plus, très peu d'auteurs décrivent la présence du Système 2 à 0,30 V, probablement parce que dans les travaux de littérature, peu d'auteurs travaillent dans une fenêtre de potentiel aussi étendue lors de l'étude du comportement électrochimique de la CBZ.

III.2.1.2-Comportement électrochimique de la CBZ sur EPC modifiée par Na-Sa ou H-Sa

Le comportement électrochimique de CBZ a par la suite été étudié sur une EPC modifiée par l'argile non modifiée (Na-Sa) ou traitée à l'acide (H-Sa). La pâte de carbone a été modifiée par ces matériaux à 10% (pourcentages massiques du carbone, de l'huile de silicone et du modifiant, 60/30/10). La Figure 34 présente les superpositions des voltammogrammes multicycliques obtenus ainsi que la superposition des premiers cycles.

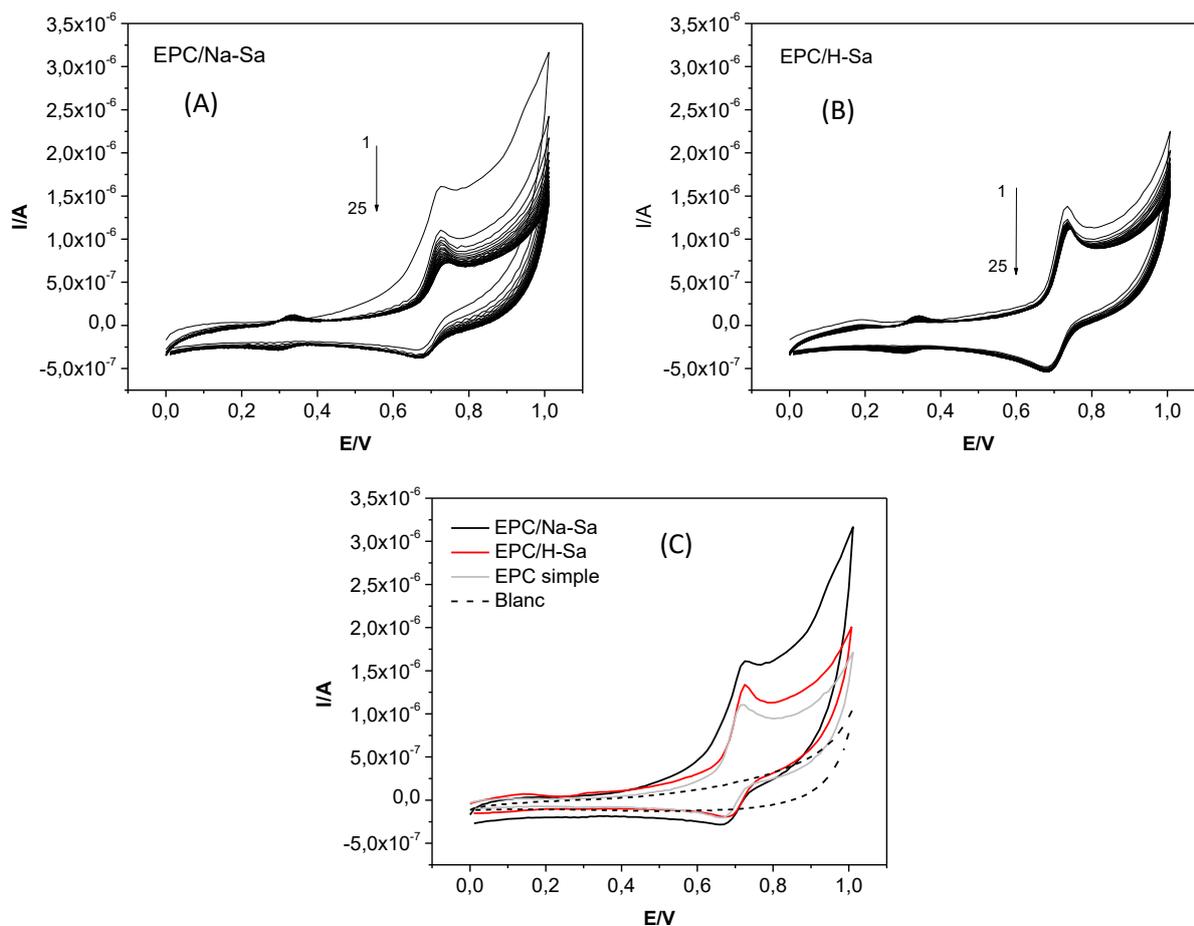


Figure 34 : (A), (B) Voltammogrammes cycliques enregistrés sur EPC/Na-Sa et EPC/H-Sa en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime. Vitesse de balayage : 100 mV/s. (C) Superposition des signaux obtenus à la saturation.

Les voltammogrammes enregistrés sur EPC/Na-Sa et EPC/H-Sa présentent des allures très similaires à celle obtenue sur EPC simple. Ceci est la preuve que la présence des matériaux argileux dans la pâte n'affecte que très peu le comportement électrochimique de CBZ. Toutefois, en superposant les premiers cycles, on constate que la présence de modifiants dans la pâte accroît l'intensité du signal. Cet accroissement est cependant plus important dans le cas EPC/Na-Sa ($I_{pa1} = 1,12 \mu A$). Le gain en intensité observé serait dû à la capacité naturelle qu'à ce matériau d'adsorber la CBZ. Cette aptitude est altérée par le traitement acide ($I_{pa2} = 0,96 \mu A$) qui entre autre, accroît le caractère hydrophile du matériau, le rendant peu efficace pour l'adsorption de la CBZ.

III.2.1.3-Comportement électrochimique de CBZ sur EPC modifiée par l'argile fonctionnalisée dans le toluène

Les électrodes modifiées par les matériaux fonctionnalisés dans le toluène Na-Sa-OTES/Tol et H-Sa-OTES/Tol ont été utilisés pour l'électroanalyse de la CBZ. Le pourcentage de modifiant utilisé pour cette série de manipulations est de 10% comme précédemment. La Figure 35 présente les voltammogrammes multicycliques obtenus pour chacune des électrodes modifiées.

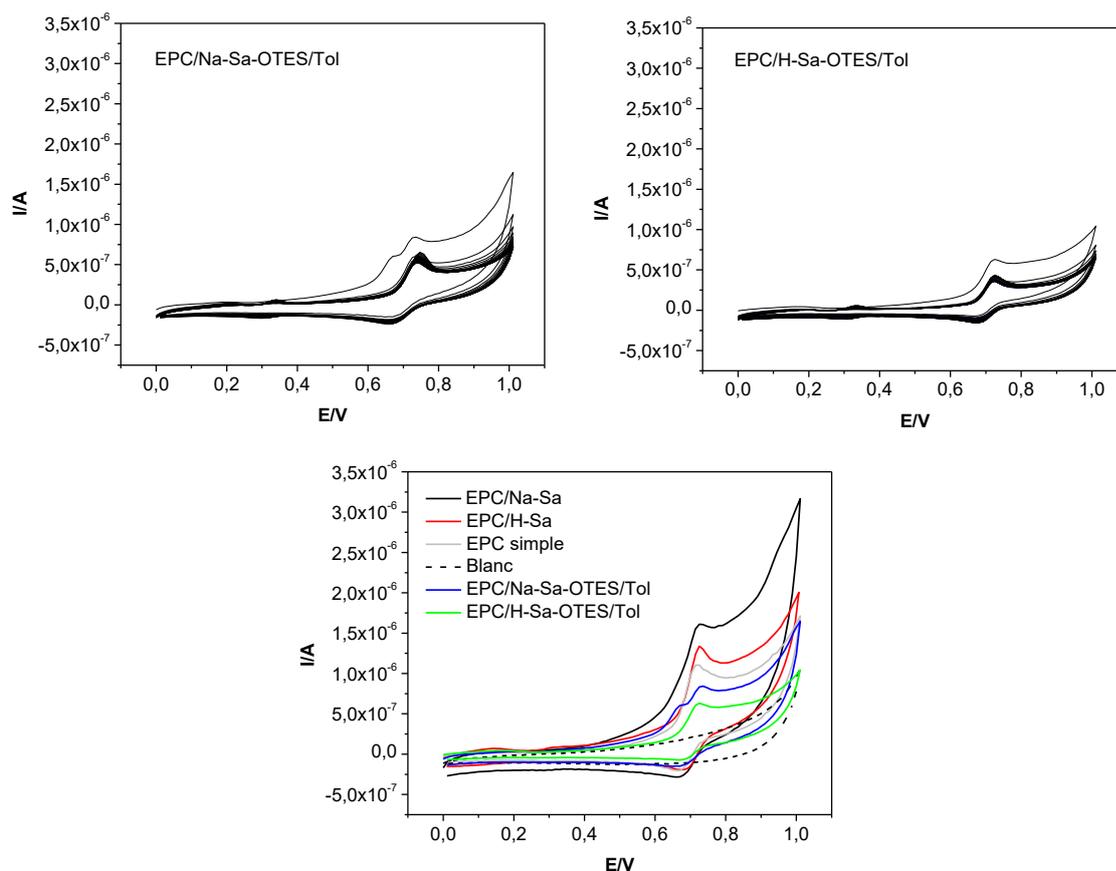


Figure 35: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur EPC/Na-Sa-OTES/Tol et EPC/H-Sa-OTES/Tol en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

La présence de modifiant au sein de l'EPC affecte peu la forme du signal de CBZ. Les voltammogrammes obtenus ici sont semblables à ceux qui ont été enregistrés à l'aide des électrodes précédemment élaborées. Cependant, on note une régression significative du signal sur EPC/Na-Sa-OTES/Tol ($0,60 \mu$ A) et encore plus sur EPC/H-Sa-OTES/Tol ($0,46 \mu$ A). En effet, le greffage de l'alkoxysilane entraîne une modification de la nature de l'argile. La smectite s'accapare les propriétés du greffon et se comporte désormais comme un matériau hydrophobe. On observe alors le retrait partiel des molécules d'eau transportant l'analyte.

Ceci se traduit par une diminution de l'intensité du signal comme constaté avec EPC/Na-Sa-OTES/Tol. Plus la quantité de modifiant à la surface de l'argile est grande, plus cet effet est marqué. C'est pourquoi l'intensité de courant obtenue sur EPC/H-Sa-OTES/Tol est plus faible.

III.2.1.4-Comportement électrochimique de CBZ sur EPC modifiée par l'argile fonctionnalisée dans l'éthylène glycol

Dans cette partie, l'analyse de CBZ a été réalisée sur Na-Sa-OTES/EG et H-Sa-OTES/EG. Il s'agit respectivement des matériaux Na-Sa et H-Sa ayant subi le greffage de OTES en présence d'éthylène glycol. Le pourcentage de modification de l'électrode reste le même. Les voltammogrammes multicycliques obtenus ont été représentés sur la Figure 36 ainsi qu'une superposition des premiers balayages.

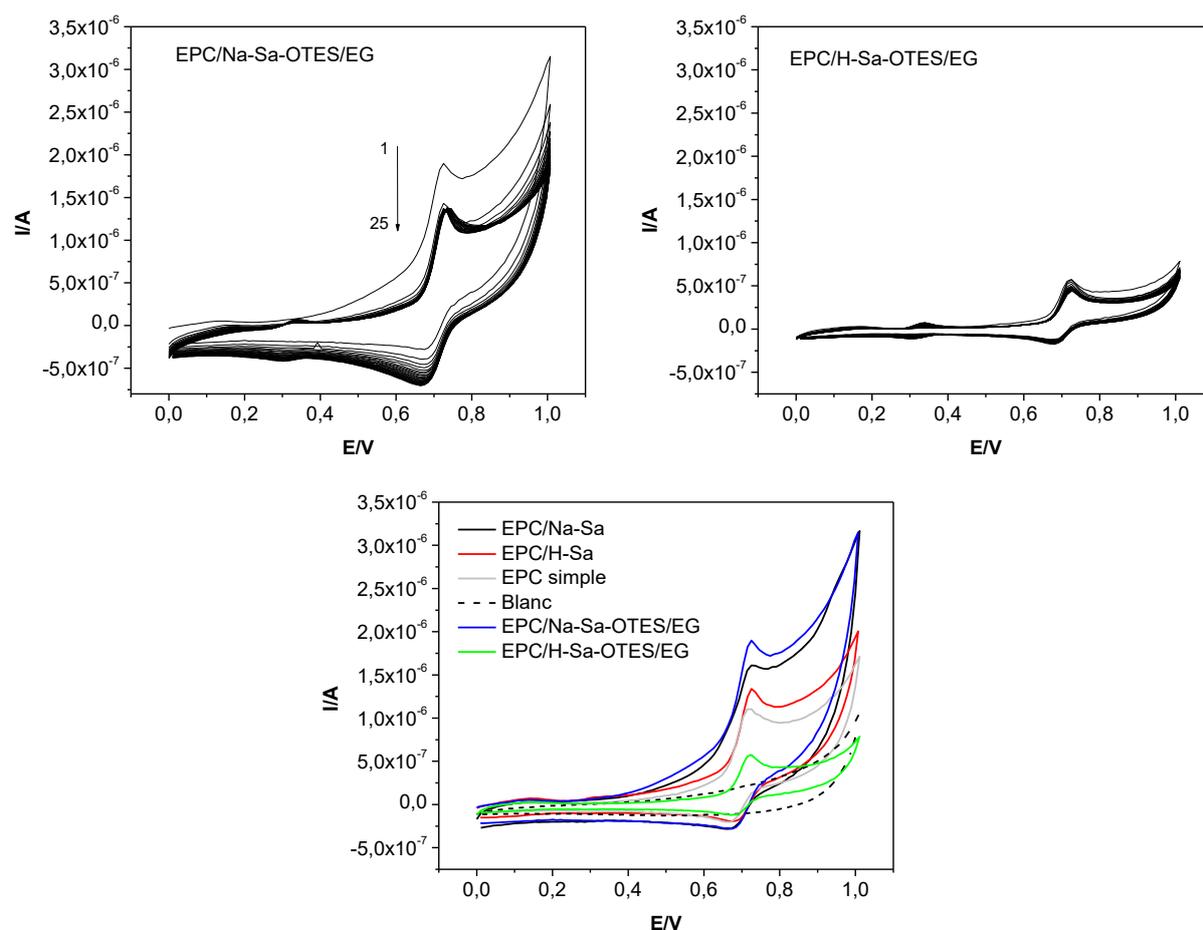


Figure 36 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur EPC/Na-Sa-OTES/EG et EPC/H-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

Comme dans les cas précédents, l'allure des voltammogrammes reste la même. On observe cependant une diminution significative de l'intensité du signal sur EPC/H-Sa-OTES/EG ($0,46 \mu\text{A}$) tandis que sur Na-Sa-OTES/EG, cette intensité croît de façon considérable ($1,41 \mu\text{A}$). La caractérisation physico-chimique réalisée dans la première partie de ce chapitre a permis de mettre en avant la quantité de modifiant présente au sein de chacun des matériaux synthétisés. Nous avons alors établi un classement montrant que H-Sa-OTES/EG possède le plus grand nombre d'OTES greffés à sa surface. Cela se traduit ici par l'affinité particulièrement négligeable que l'on observe entre l'analyte et le matériau élaboré. Par contre, sur Na-Sa-OTES/EG, le nombre d'OTES est assez faible pour laisser s'exprimer l'affinité naturelle de l'argile pour les polluants organiques et assez conséquent pour que le matériau gagne en organophilie. Ce qu'on pourrait considérer ici comme l'association efficace de ces deux éléments a permis d'aboutir à un matériau organo-inorganique capable de détecter de manière quantitative les molécules de CBZ présents dans une solution. Pour une compréhension plus approfondie des phénomènes qui se produisent dans le voisinage de l'électrode, l'influence de la vitesse de balayage a été réalisée.

III.2.1.5-Influence de la vitesse de balayage

La variation de la vitesse de balayage permet d'obtenir des informations sur le mécanisme de la réaction électrochimique. Il s'agit essentiellement du rôle de la diffusion de l'analyte dans le mécanisme réactionnel. Pour cette étude, la vitesse de balayage a été variée entre 10 et 150 mV/s. La Figure 37 illustre les résultats obtenus sur EPC simple.

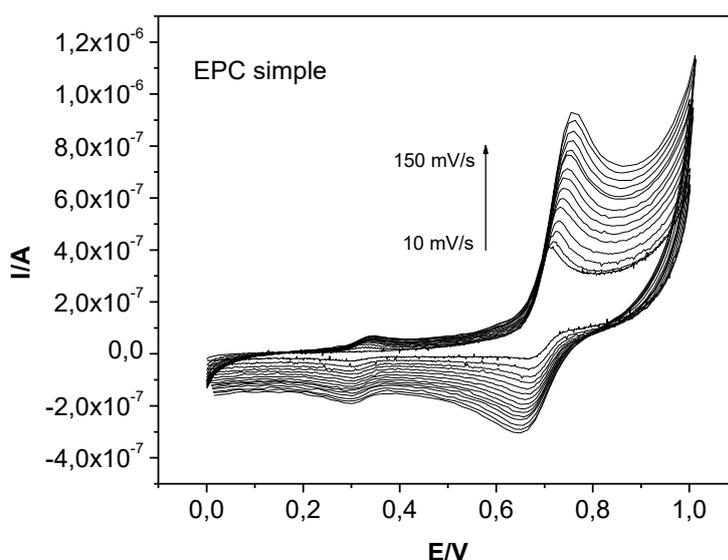


Figure 37 : Influence de la vitesse de balayage sur les courants de pic enregistrés sur EPC simple en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μM carbendazime.

D'une manière générale, l'augmentation de la vitesse de balayage s'accompagne d'un gain en intensité du signal de la carbendazime. De plus, le potentiel de pic anodique du Système 1 se déplace vers des valeurs anodiques au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente.

- L'accroissement de l'intensité du signal avec la vitesse de balayage est dû à l'augmentation progressive du gradient de concentration de l'analyte à la surface de l'électrode.
- Le déplacement du potentiel de pic s'observe généralement lorsqu'un processus d'adsorption de l'analyte ou des produits de la réaction électrochimique participe à la réaction électrochimique [48, 57, 142]. Le comportement observé avec l'ensemble des électrodes dans ce cas semble confirmer le fait que le caractère organophile de l'EPC facilite l'adsorption de CBZ et du produit d'oxydation à la surface de l'électrode.

La relation de Randles Sevcik (Equation 9) permet d'établir une relation mathématique entre le courant de pic et quelques paramètres expérimentaux tels que la vitesse de balayage, ou la concentration de l'espèce en solution entre autres. C'est cette relation qui est couramment exploitée pour évaluer la contribution de la diffusion au mécanisme réactionnel.

$$I_p = 268,6n^{3/2}Av^{1/2}C_eD^{1/2} \quad (\text{eq. 9})$$

Où v (V/s) est la vitesse de balayage, n le nombre de moles d'électrons échangés par mole de substance, A (cm^2) la surface de l'électrode, C_e (molcm^{-3}) la concentration de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode et D (cm^2s^{-1}) le coefficient de diffusion de l'espèce.

Pour chacune des électrodes, nous avons tracé les intensités de pics d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. La Figure 38 présente le résultat obtenu dans le cas de EPC/Na-Sa-OTES/EG. Les caractéristiques des autres tracés (équations de droites et coefficients de déterminations) sont confinées dans le Tableau VIII.

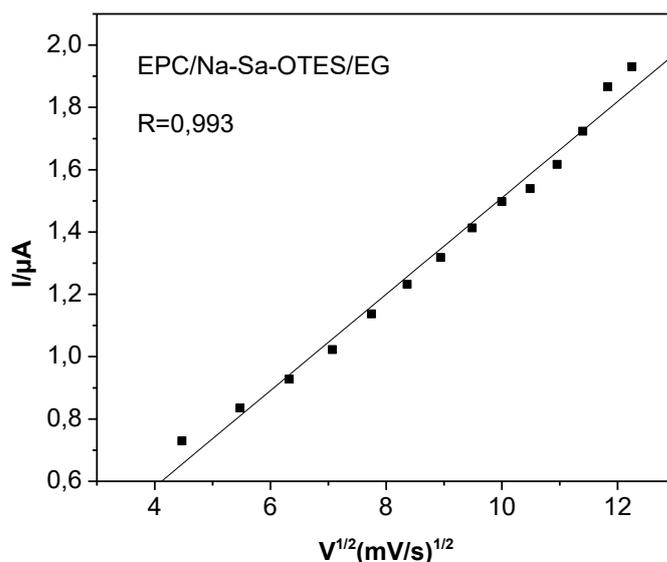


Figure 38 : Variation du courant de pic avec la racine carrée de la vitesse de balayage sur EPC/Na-Sa-OTES/EG.

Tableau VIII : Equations de droites et coefficients de détermination caractéristiques des tracés obtenus avec les différentes électrodes. $i(\mu A)$ est le courant mesuré et $C(\mu M)$ la concentration de carbendazime.

Electrode	Equation de la droite	R^2
EPC simple	$i = 0,03C + 0,049$	0,99
EPC/Na-Sa	$i = 0,12C - 0,041$	0,99
EPC/H-Sa	$i = 0,14C - 0,005$	0,99
EPC/Na-Sa-OTES/Tol	$i = 0,18C - 0,333$	0,99
EPC/H-Sa-OTES/Tol	$i = 0,08C - 0,040$	0,99
EPC/Na-Sa-OTES/EG	$i = 0,15C - 0,036$	0,99
EPC/H-Sa-OTES/EG	$i = 0,06C - 0,003$	0,99

Dans l'ensemble, les points obtenus présentent une bonne linéarité (R^2 compris entre 98% et 99%). Ceci est la preuve que la réaction électrochimique est gouvernée par la diffusion pour l'ensemble des électrodes modifiées [142, 143].

Pour la suite des travaux, nous avons utilisé exclusivement Na-Sa-OTES/EG comme modifiant de l'EPC. En effet, lors des manipulations préliminaires, c'est ce matériau qui permettait d'obtenir les signaux les plus intenses et surtout les plus reproductibles.

III.2.1.6- Étude de la désorption de la CBZ adsorbée sur EPC/Na-Sa-OTES/EG

Lors des analyses électrochimiques, il est important que l'accumulation de l'analyte à la surface de l'électrode soit réversible afin d'assurer une réutilisation de l'électrode. La désorption de CBZ sur EPC/Na-Sa-OTES/EG a été réalisée après une accumulation de CBZ. Après rinçage à l'eau déionisée, l'électrode est plongée dans une solution contenant uniquement le tampon phosphate 0,1 M et un balayage multicyclique immédiatement enregistré entre 0 et 1 V (Figure 39).

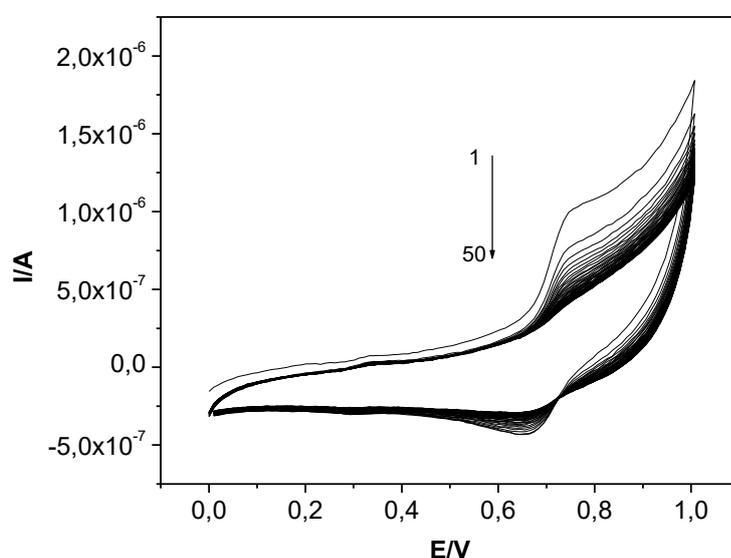


Figure 39 : Etude de la désorption sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 µM carbendazime. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

Dès le premier balayage, le signal obtenu est similaire à celui enregistré dans une solution de CBZ. Par la suite, l'intensité du signal diminue progressivement avec le nombre de cycles. À partir du 50^{ème} scan, le signal obtenu est plat. Lors du balayage multicyclique dans la solution électrolytique contenant la CBZ, une importante proportion de ce composé s'accumule au sein du matériau d'électrode par adsorption. Transféré dans une solution électrolytique ne contenant pas l'analyte, c'est cette fraction de l'analyte adsorbée qui est à l'origine du signal enregistré. La décroissance observée est due à la désorption provoquée par le gradient de concentration qui provoque la diffusion de CBZ de la surface de l'électrode vers le sein de la solution électrolytique. Après un nombre de balayages conséquent (au moins 50), la CBZ à la surface de l'électrode n'est plus détectable. Des manipulations

complémentaires nous ont permis de constater qu'au fur et à mesure que les cycles accumulation – désorption sont répétés, la désorption complète de la CBZ se réalise après un nombre de cycles de balayages de plus en plus important. Cependant, en renouvelant la surface active de l'EPC après une série de manipulation, le comportement de CBZ présente une excellente reproductibilité.

Ce résultat montre que EPC/Na-Sa-OTES/EG pourrait être utilisé pour l'analyse quantitative de la CBZ.

III.2.2-ELECTROANALYSE QUANTITATIVE DE CBZ PAR VOLTAMMETRIE DIFFERENTIELLE IMPULSIONNELLE ET OPTIMISATION DES PARAMETRES DE DETECTION

III.2.2.1- Application de la voltammétrie différentielle impulsionnelle à la détection de la CBZ

La technique par DPV a été choisie pour sa sensibilité particulièrement importante comparée aux méthodes à balayage linéaire telle que la voltammétrie cyclique. Des manipulations préliminaires ont permis de mettre en œuvre la meilleure stratégie permettant une détection efficiente de CBZ par DPV.

Lors des premiers essais, les signaux voltampérométriques ont été enregistrés directement une fois l'électrode de travail plongée au sein de la solution électrolytique contenant le pesticide. Nous avons constaté une variation des intensités de pics d'une expérimentation à une autre. En première analyse, ces variations ont été attribuées à des différences de quantité de CBZ adsorbées à la surface de l'électrode avant l'enregistrement des signaux. Pour éviter cette contrainte, nous avons utilisé la méthode d'accumulation détection (Figure 40). Cette méthode procède par deux étapes : (i) une accumulation pendant un temps défini et (ii) une détection dans la solution électrolytique (tampon phosphate 0,1 M) ne contenant pas l'analyte.

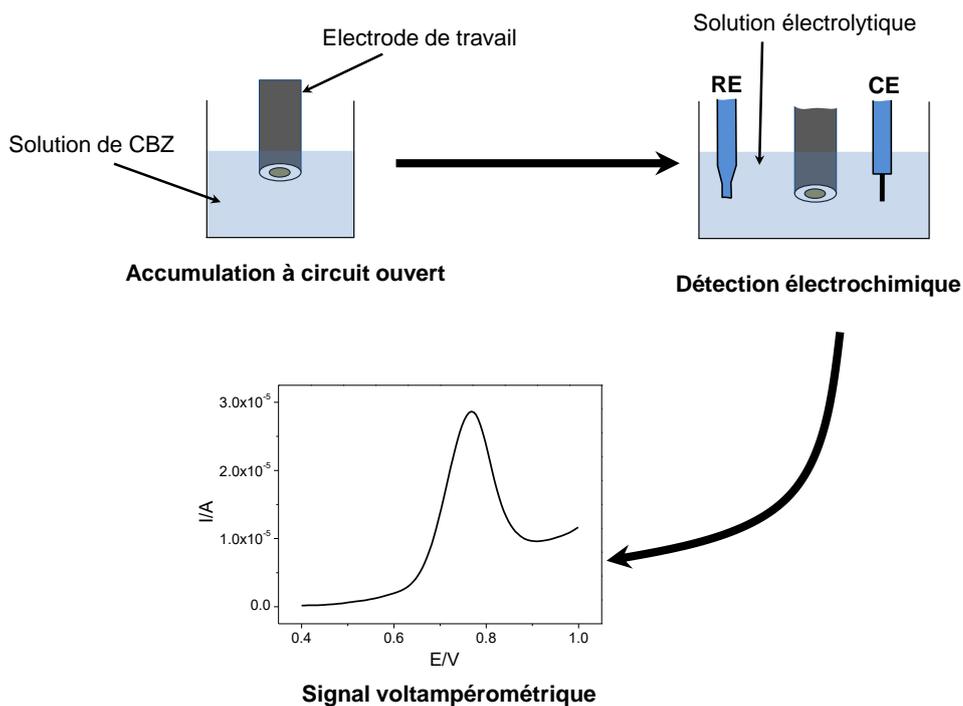


Figure 40 : Méthode d'analyse par accumulation détection.

Avant de procéder à l'analyse proprement dite, les paramètres expérimentaux les plus importants pouvant influencer la sensibilité et la précision de la méthode ont été optimisés. Les paramètres étudiés sont la stabilité du signal, le temps d'accumulation, le pH des milieux électrolytique et d'accumulation, la concentration du pesticide et les interférents présents dans le milieu.

III.2.2.2- Etude de la stabilité du signal

La carbendazime est un composé relativement instable et sensible aux variations du milieu dans lequel il se trouve [144]. L'étude de la stabilité du signal a pour but de s'assurer que l'électrode élaborée sera capable de produire des résultats comparables pour des conditions expérimentales similaires. Pour cette étude, l'étape de préconcentration a été réalisée en plongeant EPC/Na-Sa-OTES/EG dans une solution aqueuse de CBZ 5 μM pendant 15 min. après rinçage de l'électrode, elle est transférée dans la solution électrolytique (tampon phosphate 0,1 M, pH 7,0) et le signal électrochimique enregistré immédiatement par DPV. La Figure 41 présente six (06) voltammogrammes consécutifs enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales. Bien entendu, la surface de l'EPC modifiée est renouvelée avant chaque mesure.

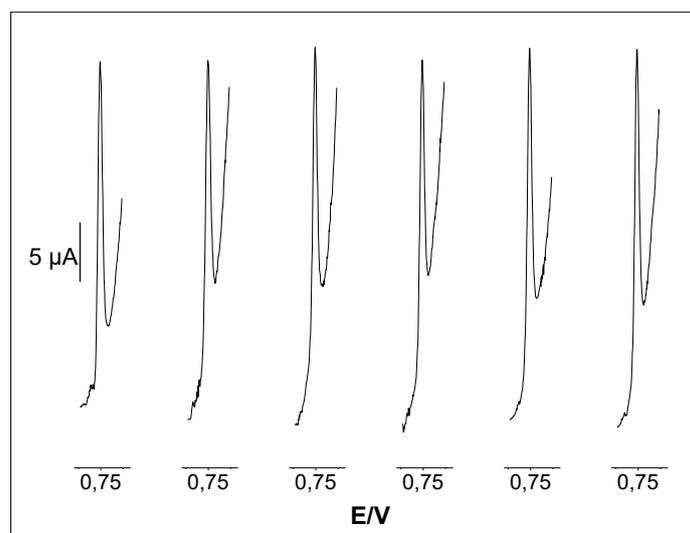


Figure 41 : DPV successifs sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime, pourcentage de modifiant dans la p \hat{a} te 10%, temps d'agitation 15 min.

De l'analyse de ces figures, il ressort clairement que la r \acute{e} ponse de EPC/Na-Sa-OTES/EG est reproductible. Le courant moyen obtenu est de 25,7 μ A, et la variation du signal de l'ordre de 2,7%.

III.2.2.3-Influence du temps d'accumulation

Le temps n \acute{e} cessaire pour une accumulation optimale de la CBZ \grave{a} la surface de EPC/Na-Sa-OTES/EG a \acute{e} t \acute{e} d \acute{e} termin \acute{e} en variant ce param \grave{e} tre entre 0 et 30 min. la concentration de CBZ dans la solution d'accumulation a \acute{e} t \acute{e} maintenue \grave{a} 5 μ M. La Figure 42 illustre les r \acute{e} sultats obtenus.

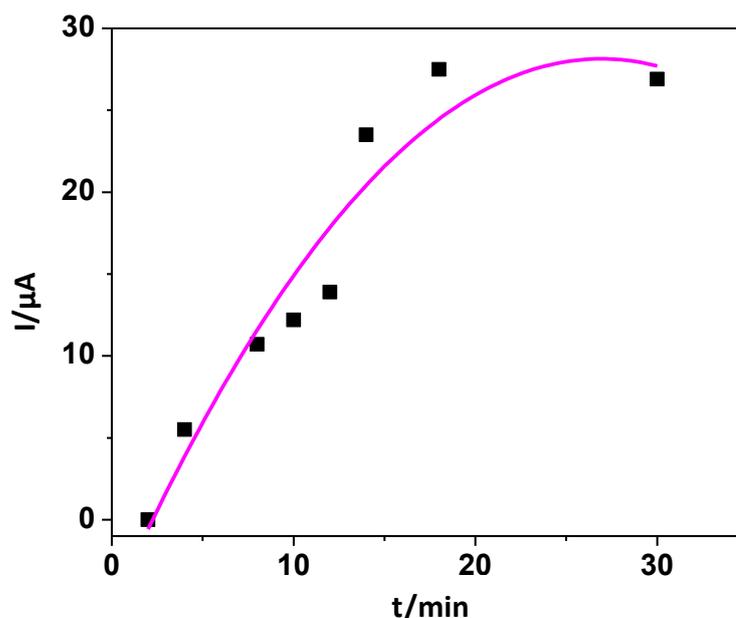


Figure 42 : Influence du temps d'accumulation sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime, pourcentage de modifiant dans la pâte 10%.

Les courants enregistrés augmentent rapidement pour de faibles valeurs du temps d'accumulation pour former un plateau à partir de 15 min. L'augmentation rapide du courant aux faibles temps d'accumulation traduit une forte activité du phénomène d'adsorption du pesticide dans ce domaine. Le palier traduit la saturation des sites d'adsorption à la surface de l'électrode. En effet, lors des processus d'adsorption, avant la saturation, il est courant d'observer une importante activité des sites d'adsorption, encore largement disponibles [120, 128]. Pour la suite des manipulations, le temps d'accumulation a été fixé à 15 min.

III.2.2.4-Influence du pH

En électrochimie, l'acidité du milieu est habituellement un paramètre d'une importance capitale, surtout lorsqu'il y a transfert de protons au cours des transformations électrochimiques à la surface de l'électrode. Ceci est le cas lors de l'électroanalyse de la CBZ. Puisque deux milieux distincts(milieux d'accumulation et de détection) interviennent lors de la détection de la CBZ, l'effet du pH a été étudié en prenant en compte ces deux aspects.

III.2.2.4.1-Influence du pH du milieu de détection

Le pH de la solution électrolytique (tampon phosphate 0,1 M) a été varié entre 3 et 9 par ajout de solutions molaires de NaOH ou de HCl. Les voltammogrammes enregistrés dans ces milieux après accumulation dans CBZ 5 μ M sont regroupés à la Figure 43.

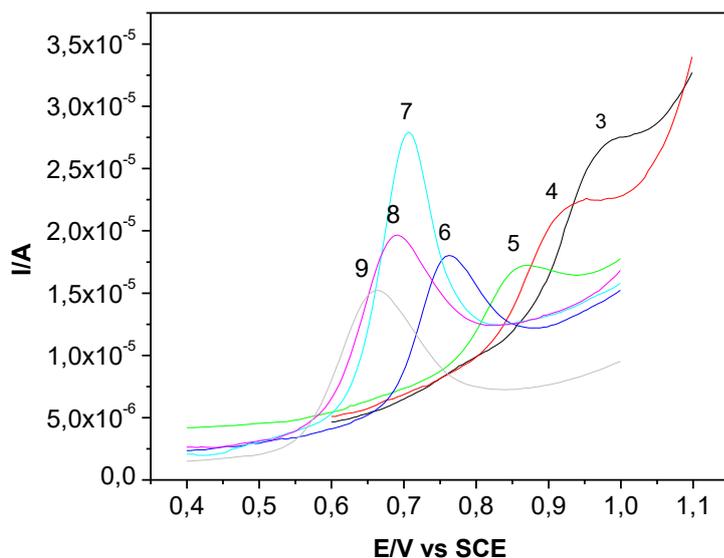


Figure 43 : DPV enregistrés sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate + 5 μ M carbendazime, pourcentage de modifiant dans la pâte 10%. pH du milieu de détection compris entre 3 et 9.

La diminution du pH du milieu de détection s'accompagne d'un déplacement perceptible du potentiel de pic d'oxydation vers des valeurs anodiques. D'autre part, les intensités de pics sont fortement influencées par le pH de la solution électrolytique. Afin de mieux visualiser ces phénomènes, les variations des potentiels et des intensités de pics d'oxydation de la carbendazime ont été représentés en fonction du pH de la solution électrolytique (Figure 44).

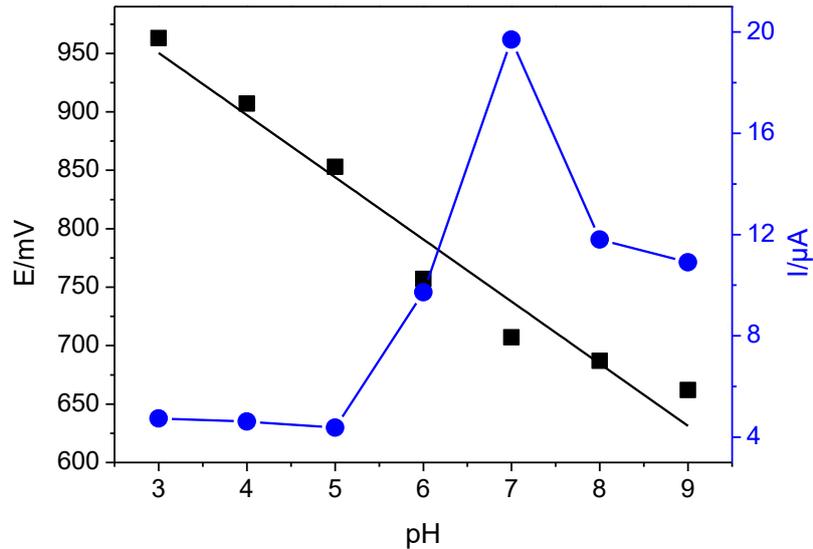
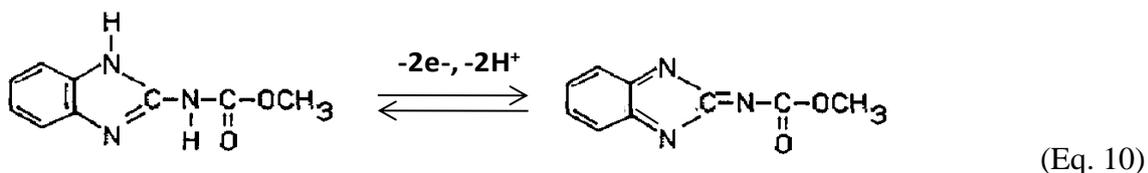


Figure 44 : Variation du potentiel et de l'intensité du courant en fonction du pH du milieu de détection. Détection sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime, pourcentage de modifiant dans la pâte 10%. pH du milieu électrolytique compris entre 3 et 9.

Le tracé des potentiels de pic en fonction du pH confirme le déplacement anodique du potentiel de pic vers les valeurs anodiques au fur et à mesure que la solution devient acide. Cette observation suggère que l'oxydation électrochimique de la carbendazime s'accompagne d'une production de protons. De plus, ces points expérimentaux suivent une tendance linéaire ($R^2 > 0,96$) avec une pente de $-56,4$ mV/pH. Une telle pente, proche de 59 mV, suggère qu'un nombre égal d'électrons et de protons sont impliqués dans la réaction [13, 48, 145]. D'après les travaux de Asrhafi et Al., l'oxydation d'une mole de carbendazime génère deux moles d'électrons et deux moles de protons [48]. Les résultats obtenus confirment donc parfaitement l'équation généralement associée à la transformation électrochimique de la CBZ (Equation 10).



La variation du courant de pic par contre n'est pas uniforme :

- Pour des pH compris entre 3 et 5, les courants sont constants et faibles ;

- Un accroissement brusque et important des courants entre les pH 5 et 6,8 ;
- Une décroissance dans le domaine basique.

Pour cette raison, le pH de 6,8 a été maintenu comme pH optimal pour la suite des travaux.

III.2.2.4.2-Influence du pH du milieu d'accumulation

Le milieu d'accumulation utilisé pour l'optimisation des paramètres expérimentaux est constitué de CBZ 5 μ M. Le pH de cette solution a été varié entre 3 et 9 afin d'étudier son impact sur le signal de CBZ. La détection est effectuée dans une solution de tampon phosphate pH 6,8. La Figure 45 présente la variation des courants de pic obtenus en fonction des différents pH du milieu d'accumulation.

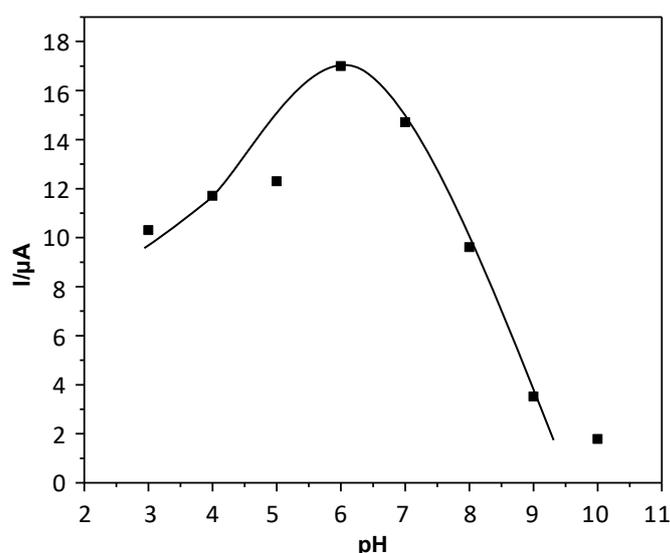


Figure 45 : Variation de l'intensité du courant en fonction du pH du milieu d'accumulation. Détection sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μ M carbendazime, pourcentage de modifiant dans la pâte 10%, pH du milieu d'accumulation compris entre 3 et 10.

Pour des pH acides, des courants de pics importants (de l'ordre de 10 μ M) sont enregistrés. Une légère augmentation est ensuite observée jusqu'à pH 6. À partir de ce pH, le courant décroît progressivement dans le domaine des pH basiques.

Les valeurs importantes des courants à pH acides sont certainement dues à la protonation de la CBZ, qui par conséquent peut s'intercaler facilement dans l'argile par échange cationique. La valeur maximale du courant autour de pH 6 correspond vraisemblablement au meilleur compromis entre la protonation de la CBZ et la faible compétition entre le pesticide et les protons présents en solution. Comme attendu, en milieu basique les courants sont faibles, à cause de la non-protonation de la CBZ.

Pour la suite des travaux, nous avons choisi un pH non ajusté (6,8), pour les milieux de détection et d'accumulation.

III.2.2.5-Influence de la quantité de modifiant dans la pâte

Le but de cette analyse est de déterminer le pourcentage de Na-Sa-OTES/EG nécessaire pour garantir une détection optimale de l'analyte. L'influence de la quantité de modifiant dans la pâte représentée sur la Figure 46, a été réalisée pour des pourcentages d'argile modifiée compris entre 1% et 15%.

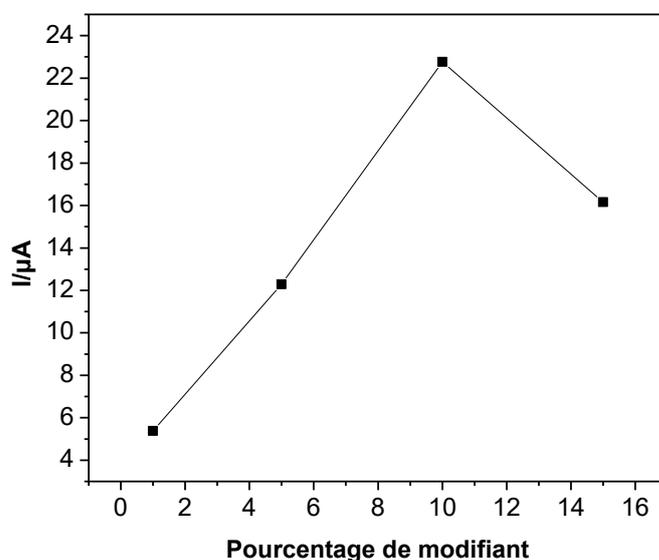


Figure 46 : Influence de la quantité de Na-Sa-OTES/EG dans la pâte de carbone. Accumulation sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μM carbendazime, temps d'accumulation 15 min, pourcentage de modifiant dans la pâte : 1%, 5%, 10% et 15%.

Cette figure présente un accroissement des intensités de courants de pic suivi d'une décroissance. Le courant le plus important est obtenu pour un pourcentage de modifiant de

10%. Entre 1% et 10%, la croissance qui se produit est fonction du nombre de sites de fixation qui augmente avec la quantité de modifiant au sein de la pâte. A 15%, la perte en intensité du signal correspond à une baisse de la conductivité électrique de la pâte de carbone modifiée, due à une trop importante concentration de matériau [139, 145]. Une proportion équivalente à 10% de matériau dans la pâte semble constituer le meilleur compromis entre nombre de sites de fixation et conductivité électrique de la pâte. Des résultats similaires ont été obtenus par Huang et *al.* et par Teadoum et *al.* lors de leurs travaux [139, 145]. La pâte utilisée pour la suite des travaux contient 10% de Na-Sa-OTES/EG.

III.2.2.6-Droite de calibration et limite de détection

A partir des conditions expérimentales optimales mises en évidence, une droite de calibration a été tracée dans un domaine de concentration compris entre 1 et 7 μM (Figure 47).

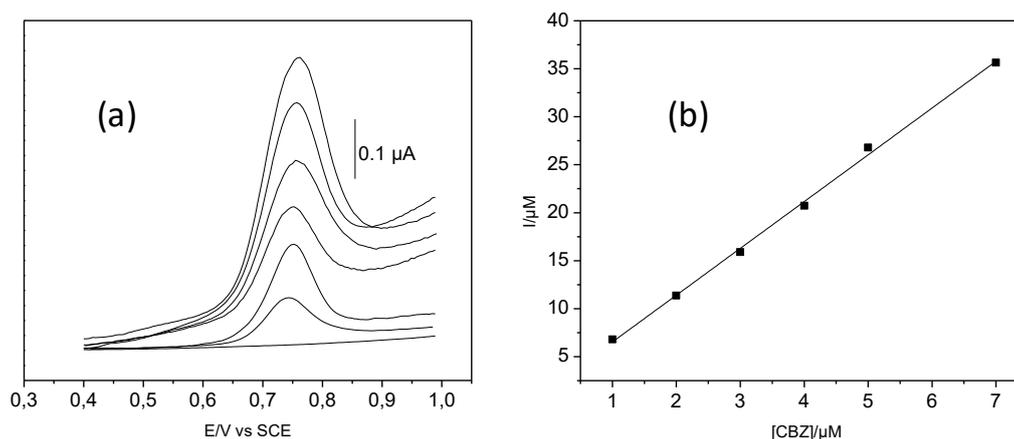


Figure 47 :(a) Variation de la vitesse de la concentration de la carbendazime entre 1 et 7 μM et (b) droite de calibration enregistrées sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μM carbendazime, temps d'accumulation 15 min, pourcentage de modifiant dans la pâte 10%.

La droite de calibration montre une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation d'environ 99%. Ainsi, la réponse du capteur élaboré est proportionnelle à la concentration de l'analyte dans le domaine de concentration étudié. La limite de détection obtenue est 0,03 μM pour un rapport signal/bruit de fond de 3. Ce résultat a été comparé avec ceux retrouvés dans la littérature (Tableau IX).

Tableau IX : Tableau comparatif des performances de différents capteurs pour la détection de CBZ. EPC – Electrode à pâte de carbone, CV – Electrode de carbone vitreux, EEI – Electrode à écran imprimée.

Electrode	Modifiant	LOD (nmol/L)	Références
EPC	Aucun	5	[17]
CV	Montmorillonite sodique	960	[63]
CV	Montmorillonite hétéropolyacide	52	[146]
CV	Nanotubes de carbone multifeuillet – rouge de méthyl polymérique	9	[147]
CV	Nanofeuillet hybrides cyclodextrine-graphène	2	[148]
CV	Nanotubes de carbone multifeuillet	55	[57]
CV	Oxyde de graphène - Nanotubes de carbone multifeuillet	5	[149]
CV	Nanotubes mésoporeux silice/carbone	56	[19]
EEI	Nanotubes de carbone multifeuillet	14	[150]
EPC	Cucurbit[7]uril	4,25	[151]
EPC	Graphène et Amberlite XAD 2 Résine	3,14	[13]
EEI	Nanotubes de carbone multifeuillets	60	[152]
EPC	Montmorillonite modifiée par octyltriéthoxysilane	30	Ce travail

EPC/Na-Sa-OTES/EG se classe parmi les plus performants. Sa limite de détection se situe largement en dessous de la limite acceptable des pesticides dans les eaux de consommation (200 µg/L soit 1,04 µM).

Cependant, dans l’environnement, la carbendazime se retrouve toujours en présence de multiples espèces chimiques susceptibles d’interférer lors de sa détection. Nous nous sommes donc attelés à tester ses potentialités dans des conditions qui se rapprochent le plus de celles de l’environnement.

III.2.3-DETECTION DE LA CARBENDAZIME EN PRESENCE D'INTERFERENTS ET EN MILIEU REEL

III.2.3.1- Détection de la carbendazime en présence d'interférents

Les sols et les eaux sont en général fortement chargés en divers cations métalliques capables d'interagir plus ou moins fortement avec CBZ. Cette interaction peut influencer la détection du pesticide en déplaçant par exemple son potentiel de pic dans un domaine non accessible. Les cations métalliques (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Al^{3+}) ont été choisis pour leur abondance dans les milieux susceptibles de présenter des traces de carbendazime. Leurs concentrations ont été variées entre 0 μM et 5000 μM . La Figure 48 présente les variations des intensités des courants de pic en fonction de la concentration de l'espèce interférente.

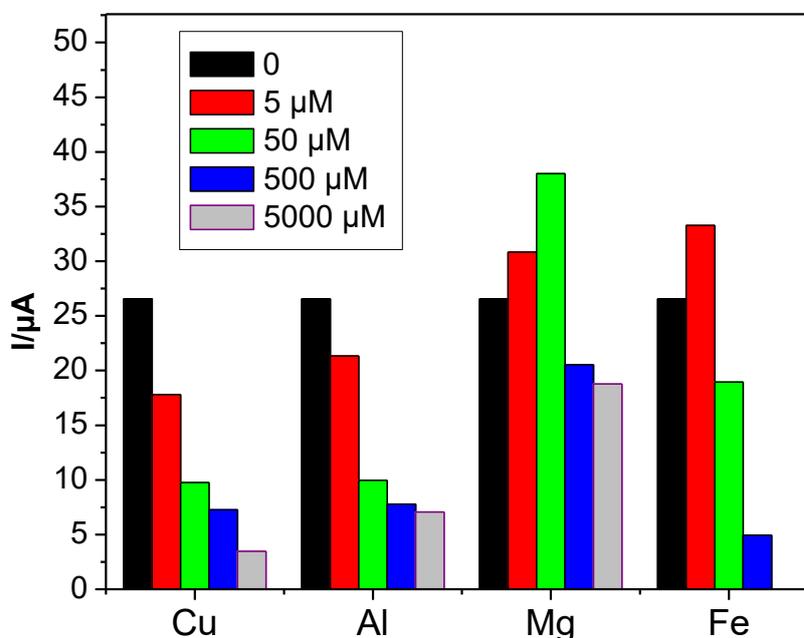


Figure 48 : Analyse sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μM carbendazime, pourcentage de modifiant dans la pâte 10% en présence d'interférents CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 et $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Temps d'accumulation 15 min.

De l'analyse de cet histogramme, il ressort que les ions Cu^{2+} et Al^{3+} interfèrent fortement lors de la détection de CBZ. Pour des concentrations dix fois plus importantes que celle du pesticide, signal diminue de l'ordre de 50%. Avec les ions Fe^{3+} et Mg^{2+} , par contre, cette interférence est moins marquée. Ces interférences s'expliquent par la formation de complexes entre la CBZ et ces cations métalliques.

Malgré ces interactions, les signaux de la CBZ demeurent stables même si les intensités de courants enregistrés sont nettement moins importantes. Il est donc possible de quantifier efficacement la CBZ en présence de ces espèces chimiques.

III.2.3.2-Calibration de la carbendazime en milieu réel

En pratique, une droite de calibration a été tracée après la préconcentration de la CBZ dans une solution préparée en utilisant de l'eau de rivière préalablement filtrée comme solvant. Cette eau présente les caractéristiques du Tableau X.

Tableau X : Caractéristiques de l'eau de rivière utilisée.

Caractéristique	Valeur
Conductivité électrique	164 mScm ^l
Demande Chimique en Oxygène (DCO)	85 mg L ^l
pH	6,4

La plage de concentration considérée est comprise entre 1 μM et 10 μM . Le tracé des courants de pic en fonction de la concentration du pesticide est présenté à la Figure 49.

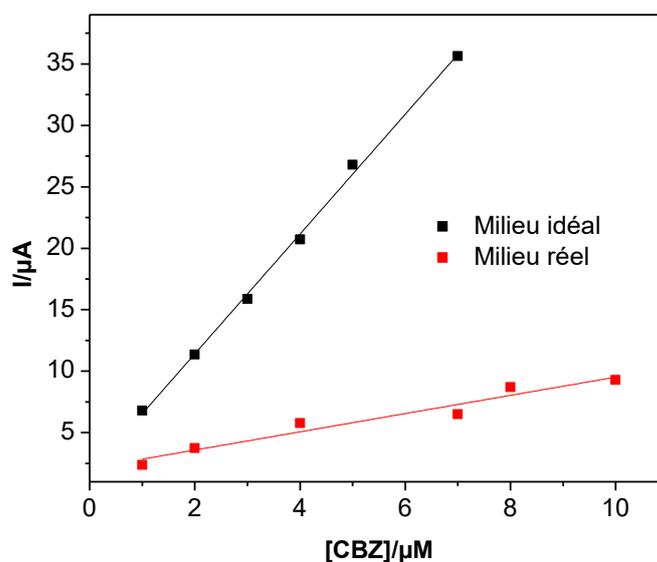


Figure 49 :Droite de calibration enregistrée sur EPC/Na-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (pH 6,8) + 5 μM carbendazime, pourcentage de modifiant dans la pâte 10%, temps d'accumulation 15 min.

Un coefficient de détermination de 0,95 et une sensibilité de $0,7 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ ont été obtenus. Cette importante diminution de la sensibilité du capteur est probablement due à la présence d'espèces interférentes au sein de la solution d'accumulation. Ce résultat est en accord avec les performances du capteur observées en présence d'espèces interférentes car la conductivité électrique importante de l'eau de rivière traduit la présence en concentration importantes, d'espèces chimiques chargées en solution.

Malgré ces effets, la limite de détection obtenue sur la base d'un rapport signal/bruit de 3 est de $0,2 \mu\text{M}$. Ainsi, bien que la limite de détection ait été réduite d'un facteur de 6, le capteur demeure efficace pour détecter la CBZ à des limites inférieures à celle autorisée par la réglementation.

III.3- DETECTION DU GLYPHOSATE

L'utilisation pratique d'un capteur pour la détection du glyphosate passe par une bonne compréhension de la réactivité de ce composé sur cette électrode. Ainsi, tout comme avec la carbendazime, nos premières investigations ont permis de mettre en évidence la réactivité du glyphosate sur les différents capteurs élaborés à partir de la pâte de carbone.

III.3.1-ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU GLYPHOSATE

Le comportement électrochimique du glyphosate a été étudié par voltammétrie cyclique en milieu tampon phosphate 0,1 M, pH 6,8.

III.3.1.1- Comportement électrochimique du glyphosate sur EPC

La Figure 50 présente 50 voltammogrammes multicycliques consécutifs enregistrés sur EPC plongeant dans une solution de tampon phosphate 0,1 M, pH 6,8 contenant du glyphosate 0,1 mM.

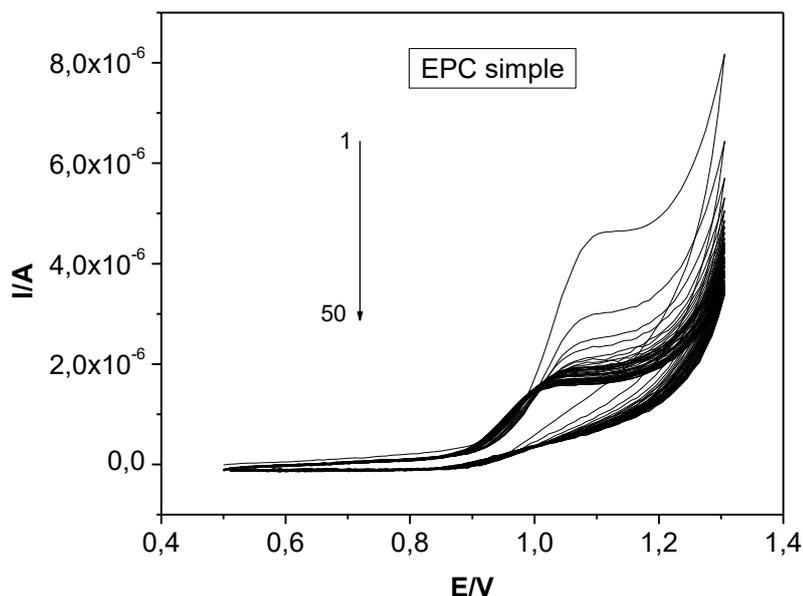


Figure 50 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur EPC simple en milieu 0,1 M tampon phosphate (6,8) + 10^{-4} M glyphosate. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

Dès le premier balayage, le voltammogramme obtenu présente un unique pic intense en oxydation caractérisé par un potentiel de pic $E_{pa} = 1,1$ V et un courant de pic $I_{pa} = 3,43$ μ A. Après seulement cinq balayages, le courant de pic diminue de plus de 50% et le potentiel

de pic déplacé de 30 mV vers des valeurs cathodiques. Les balayages de potentiels suivant affectent ensuite très peu le signal.

La diminution de l'intensité du signal lors des balayages multicycliques est le plus souvent associée à la diminution de la surface active de l'électrode par adsorption irréversible des produits de la réaction électrochimique à la surface de l'électrode. L'oxydation électrochimique du glyphosate passe par un mécanisme encore mal connu. Cependant, les auteurs s'accordent sur le fait qu'elle génère des espèces chimiques non électroactives telles que AMPA susceptibles de s'adsorber à la surface de l'électrode de travail (Schéma 3) [75].

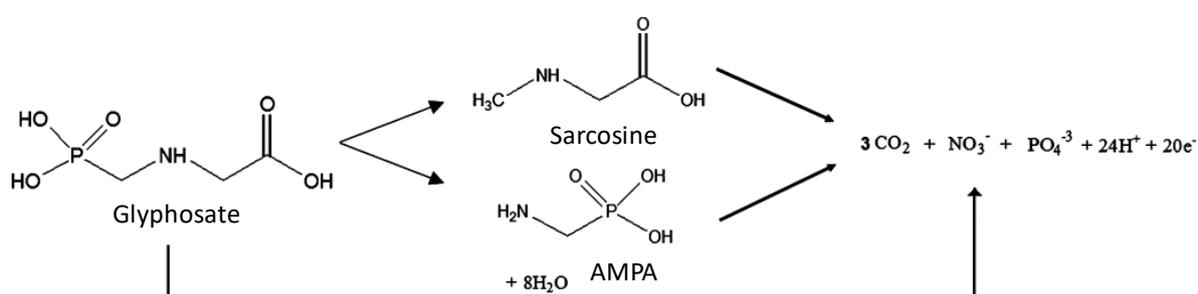


Schéma 3 : Structure chimique des probables produits d'oxydation électrochimiques du glyphosate.

C'est sans doute ce phénomène de passivation qui explique pourquoi il est difficile de retrouver dans la littérature des travaux faisant état de la détection directe du glyphosate par électrochimie. Il est plutôt courant d'exploiter les propriétés complexantes de ce pesticide pour préparer des complexes stables de cations métalliques électroactifs [67, 77].

III.3.1.2-Comportement électrochimique du glyphosate sur EPC modifiées

Le comportement électrochimique du glyphosate a été étudié sur les électrodes modifiées par les différents matériaux utilisés dans le cadre de ce travail. Pour des raisons de comparaison, un même pourcentage de modifiant a été fixé : 10% en masse de la pâte de carbone. Les voltammogrammes multicycliques (50 cycles) enregistrés sur chacune de ces électrodes sont représentés sur la Figure 51. Pour des raisons de comparaison, la même échelle de courant a été utilisée pour l'ensemble des tracés.

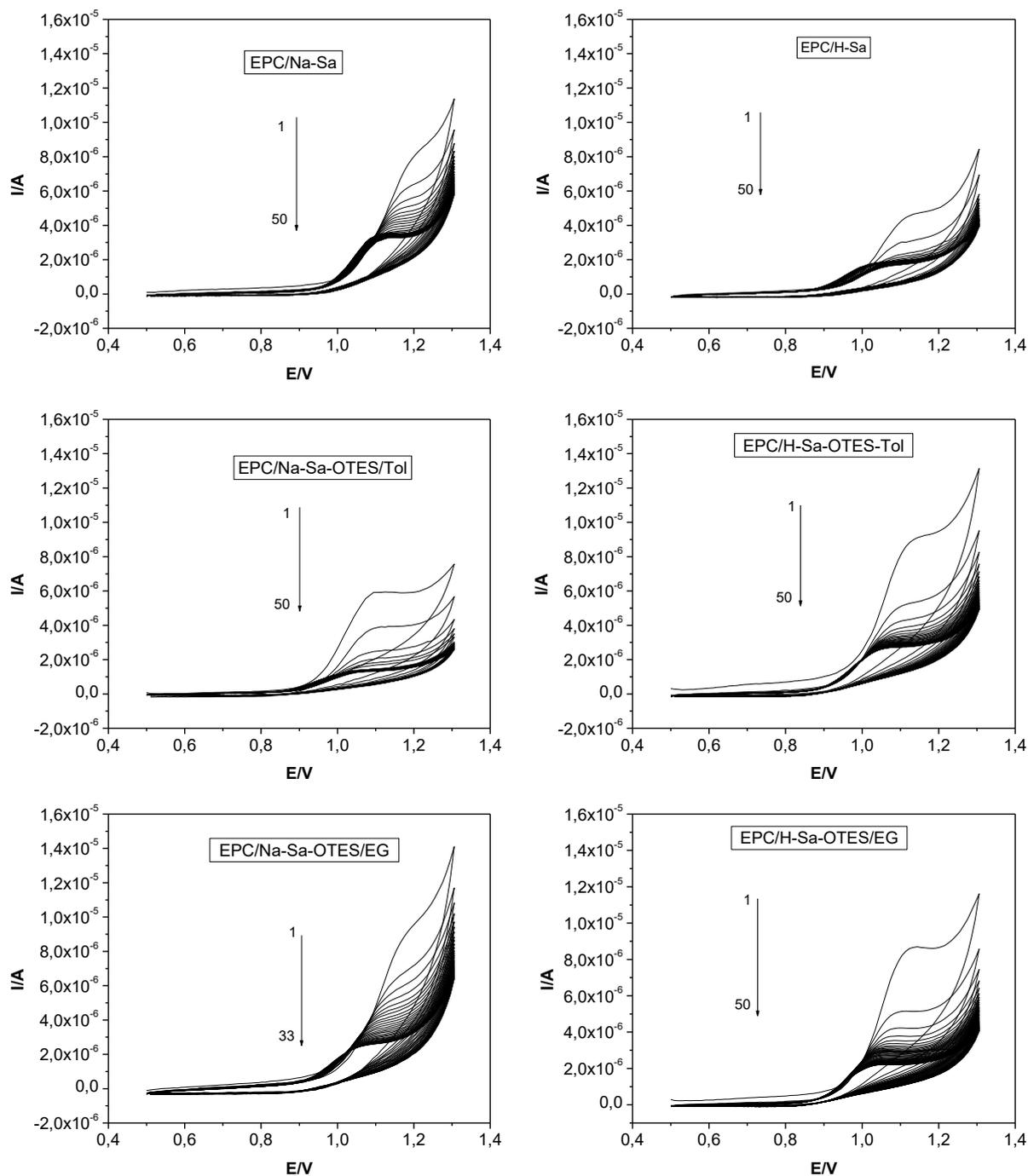


Figure 51 : Voltammogrammes cycliques sur EPC modifiées en milieu 0,1 M tampon phosphate (6,8) + 10^{-4} M glyphosate. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

De manière générale, l'allure des signaux est similaire à celle obtenue sur EPC : Une oxydation irréversible et des intensités de signaux qui diminuent rapidement lors des 5 premiers balayages suivi d'une stabilité relative. Il existe cependant des particularités d'une électrode à l'autre en rapport essentiellement avec les intensités et les potentiels de pics des voltammogrammes des premiers cycles de balayages.

Le Tableau XI regroupe les potentiels et les intensités de pics d'oxydation des voltammogrammes enregistrés dès le premier balayage de potentiel.

Tableau XI : Potentiels et intensités de pics d'oxydation des premiers voltammogrammes enregistrés sur EPC modifiés et non modifié.

Electrode	Ipa (μA)	Epa (mV)
EPC simple	4	1,1
EPC/Na-Sa	7	1,2
EPC/H-Sa	4,33	1,16
EPC/Na-Sa-OTES/Tol	5,27	1,15
EPC/H-Sa-OTES/Tol	7,67	1,16
EPC/Na-Sa-OTES/EG	7,64	1,18
EPC/H-Sa-OTES/EG	7,67	1,16

- Les EPC modifiée par le matériau argileux non fonctionnalisé présentent une surtension en oxydation du glyphosate plus marquée. Ceci est la preuve que la présence du silane accroît l'affinité entre l'EPC et le glyphosate. Dans le cas particulier de EPC/Na-Sa-OTES/EG, la surtension comparable à celle observée sur EPC/Na-Sa s'explique par le faible pourcentage de OTES présent au sein de Na-Sa-OTES/EG (1,82%).
- Les électrodes modifiées par les matériaux les plus riches en silane présentent les pics les mieux définis.

Cependant, EPC/H-Sa-OTES/EG présente le meilleur compromis en termes de définition et d'intensité du signal. Pour la suite des travaux, c'est cette électrode qui a été utilisée pour l'électroanalyse quantitative du glyphosate.

III.3.2-OPTIMISATION DES PARAMETRES DE DETECTION DU GLYPHOSATE ET DROITE DE CALIBRATION

Malheureusement, il est difficile à partir des résultats obtenus par voltammétrie cyclique d'identifier l'électrode la plus performant à utiliser pour l'électroanalyse quantitative du glyphosate. Pour résoudre ce problème, Nous avons utilisé une technique impulsionnelle beaucoup plus sensible dans cette partie. Avant l'optimisation des paramètres expérimentaux,

nous avons étudié la capacité du capteur à donner des réponses équivalentes dans les mêmes conditions expérimentales.

III.3.2.1-Etude de la reproductibilité du signal

Dans le cadre de cette étude, la concentration de glyphosate au sein de la solution tampon 0,1 M, pH 6,8 est fixée à 50 μM . La surface de l'électrode de travail est renouvelée par polissage avant l'enregistrement du signal. Aucune étape d'accumulation n'est requise. La Figure 52 présente une série de 8 voltammogrammes enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales.

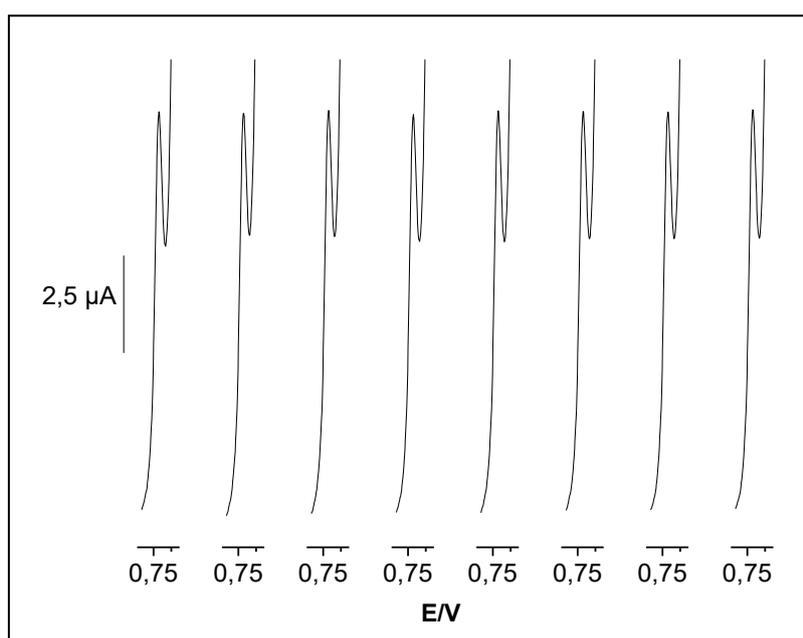


Figure 52:SWV successifs enregistrés sur EPC/H-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (6,8) + 10^{-4} M glyphosate, temps d'agitation 15 à 20 sec, pourcentage de modifiant dans la pâte 5%.

Les valeurs des intensités de courant varient très peu d'une mesure à l'autre. La valeur moyenne est de 5,73 μA pour un écart-type de 0,07%. EPC/H-Sa-OTES/EG présente donc une excellente fiabilité pour l'électroanalyse directe du glyphosate en solution aqueuse. À notre connaissance, c'est la seule électrode présentant une telle reproductibilité du signal électrochimique du glyphosate.

III.3.2.2-Influence de la quantité de modifiant dans la pâte

Comme nous l'avons constaté lors de l'électroanalyse de la carbendazime, le pourcentage de modifiant peut être déterminant pour les performances d'une EPC. Une étude systématique de l'influence du pourcentage de H-Sa-OTES/EG au sein de la pâte de carbone a été effectuée. Les valeurs investiguées sont de 2%, 5%, 7%, 10%, 15% et 20% de modifiant. La Figure 53 présente l'évolution des courants de pics en fonction du pourcentage de modifiant.

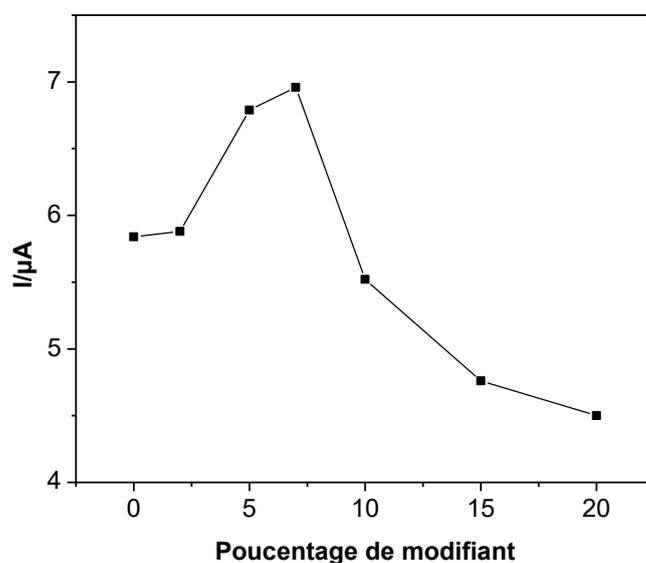


Figure 53 : Influence de la quantité de H-Sa-OTES/EG dans la pâte de carbone. Signaux enregistrés sur EPC/H-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (6,8) + 10^{-4} M glyphosate, temps d'agitation 15 à 20 sec, pourcentage de modifiant dans la pâte : 2%, 5%, 7%, 10%, 15% et 20%.

Le courant d'oxydation du glyphosate croît pour des pourcentages de modifiant compris entre inférieurs à 7%, avec un maximum compris entre 5% et 7%. Par la suite, entre 7% et 20% la présence du modifiant occasionne une diminution graduelle du courant.

Pour de faibles proportions en modifiant, le caractère organophile de H-Sa-OTES/EG accroît l'affinité du glyphosate pour l'électrode. Cependant à des proportions plus importantes (au-delà de 7%), le modifiant semble défavoriser la détection du pesticide. Probablement, tout comme avec la carbendazime, un excès de modifiant en réduisant la conductivité électrique de l'EPC, diminue notablement la sensibilité du capteur.

Pour la suite des travaux, nous avons choisi un pourcentage de modifiant de 5%.

III.3.2.3-Influence du pH du milieu d'analyse

Le pH du milieu de détection est un paramètre expérimental important lorsque l'analyte présente des propriétés acido-basiques ou encore échange des protons au cours de la réaction à l'électrode. Ceci est le cas du glyphosate. En effet, ce composé présente quatre pKa dans l'eau (Figure 4 du chapitre I). L'influence du pH a été étudiée entre les valeurs 2 et 10. La Figure 54 présente les courants de pics en fonction du pH de la solution électrolytique.

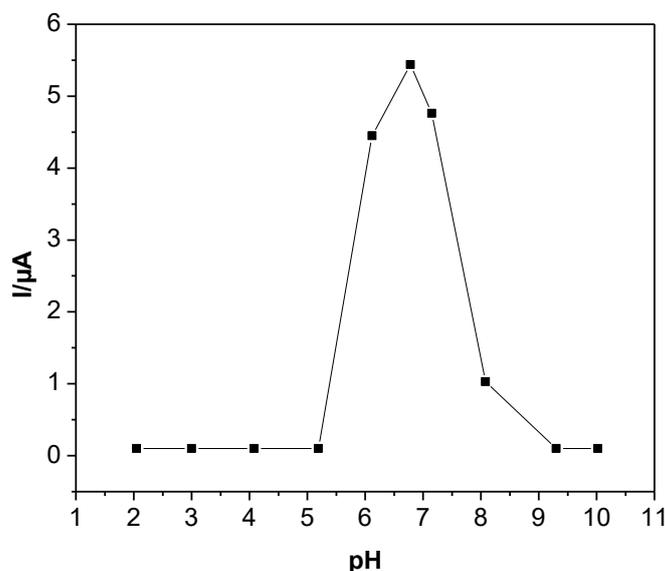


Figure 54 : Variation de l'intensité du courant en fonction du pH. Signaux enregistrés sur EPC/H-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate + 10^{-4} M glyphosate, temps d'agitation 15 à 20 sec, pourcentage de modifiant dans la pâte 5%, pH du milieu d'accumulation compris entre 2 et 10.

Dans les domaines de pH 2 - 5 et 9 - 10, aucun signal n'est perceptible, d'où les courants nuls enregistrés sur la Figure 26. Entre pH 5 et 9, il se produit une augmentation brusque de du courant d'oxydation du pesticide, suivie d'une décroissance tout aussi brusque, avec un maximum autour de 6,8.

Ce résultat peut s'expliquer par les différences d'électroactivité existant entre les formes prédominantes du glyphosate suivant le pH de la solution électrolytique. Ainsi, les domaines de pH dans lesquels aucun courant n'est mesuré correspondraient à la prédominance des formes non-électroactives du pesticide. Au regard des différents pKa du glyphosate et du pH optimal (6,8), nous pouvons conclure que dans les conditions

expérimentales de ce travail, la forme la plus électroactive du pesticide est celle présentée au Schéma 4.

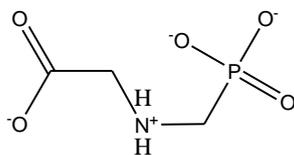


Schéma 4 : Structure chimique probable de la forme la plus électrochimiquement réactive du glyphosate

Pour la suite des travaux, le pH optimal a été fixé à 6,8.

III.3.2.4-Droite de calibration et limite de détection

Une droite de calibration a été tracée dans les conditions optimales de détection (pH de la solution électrolytique, 6,8 et pourcentage de modifiant dans la pâte de carbone, 5%) en faisant varier la concentration de glyphosate entre 5 et 90 μM . Les voltammogrammes enregistrés sont représentés sur la Figure 55(a). Les courants de pics d'oxydation ont été extraits et représentés en fonction de la concentration de glyphosate à la Figure 55(b).

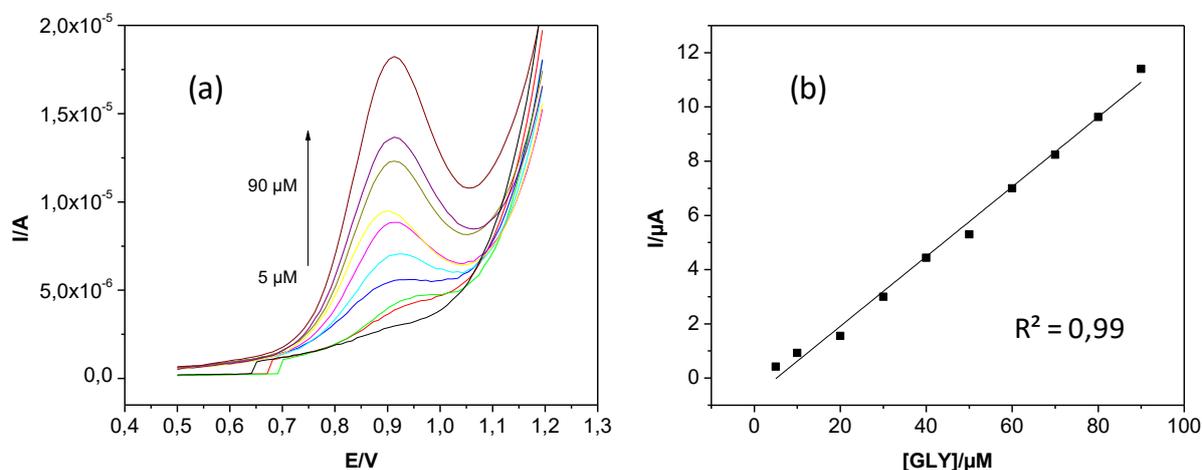


Figure 55 : (a) Variation de la concentration de glyphosate entre 5 μM et 90 μM en milieu idéal et (b) droite de calibration enregistrés sur EPC/H-Sa-OTES/EG en milieu 0,1 M tampon phosphate (6,8) + 10^{-4} M glyphosate, temps d'agitation 15 à 20 sec, pourcentage de modifiant dans la pâte 5%.

La droite de calibration présente une bonne linéarité avec un coefficient de détermination supérieur à 0,99 et une sensibilité de $0,13 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1}$. À partir de cette

sensibilité, une limite de détection de 1,22 μM a été déterminée pour un rapport signal/bruit de fond égal à 3.

Une comparaison des performances de ce capteur avec celles retrouvées dans la littérature (Tableau XII) permet de constater qu'il ne se classe pas parmi les plus sensibles. Cependant, sa détection directe, sa reproductibilité et sa facilité de fabrication ont un atout non négligeable.

Tableau XII : Tableau comparatif des performances de différents capteurs pour la détection de GLY. EPC – Electrode à pâte de carbone, Au –Or, CV – Electrode de carbone vitreux.

Electrode	Modifiant	LOD (nmol/L)	Références
Au	Raifortperoxydase/poly(2,5-dimethoxyaniline)- acidepoly(4-styrenesulfonic)	10	[68]
CV	Cuivre phthalocyanine/film de nanotubes de carbone	12,2	[78]
EPC	Montmorillonite modifiée par octyltriéthoxysilane	1220	Ce travail

Pour la suite des travaux, le capteur EPC/H-Sa-OTES/EG a été utilisé pour la détection du glyphosate dans les milieux réels.

III.3.3-DETECTION DU GLYPHOSATE EN MILIEU REEL

Les milieux réels sont caractérisés par la présence d'espèces chimiques susceptibles d'interférer avec le signal de l'analyte. Pour une étude systématique, nous avons dans un premier temps étudié la fiabilité du capteur en présence d'interférents susceptibles de se retrouver dans les formulations de glyphosate (tensioactifs (cétyltriméthylammonium bromure (CTAB), dodécylamine (DDA) et Brij 56)) ou dans les milieux naturels ou ce pesticide est rencontré (cations métalliques (Cu^{2+} , Mg^{2+} et Ca^{2+})).

III.3.4.1-Analyse du glyphosate en présence d'interférents

L'histogramme de la Figure 56 présente les variations des courants de pic d'oxydation du glyphosate en présence de concentrations variables d'espèces interférentes. Ces concentrations sont comprises entre 50 μM et 5000 μM .

III.3.4.2-Utilisation du capteur pour les analyse du glyphosate dans les sols et formulations commerciales

III.3.4.2.1-Utilisation du capteur pour l'évaluation de la capacité d'adsorption du glyphosate par un sol

La capacité d'un sol à adsorber le glyphosate a été évaluée en mode batch en utilisant EPC/H-Sa-OTES/EG comme outil analytique destiné à déterminer la concentration en pesticide résiduelle en solution. Cette détermination a été effectuée par la méthode des ajouts dosés. En pratique, après agitation de l'échantillon de sol dans une solution de glyphosate de titre connu, le mélange est centrifugé et un volume de surnageant introduit dans la solution électrolytique (tampon phosphate 0,1 M, pH 6,8) et le signal enregistré par voltammétrie différentielle impulsionnelle. Par la suite, des ajouts de solutions étalons de glyphosates sont effectuées dans la solution et les signaux enregistrés. La Figure 57 présente le tracé des courants de pics obtenus par ajouts dosés, pour la détermination de la concentration résiduelle de glyphosate.

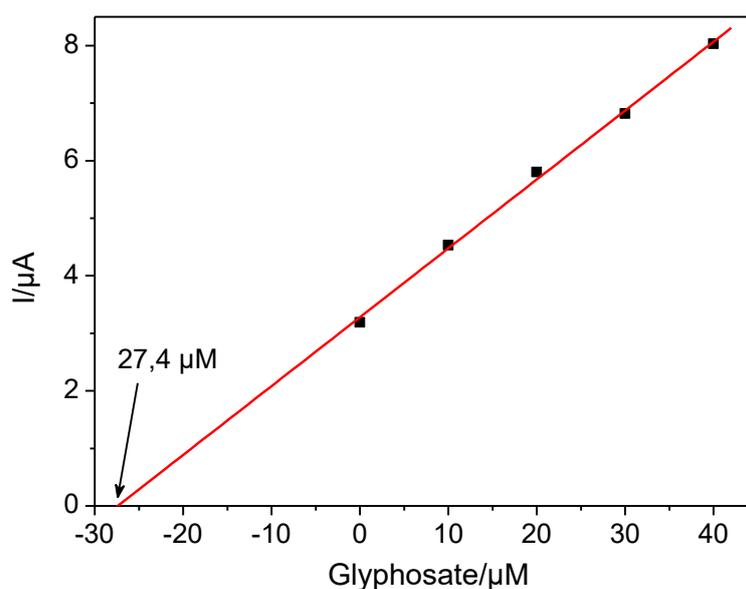


Figure 57:Tracé des courants de pics obtenus par ajouts dosés et détermination de la concentration résiduelle de glyphosate.

Les points expérimentaux présentent une bonne linéarité ($R^2 > 0,98$), preuve de la précision de ce capteur. La concentration résiduelle de pesticide s'obtient graphiquement par extrapolation de la droite de régression linéaire. Dans le cas présent, elle vaut $27,4 \mu\text{M}$ au sein de la solution électrolytique, ce qui correspond à une concentration de $0,69 \text{ mM}$ en glyphosate dans le surnageant. En considérant la concentration initiale en pesticide (10 mM),

le résultat du dosage du surnageant révèle que l'échantillon de sol a adsorbé environ 93,1 % de pesticide.

En utilisant cette technique, des capacités d'adsorption ont été obtenues pour différentes concentrations initiales en glyphosate. Ces points nous permis de tracer l'isotherme d'adsorption du pesticide sur l'échantillon de sol (Figure 58).

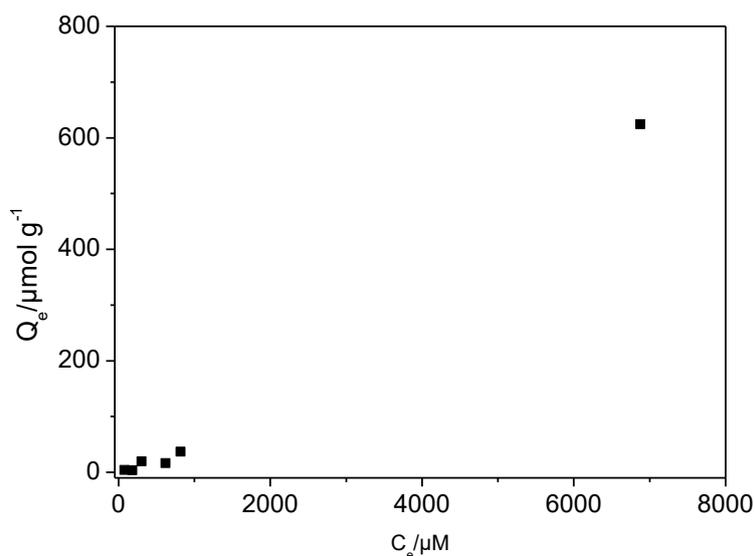


Figure 58 : Isotherme d'adsorption du glyphosate sur un échantillon de sol.

Ce résultat est la preuve que ce capteur peut être utilisé pour la mesure précise des concentrations de glyphosate dans divers milieux environnementaux en présence d'interférents.

III.3.4.2.2-Détermination de la quantité de glyphosate présente dans certaines formulations commerciales

Le capteur EPC/H-Sa-OTES/EG a été utilisé pour la quantification du glyphosate présent dans les formulations commerciales destinées au désherbage. Pour ce faire, des formulations de différentes origines ont été achetées sur le marché local et dispersées dans un volume d'eau déionisée précis. La quantification a été réalisée sur le capteur en utilisant la méthode des ajouts dosés. Les résultats obtenus sont regroupés dans le

Tableau XIII.

Tableau XIII : Pourcentages de glyphosate obtenus grâce aux informations portées sur les emballages des formulations commerciales et pourcentages déterminés avec la méthode des ajouts dosés.

Formulation	Pourcentage fabricant	Pourcentage déterminé	Taux de variation
Cleanfarm 1	56,1	29,7	47,1
Cleanfarm 2	56,1	32,9	41,4
Cleanfarm 3	56,1	37,3	33,5
Kalach	51,9	48,4	6,7
Glyfomax	56,1	56,1	0,0
Roundup	50,4	40,5	19,6

Les pourcentages obtenus par la méthode des ajouts dosés se rapprochent des pourcentages calculés pour les formulations Glyphomax (0,0%), Kalach (6,7%) et Roundup (19,6%). Les écarts les plus importants sont associés à la formulation Cleanfarm (environ 40%). Toutes ces différences pourraient être associées à la présence d'additifs qui pourraient influencer sur la détection du glyphosate. Elles pourraient aussi être dues à la présence dans les échantillons de quantités de glyphosates plus faibles que celles indiquées par le fabricant sur l'emballage.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail avait pour but la modification contrôlée des surfaces internes et externes d'une smectite par un alkoxysilane et l'évaluation de ses performances pour la détection électrochimique de la carbendazime et du glyphosate.

Pour ce faire, une smectite naturelle issue de la localité de Sagba située dans la région du Nord-ouest Cameroun a été traitée par HCl après homoionisation dans le NaCl. Elle a ensuite été modifiée par l'octyltriéthoxysilane (OTES) en présence de deux solvants : l'éthylène glycol (EG) et le toluène (Tol). La caractérisation physico-chimique de ces matériaux par DRX, RMN¹³C, spectroscopie IRTF, analyse thermogravimétrique et analyse des isothermes d'adsorption de l'azote a permis de conclure à l'effectivité du greffage et à la présence de OTES sur les surfaces internes et externes du minéral argileux. Les matériaux élaborés ont ensuite servi comme modifiants d'une électrode à base de carbone et une caractérisation électrochimique a permis de mettre en exergue l'affinité naturelle des matériaux pour $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ et l'effet de la présence croissante du modifiant sur l'organophilie de l'argile. Parmi les électrodes élaborées, EPC/Na-Sa-OTES/EG et EPC/H-Sa-OTES/EG, ont montré des résultats appréciables et ont donc été utilisées pour la détection de la carbendazime et du glyphosate, deux pesticides.

Une droite de calibration a été tracée entre 1 et 7 μM en milieu synthétique et entre 1 et 10 μM en milieu réel après avoir déterminé les paramètres optimaux de détection de la carbendazime (temps d'accumulation retenu de 15 min, pH du milieu d'accumulation de 6, pH du milieu de détection de 6,8 et pourcentage de modifiant dans la pâte de 10%) et l'effet de quelques interférents (Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} et Mg^{2+}). Les limites de détection calculées pour un rapport signal/bruit de 3 sont respectivement de 0,03 μM et de 0,2 μM . Une comparaison avec les résultats tirés de la littérature a montré que cette électrode permet de déceler la présence de CBZ à des concentrations inférieures à la limite permise par la réglementation internationale dans les eaux de consommation (1,04 μM) et qu'elle compte parmi les plus performantes pour la détection de CBZ.

Une droite de calibration a aussi été tracée entre 1 et 90 μM dans un milieu respectant les paramètres optimaux de détection du glyphosate (pH du milieu 6,8 avec 5% de modifiant dans la pâte). La limite de détection obtenue pour un rapport signal/bruit de fond égal à 3 est

de 1,22 μM . Une comparaison entre cette valeur et celles trouvées dans la littérature a permis de constater que la limite de détection est particulièrement élevée et donc que le capteur élaboré reste compétitif. En effet, il favorise la détection directe du glyphosate, un phénomène peu courant. Enfin, les performances du capteur ont été associées à la méthode des ajouts dosés pour la détermination du glyphosate présent dans des échantillons commerciaux et pour le calcul de la capacité d'adsorption du glyphosate par un sol.

Les travaux futurs visent l'emploi des matériaux synthétisés dans ce travail pour la détection d'autres polluants ainsi que pour la synthèse d'adsorbants et de catalyseurs organophiles. Des analyses seront aussi effectuées dans le but de montrer que le capteur élaboré est performant et peut être utilisé au même titre que d'autres méthodes physico-chimiques d'analyses (spectroscopie UV-Visible par exemple).

REFERENCES

1. Bouwe B.R.G., *Matériaux composites obtenus par intercalation de molécules organiques réactives dans des minéraux argileux phylliteux : Caractérisations et applications électroanalytiques*. 2011, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé 1: Cameroun. p. 171.
2. Ivana S., Stojiljkovic S., Savic I., and Gajic D., *Chap 15: Industrial application of clays and clay minerals*, in *Clays and clay minerals*, Wesley L.R., Editor. 2014, Nova Science Publisher: New York.
3. Tonle I.K., *Capteurs électrochimiques à base d'argiles smectitiques camerounaises fonctionnalisées par les groupements thiol et amine : Elaboration, caractérisation et application au piégeage de métaux lourds à effet polluant*. 2004, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé 1: Cameroun.
4. Guimarães A.M.F., Ciminelli V.S.T., and Vasconcelos W.L.V., *Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions*. *Applied Clay Science*, 2009. **42**: p. 410–414.
5. Lagaly G., Ogawa M., and Dékány I., *Chapter 10.3 - Clay Mineral–Organic Interactions*, in *Developments in Clay Science*, Bergaya F. and Lagaly G., Editors. 2013, Elsevier. p. 435-505.
6. Tonle I.K., Ngameni E., Njopwouo D., Carteret C., and Walcarius A., *Functionalization of natural smectite-type clays by grafting with organosiles: physico-chemical characterization and application to mercury(II) uptake*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003. **5**: p. 4951-4961.
7. Ngassa G.B.P., Tonlé I.K., Walcarius A., and Ngameni E., *One-step co-intercalation of cetyltrimethylammonium and thiourea in smectite and application of the organoclay to the sensitive electrochemical detection of Pb(II)*. *Applied Clay Science*, 2014. **99**: p. 297-305.
8. Tonle I.K., Ngameni E., Tcheumi H.L., Tchieda V., Carteret C., and Walcarius A., *Sorption of methylene blue on an organoclay bearing thiol groups and application to electrochemical sensing of the dye*. *Talanta* 2008. **74**: p. 489–49.

9. Tonle I.K., Ngameni E., and Walcarius A., *Preconcentration and voltammetric analysis of mercury(II) at a carbon paste electrode modified with natural smectite-type clays grafted with organic chelating groups*. *Sensors and Actuators B*, 2005. **110**: p. 195-203.
10. Tchieda K.V.H., *Elaboration de matériaux adsorbants à base d'alumine et de matériaux argileux smectitiques : Application à l'adsorption de l'arsenic (V) et à l'électroanalyse du chrome (VI)*. 2015, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé 1: Cameroun.
11. Tonle I.K., Ngameni E., and Walcarius A., *From clay- to organoclay-film modified electrodes: tuning charge selectivity in ion exchange voltammetry*. *Electrochimica Acta*, 2004. **49**: p. 3435-3443.
12. Li X., Zhou Q., Wei S., Ren W., and Sun X., *Adsorption and desorption of carbendazim and cadmium in typical soils in northeastern China as affected by temperature*. *Geoderma*, 2011. **160**: p. 347-354.
13. Khare N.G., Dar R.A., and Srivastava A.K., *Determination of carbendazim by adsorptive stripping differential pulse voltammetry employing glassy carbon paste electrode modified with graphene and amberlite XAD 2 resin*. *Electroanalysis*, 2015 **27**: p. 1915–1924.
14. Müller F., Ackermann P., and Margot P., *Fungicides, Agricultural, 2. Individual Fungicides*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 74.
15. Thitiwongsawet P. and Supaphol P., *Carbendazim-loaded electrospun poly(vinyl alcohol) fiber mats and release characteristics of carbendazim therefrom*. *Polymers Advanced Technologies*, 2011. **22** p. 1366-1374.
16. Xiao W., Wang H., Li T., Zhu Z., Zhang J., He Z., and Yang X., *Bioremediation of Cd and carbendazim co-contaminated soil by Cd-hyperaccumulator *Sedum alfredii* associated with carbendazim-degrading bacterial strains*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012. **20**(1): p. 380-389.
17. Arruda G.J., Lima F.D., and Cardoso C.A.L., *Ultrasensitive determination of carbendazim in water and orange juice using a carbon paste electrode*. *Journal of Environmental Science Health B*, 2016. **51**(8): p. 534-539.

18. França R.F., de Oliveira H.P.M., Pedrosa V.A., and Codognoto L., *Electroanalytical determination of carbendazim and fenamiphos in natural waters using a diamond electrode*. *Diamond & Related Materials*, 2012. **27-28**: p. 54-59.
19. Razzino C.A., Sgobbi L.F., Canevari T.C., Cancino J., and Machado S.A.S., *Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material*. *Food Chemistry*, 2015. **170**: p. 360.
20. Lei J., Wei S., Ren L., Hu S., and Chen P., *Hydrolysis mechanism of carbendazim hydrolase from the strain *Microbacterium sp. djl-6F**. *Journal of Environmental Sciences*, 2017. **54**: p. 171-177.
21. İlktaç R., Aksuner N., and Henden E., *Selective and sensitive fluorimetric determination of carbendazim in apple and orange after preconcentration with magnetite-molecularly imprinted polymer*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017. **174**: p. 86-93.
22. Zhou J., Xiong K., Yang Y., Ye X., Liu J., and Li F., *Deleterious effects of benomyl and carbendazim on human placental trophoblast cells*. *Reproductive Toxicology*, 2015. **51**: p. 64-71.
23. Rainaud P.-l., *Evaluation des risques a long terme des herbicides à Base de glyphosate sur la sante humaine*. 2013, Université de limoges: France. p. 183.
24. Li T., Zhou Y., Wu K., and Sun J., *Ultrasensitive Detection of Glyphosate Using CdTe Quantum Dots in Sol-Gel-Derived Silica Spheres Coated with Calix[6]arene as Fluorescent Probes*. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2012. **3**: p. 12-18.
25. Mamy L., *Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs : Caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation*. 2004, Thèse de Doctorat, Institut National Agronomique Paris-Grignon: France. p. 357.
26. Silva V., Montanarella L., Jones A., Fernández-Ugalde O., Mol H.G.J., Ritsema C.J., and Geissen V., *Distribution of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in agricultural topsoils of the European Union*. *Science of The Total Environment*, 2017.

27. Peixoto M.M., Bauerfeldt G.F., Herbst M.H., Pereira M.S., and Da Silva C.O., *Study of the stepwise deprotonation reactions of glyphosate and the corresponding pK_a values in aqueous solution*. Journal of Physical Chemistry, 2015.
28. Van Bruggen A.H.C., He M.M., Shin K., Mai V., Jeong K.C., Finckh M.R., and Morris J.G.J., *Environmental and health effects of the herbicide glyphosate*. Science of the Total Environment 2018. **616-617** p. 255-268.
29. Kim K.-H., Kabir E., and Jahan S.A., *Exposure to pesticides and the associated human health effects*. Science of The Total Environment, 2017. **575**: p. 525-535.
30. Morillo E. and Villaverde J., *Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils*. Science of The Total Environment, 2017. **586**: p. 576-597.
31. Rapini R. and Marrazza G., *Chapter 1 - Biosensor Potential in Pesticide Monitoring*, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, Scognamiglio V., Rea G., Arduini F., and Palleschi G., Editors. 2016, Elsevier. p. 3-31.
32. LeDoux M., *Analytical methods applied to the determination of pesticide residues in foods of animal origin. A review of the past two decades*. Journal of Chromatography A, 2011. **1218**(8): p. 1021-1036.
33. Storck V., Karpouzas D.G., and Martin-Laurent F., *Towards a better pesticide policy for the European Union*. Science of The Total Environment, 2017. **575**: p. 1027-1033.
34. El Mrabet K., *Développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem dans les matrices céréalières après extraction en solvant chaud pressurisé*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie: France. p. 295.
35. Pflieger M., *Etude de la dégradation photochimique des pesticides adsorbés à la surface de particules atmosphériques*, 2009, Thèse de Doctorat, Université de Provence: France.

36. OMS, *L'utilisation des pesticides en agriculture et ses conséquences pour la santé publique*. L'utilisation des pesticides en agriculture et ses conséquences pour la santé publique. 1991, Genève: Organisation Mondiale de la Santé.
37. Fenik J., Tankiewicz M., and Biziuk M., *Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables*. Trends Analytical Chemistry, 2011. **30(6)**: p. 814-826.
38. Serra A.-A., *Réponses écophysiological et moléculaires des plantes aux stress xénobiotiques complexes de faible intensité : implications dans les capacités de protection environnementale des bandes enherbées* 2015, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France, p. 305.
39. Polard T., *Caractérisation des effets génotoxiques sur poissons de produits phytosanitaires en période de crue*. Université Toulouse III - Paul Sabatier France.
40. Eddleston M., *Pesticides*. Medicine, 2016. **44(3)**: p. 193-196.
41. Rocher F., *Lutte chimique contre les champignons pathogènes des plantes : Evaluation de la systémie phloémienne de nouvelles molécules a effet fongicide et d'activateurs de reactions de défense*, 2002, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers: France.
42. Siampiringue M., *Phototransformation de polluants organiques à la surface de sol : études cinétique et analytique sur supports modèles et sur sol réel*, 2011, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal France. p. 169.
43. Popp J., Petó K., and Nagy J., *Pesticide productivity and food security. A review*. Agronomic Sustainable Development, 2013. **33**: p. 243-255.
44. Ndao T., *Etude des principaux paramètres permettant une évaluation et une réduction des risques d'exposition des operateurs lors de l'application de traitements phytosanitaires en culture maraîchère et cotonnière au Sénégal*, 2008, Thèse de Doctorat, Académie Universitaire Wallonie-Europe France. p. 77.
45. Fornasiero D., Mori N., Tirello P., Pozzebon A., Duso C., Tescari E., Bradascio R., and Otto S., *Effect of spray drift reduction techniques on pests and predatory mites in orchards and vineyards*. Crop Protection, 2017. **98**: p. 283-292.

46. Zhang M., Zeiss M.R., and Geng S., *Agricultural pesticide use and food safety: California's model*. Journal of Integrative Agriculture, 2015. **14**(11): p. 2340-2357.
47. Abbas M. and Khalid M.A., *Mini review on the consequences of pesticides exposure in dairy animal*. Journal of Dairy and Veterinary Sciences, 2017. **4**: p. 555-635.
48. Ashrafi A.M., Dorđević J., Guzsvany V., Svancara I., Trtic-Petrovic T., Purenovic M., and Vytras K., *Trace determination of carbendazim fungicide using adsorptive stripping voltammetry with a carbon paste electrode containing tricresyl phosphate*. International Journal of Electrochemical Science, 2012. **7**(null): p. 9717.
49. Jiaqing Y., Xiaoxiang X., and Lin W., *Carbendazim preparation technology*. 2016, Google Patents: Chine. p. 5.
50. Bartolomei M., Cignitti M., Cotta-Ramusino M., Iela M.T., and Soccorsi L., *Solid-phase thermal decomposition of Benomyl*. Pesticides Science, 1994. **41**: p. 91-95.
51. Singh R.P. and Chiba M., *Determination of benomyl and its degradation products by chromatographic methods in water, wettable powder formulations, and crops*. Journal of Chromatography A, 1993. **643**(1): p. 249-260.
52. Giry G., Ayele J., and Gauthier C., *Removal of Carbendazim from fruit conditioning waters by adsorption on different materials*. Environmental Technology, 2001. **22**: p. 803-811.
53. Lima T., Silva H.T.D., Labuto G., Simões F.R., and Codognoto L., *An experimental design for simultaneous determination of carbendazim and fenamiphos by electrochemical method*. Electroanalysis, 2016. **28**: p. 817– 822.
54. McCarroll N.E., Protzel A., Ioannou Y., Frank Stack H., Jackson M.A., Waters M.D., and Dearfield K.L., *A survey of EPA/OPP and open literature on selected pesticide chemicals: III. Mutagenicity and carcinogenicity of benomyl and carbendazim*. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 2002. **512**(1): p. 1-35.
55. Thiaré D.D., Khonté A., Diop A., Mendy A., Coly A., Delattre F., Gaye-Seye M.D., and Tine A., *spectrofluorimetric analysis of the fungicide carbendazim and its*

- metabolite 2-aminobenzimidazole in natural water*. American Journal of analytical Chemistry, 2015. **6**: p. 767-775.
56. Cancela G.D., Taboarda E.R., and Rasero F.S., *Carbendazim adsorption on montmorillonite, peat and soils*. Journal of Soil Science, 1992. **43**: p. 99-111.
 57. Ribeiro W.F., Selva T.M.G., Lopes I.C., Coelho E.C.S., Lemos S.G., Abreu F.C., Nascimento V.B., and Araújo M.C.U., *Electroanalytical determination of carbendazim by square wave adsorptive stripping voltammetry with a multiwalled carbon nanotubes modified electrode*. Analytical Methods, 2011. **3**(5): p. 1202.
 58. El-Saharty A. and Hassan I.A., *Photochemical purification of wastewater from the fungicides and pesticides using advanced oxidation processes*. Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 2014. **8**(1): p. 434-441.
 59. Jornet D., Castillo M.A., Sabater M.C., Tormos R., and Miranda M.A., *Photodegradation of carbendazim sensitized by aromatic ketones*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013. **256**: p. 36-41.
 60. Kaur T., Toor A.P., and Wanchoo R.K., *Parametric study on degradation of fungicide carbendazim in dilute aqueous solutions using nano TiO₂*. Desalination and Water Treatment, 2014: p. 1-10.
 61. Rajeswari R. and Kanmani S., *A study on degradation of pesticide wastewater by TiO₂ photocatalysis*. Journal of Scientific and Industrial Research, 2009. **68**: p. 1063-1067.
 62. Grujic S., Radisic M., Vasiljevic T., and Lausevic M., *Determination of carbendazim residues in fruit juices by liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. Food additives and contaminants, 2005. **22**(11): p. 1132-1137.
 63. Manisankar P., Selvanathan G., and Vedhi C., *Utilization of sodium montmorillonite clay-modified electrode for the determination of isoproturon and carbendazim in soil and water samples*. Applied Clay Science, 2005. **29**(3-4): p. 249.
 64. Ndjéri-Ndjouhou M., *Synthèse et caractérisation de la birnessite électrodéposée : Application à la dégradation du Glyphosate*, 2012, Thèse de Doctorat, Université Evry Val d'Essonne: France. p. 276.

65. Do M.H., Florea A., Farre C., Bonhomme A., Bessueille F., Vocanson F., Tran-Thi N.-T., and Jaffrezic-Renault N., *Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensor for the sensitive detection of glyphosate herbicide*. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 2015.
66. Al Rajab A.J., *Impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, le glyphosate*, in *Sciences agronomiques*. 2007, Institut national polytechnique de Lorraine: France. p. 168.
67. Bataller R., Campos I., Laguarda-Miro N., Alcañiz M., Soto J., Martínez-Máñez R., Gil L., García-Breijo E., and Ibáñez-Civera J., *Glyphosate Detection by Means of a Voltammetric Electronic Tongue and Discrimination of Potential Interferents*. *Sensors*, 2012. **12**: p. 17553-17568.
68. Songa E.A., Arotiba O.A., Owino J.H.O., Jahed N., Baker P.G.L., and Iwuoha E.I., *Electrochemical detection of glyphosate herbicide using horseradish peroxidase immobilized on sulfonated polymer matrix*. *Bioelectrochemistry*, 2009. **75**: p. 117-123.
69. Abia R., *A model batch scale process for the production of Glyphosate with the scale of operation of up to 3000 tonnes per year*. 2016.
70. Bérubé M.-E., *Effet du glyphosate sur la fusariose de l'épi chez le blé et chez l'orge selon différents travaux du sol*, 2010, Thèse de Doctorat, Université Laval: Québec. p. 131.
71. Helander M., Saloniemi I., and Saikkonen K., *Glyphosate in northern ecosystems*. *Trends in Plant Science*, 2012. **17(10)**: p. 569-574.
72. Ghisi N.d.C., Oliveira E.C.d., and Prioli A.J., *Does exposure to glyphosate lead to an increase in the micronuclei frequency? A systematic and meta-analytic review*. *Chemosphere*, 2016. **145**: p. 42-54.
73. Linz G.M. and Homan H.J., *Use of glyphosate for managing invasive cattail (*Typha* spp.) to disperse blackbird (*Icteridae*) roosts*. *Crop Protection*, 2011. **30(2)**: p. 98-104.

74. Manassero A., Passalia C., Negro A.C., Cassano A.E., and Zalazar C.S., *Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process*. Water Research, 2010. **44**(13): p. 3875-3882.
75. Neto S.A. and De Andrade A.R., *Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect*. Electrochimica Acta 2009. **54**: p. 2039-2045.
76. Assalin M.R., De Moraes S.G., Queiroz S.C.N., Ferracini V.L., and Duran N., *Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis*. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2009. **45**(1): p. 89-94.
77. Pintado S., Montoya M.R., Rodríguez-Amaro R., Mayén M., and Mellado J.M.R., *Electrochemical determination of glyphosate in waters using electrogenerated copper ions*. International Journal Electrochemical Science, 2012. **7** p. 2523 - 2530.
78. Moraes F.C., Mascaro L.H., Machado S.A.S., and Brett C.M.A., *Direct Electrochemical Determination of Glyphosate at Copper Phthalocyanine/Multiwalled Carbon Nanotube Film Electrodes*. Electroanalysis, 2010. **22**(14): p. 1586-1591.
79. Wang J., *Electrochemical sensors for environmental monitoring: a review of recent technology*
80. Fabiano S., *Immobilisation d'enzymes dans des films de polymère conducteur : le PEDT*, 2002, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1: France. p. 172.
81. Brett C.M.A. and Brett A.O., *Electrochemistry: Principles, methods and applications*. Electrochemistry: Principles, methods and applications. 1993, Oxford: Oxford University Press.
82. Stradiotto N.R., Yamanaka H., and Zanoni M.V.B., *Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry*. Journal of Brazilian Chemical Society, 2003. **14**(2): p. 159-173.
83. Zoski C.G., *Handbook of Electrochemistry*. Handbook of Electrochemistry. 2007, Amsterdam: Elsevier. 935.

84. Jarrar H., *Bioélectrodes enzymatiques pour des applications en biocapteurs et en biopiles*, 2011, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure de chimie de Montpellier: France.
85. Pezard J., *Synthèse d'électrodes carbonées pour la détection électrochimique et insertion dans un système microfluide*, 2015, Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon: France. p. 276.
86. Perumal V. and Hashim U., *Advances in biosensors: Principle, architecture and applications*. Journal of Applied Biomedicine, 2014. **12**: p. 1-15.
87. Helali S., *Conception et réalisation de matériaux biofonctionnels pour des dispositifs capteurs impédimétriques*. 2005, Ecole Centrale de Lyon-Electronique Electrotechnique et Automatique (EEA): Tunisie. p. 152.
88. Mai A.T., *Développement de biocapteurs électrochimiques la base de tyrosinase pour la détection de polluants organiques en phase aqueuse*, 2004, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1: France. p. 154.
89. Imen H., *Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales*. 2009, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1: France. p. 198.
90. Koyun A., Ahlatcıoğlu E., and İpek Y.K., *Biosensors and Their Principles*, in *A Roadmap of Biomedical Engineers and Milestones*, Kara P.S., Editor. 2012, tech.
91. Grieshaber D., MacKenzie R., Vörös J., and Reimhult E., *Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures*. Sensors (Basel, Switzerland), 2008. **8**(3): p. 1400-1458.
92. Thévenot D.R., Toth K., Durst, A. R., and Wilson G.S., *Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification*. Pure Applied Chemistry, 1999. **71**(12): p. 2333-2348.
93. Adeloju S.B., *AMPEROMETRY A2 - Worsfold, Paul*, in *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, Townshend A. and Poole C., Editors. 2005, Elsevier: Oxford. p. 70-79.

94. Lagaly G., *Pesticide-clay interactions and formulations*. Applied Clay Science, 2001. **18**: p. 205-209.
95. Brigatti M.F., Gala E., and Theng B.K.G., *Chapter 2: Structure and mineralogy of clay minerals*, in *Developments in Clay Science*, Bergaya F. and Lagaly G., Editors. 2013, Elsevier
96. Jieumboue T.G.A., *Argiles mésoporeuses organiquement modifiées : Synthèse, caractérisation et application à l'électroanalyse de Hg(II)*. 2008, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé 1: Cameroun.
97. Tcheumi H.L., *Synthèse, caractérisation et application à l'électroanalyse de polluants organiques d'une smectite modifiée par intercalation de surfactants géminés ou greffage d'organosilane*. 2011, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I: Cameroun. p. 195.
98. Macha S.M. and Fitch A., *Clays as architectural units at modified-electrodes*. Mikrochimica Acta 1998. **128** p. 1-18
99. Mousty C., Therias S., Forano C., and Besse J.P., *Anion exchanging clay-modified electrodes: synthetic layered double hydroxides intercalated with electroactive organic anions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994. **374** ((1 and 2)): p. 63-69.
100. Galán E. and Aparicio P., *The identification and nomenclature of sepiolite and palygorskite (a historical perspective)*, in *Natural mineral nanotubes: properties and applications*, Pasbakhsh P. and Churchman G.J., Editors. 2015, Apple academic press. p. 69-84.
101. Guggenheim S. and Krekeler M., *The structures and microtextures of the palygorskite–sepiolite group minerals*. Development in clay science, 2011. **3**.
102. Suarez M. and García-Romero E., *Sepiolite–Palygorskite: A Continuous Polysomatic Series*. Clay and clay minerals, 2013. **61**(5): p. 461-472.
103. Bouna L., *Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux*. 2012, Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad: Marrakech.

104. Bergaya F. and Lagaly G., *Chapter 1 - General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science*, in *Developments in Clay Science*, Bergaya F. and Lagaly G., Editors. 2013, Elsevier.
105. Murray H.H., *Applied clay mineralogy today and tomorrow*. Clay Minerals 1999. **34**: p. 39-49.
106. Konan K.L., *Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*. 2006, Université de Limoges: France.
107. Tcheumi H.L., Tonle I.K., Walcarius A., and Ngameni E., *Electrocatalytic and sensors properties of natural smectite type clay towards the detection of paraquat using a film-modified electrode* American Journal of analytical Chemistry, 2012. **3**: p. 746-754.
108. Pérez-Villarejo L., Martínez-Martínez S., Eliche-Quesada D., Carrasco-Hurtado B., and Sánchez-Soto P.J., *Chap 3 - Mechanochemical treatment of clay minerals by dry grinding: Nanostructured materials with enhanced surface properties and reactivity*, in *Clays and clay minerals*, Wesley L.R., Editor. 2014, Nova Science Publisher: New York.
109. Heller-Kallai L., *Chapter 10.2 - Thermally Modified Clay Minerals*, in *Developments in Clay Science*, Bergaya F. and Lagaly G., Editors. 2013, Elsevier. p. 411-433.
110. Kemmegne M.J.C., *Elaboration de biocapteurs ampérométriques à base d'organoargile par immobilisation d'enzymes : La glucose oxydase et la polyphénol oxydase. Application à la détection du glucose et du catéchol*. 2008, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé 1: Cameroun.
111. Komadel P. and Madejova J., *Chapter 10-1: Acid activation of clay minerals*, in *Handbook of clay science - Developments in clay science*, Elsevier, Editor. 2013, Elsevier.
112. Paul B., Martens W.N., and Frost R.L., *Organosilane grafted acid-activated beidellite clay for the removal of non-ionic alachlor and anionic imazaquin*. Applied Surface Science, 2011. **257**: p. 5552–5558.

113. Tonle I.K., Ngameni E., Tcheumi H.L., Tchiéda V., Carteret C., and Walcarius A., *Sorption of methylene blue on an organoclay bearing thiol groups and application to electrochemical sensing of the dye*. *Talanta*, 2008. **74**: p. 489–497.
114. Navratilova Z. and Kula P., *Clay modified electrodes: present applications and prospects*. *Electroanalysis*, 2003. **15(10)**: p. 837-846.
115. Fitch a., *Clay-modified electrodes: a review*. *Clays and Clay Minerals*, 1990. **38(4)**: p. 391-400.
116. Mercier L. and Detellier C., *Preparation, Characterization, and Applications as Heavy Metals Sorbents of Covalently Grafted Thiol Functionalities on the Interlamellar Surface of Montmorillonite*. *Environmental Science and Technology*., 1995. **29(5)**: p. 1318-1323.
117. Ngassa G.B.P., *Matériaux composites inorgano-organiques à base de smectite obtenus ar co-intercalation de la thiourée et des ions cétyltriméthylammonium (CTA+) : Synthèse, caractérisations et applications électroanalytiques*. 2015, Université de Yaoundé 1: Cameroun. p. 255.
118. Szczerba M., Kłapyta Z., and Kalinichev A., *Ethylene glycol intercalation in smectites. Molecular dynamics simulation studies*. *Applied Clay Science*, 2014. **91**: p. 87-97.
119. Volzone C., Rinaldi J.O., and Ortiga J., *Swelling of TMA(tetramethylammonium)- and HDP(hexadecylpyridinium)-montmorillonites in water and toluene media: influence of the type montmorillonites*. *Materials Research*, 2000. **3**: p. 115-118.
120. Njine B.C.B., *Sylilation de la sciure d'Ayous (Triplochiton Scleroxylon) : Application à l'élimination et à l'électroanalyse de quelques colorants*. 2016, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I: Yaoundé.
121. Günzler H. and Williams A., *Handbook of analytical techniques*, ed. Günzler H. and Williams A. 2001: Wiley. 1196.
122. Rouessac F. and Rouessac A., *Chemical analysis: Modern instrumentation methods and techniques*. 2007, France: Wiley. 600.

123. Földvári M., *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice in Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary*, Maros G., Editor. 2011, Geological Institute of Hungary: Budapest. p. 78.
124. Sing K., *The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **187-188**: p. 3-9.
125. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., P. Olivier J., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., and Sing K.S.W., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 2015. **87(9-10)**: p. 1051-1069.
126. Sing K.S.W., *Characterization of porous materials: past, present and future*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **241(1)**: p. 3-7.
127. Alia A., Ganapathy S., and de Groot H.J.M., *Magic angle spinning (MAS) NMR: a new tool to study the spatial and electronic structure of photosynthetic complexes*. Photosynthetic Research, 2009. **102**: p. 415-425.
128. Kenne D.G., *Biosorption du paraquat par des matériaux lignocellulosiques et élaboration de capteurs électrochimiques à film de sciure de bois*. 2011, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I: Cameroun.
129. Harvey D., *Modern analytical chemistry*. 2000, USA: McGraw-Hill Higher Education.
130. Vukovic Z., Milutonovic A., Rozic L., Rosic A., Nedic Z., and Jovanovic D., *The influence of acid treatment on the composition of bentonite*. Clays and Clay Minerals, 2006. **54(6)** p. 697-702, .
131. Belchinskaya L., Novikova L., Khokhlov V., and Tkhi J.L., *Contribution of ion-exchange and non-ion-exchange reactions to sorption of ammonium ions by natural and activated aluminosilicate sorbent*. Journal of Applied Chemistry, 2013. **2013**: p. 9.
132. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A., Dorzhieva O.V., Zhukhlistov A.P., Belousov P.E., and Timofeeva M.N., *Experimental study of montmorillonite structure*

- and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions.* Minerals, 2017. **7**(49): p. 15.
133. Dzene L., *Synthesis of scleroglucan-smectite composite based on Porto Santo bentonite.* 2014, University of Ottawa: Canada.
 134. Celis C., Hermosin M.C., and Cornejo J., *Heavy Metal Adsorption by Functionalized Clays.* Environmental Science & Technology, 2000. **2000**: p. 4593-4599.
 135. Dedzo G.K. and Detellier C., *Intercalation of two phenolic acids in an ionic liquid–kaolinite nanohybrid material and desorption studies.* Applied Clay Science, 2014. **97-98**: p. 153-159.
 136. Paul B., *Nanostructured metal oxides as adsorbents and photocatalysts.* 2010, Queensland university of technology: Australia.
 137. Tcheumi H.L., Tonle I.K., Ngameni E., and Walcarius A., *Electrochemical analysis of methylparathion pesticide by a gemini surfactant-intercalated clay-modified electrode.* Talanta, 2010. **81**: p. 972-979.
 138. Walcarius A., *Electrochemical applications of silica-based organic-inorganic hybrid materials.* Chemical Materials, 2001. **13**: p. 3351-3372.
 139. Teadoum D.N., Noumbo S.K., Arnaud K.T., Ranil T.T., Mvondo Zé A.D., and Tonle I.K., *Square Wave Voltammetric Determination of Residues of Carbendazim Using a Fullerene/Multiwalled Carbon Nanotubes/Nafion/Coated Glassy Carbon Electrode.* International Journal of Electrochemistry, 2016. **2016**: p. 9.
 140. Manisankar P., Selvanathan G., and Vedhi C., *Utilization of polypyrrole modified electrode for the determination of pesticides, International. Journal of Environmental and Analytical Chemistry,* 2005. **85(6)**: p. 409-422.
 141. Sundari P.A., Palaniappan S., and Manisankar P., *Enhanced sensing of carbendazim, a fungicide on functionalized multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode and its determination in real samples.* Analytical Letters, 2010. **43(9)**: p. 1457-1470.

142. De la Huebra G., Hernández P., Nieto O., Ballesteros Y., and Hernández L., *Determination of carbendazim in soil samples by anodic stripping voltammetry using a carbon fiber ultramicroelectrode*. Journal of Analytical Chemistry, 2000. **367**(5): p. 474-8.
143. Yang J., Im K., and Lim S., *Addition of surfactants in ozonated water cleaning for the suppression of functional group formation and particle adhesion on the SiO₂ surface*. Applied Surface Science, 2011. **257**(13): p. 5476-5479.
144. Alicja L. and Stanisław W., *Carbendazim residues in the soil and their bioavailability to plants in four successive harvests*. Polish Journal of Environmental Studies 2010. **19**(4): p. 757-761.
145. Huang W., Zhang S., and Wu Y., *Electrochemical behavior and detection of guanine using a sodium montmorillonite-modified carbon paste electrode*. Russian Journal Electrochemistry, 2006. **42**(2): p. 178–182.
146. Manisankar P., Selvanathan G., and Vedhi C., *Determination of pesticides using heteropolyacid montmorillonite clay-modified electrode with surfactant*. Talanta, 2006. **68**((3)): p. 686–692.
147. Li J. and Chi Y., *Determination of carbendazim with multiwalled carbon nanotubes-polymeric methyl red film modified electrode*. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2009. **93**((3)): p. 101–104.
148. Guo Y., Guo S., Li J., Wang E., and Dong S., *Cyclodextrin–graphene hybrid nanosheets as enhanced sensing platform for ultrasensitive determination of carbendazim*. Talanta, 2011. **84**(1): p. 60–64.
149. Luo S., Wu Y., and Gou H., *A voltammetric sensor based on GO-MWNTs hybrid nanomaterial-modified electrode for determination of carbendazim in soil and water samples*. Ionics, 2013. **19**((4)): p. 673–680.
150. Petroni J.M., Lucca B.G., Fogliato D.K., and Ferreira V.S., *Sensitive approach for voltammetric determination of carbendazim based on the use of an anionic surfactant*. Electroanalysis, 2016. **28**: p. 1362-1369.

151. del Pozo M., Alonso M., Hernandez L., and Quintana C., *An electrochemical approach for the cucurbit[7]uril/carbendazim supramolecular inclusion complex. Application to carbendazim determination in apples*. *Electroanalysis*, 2011. **23**: p. 189 – 195.
152. Caramit R.P., Lucca B.G., Ferreira V.S., Munoz R.A.A., Richter E.M., and da Silva R.A.B., *On-site determination of carbendazim, catechol and hydroquinone in tap water using a homemade batch injection analysis cell for screen printed electrodes*. *Electroanalysis*, 2015 **27** p. 271 - 275.

PUBLICATIONS