

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière



Département de Chimie

# THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat troisième cycle

Par :

**Abdou Imene**

Thème :

---

**Développement et comparaison de techniques analytiques pour le dosage de polluants et de micropolluants dans l'eau**

---

*Domaine* : Sciences de la Matière  
*Filière* : Chimie  
*Spécialité* : Chimie de l'eau  
*Intitulé de la Formation* : Chimie de l'eau

Soutenue le 26 /09 / 2020

**Devant le jury :**

Président :	BELLOUM Mohamed	Pr.	Université de Batna 1
Rapporteur :	BOUHIDEL Kamel-Eddine	Pr.	Université de Batna 1
Examineurs :	FERHATI Azzedine	Pr.	Université de Batna 1
	MAKHLOUFI Laid	Pr.	Université A. Mira de Béjaia
	SAIDANI Boualem	Pr.	Université A. Mira de Béjaia

# *Dédicace*

*À mes très chers parents*

*À mes frères et mes sœurs*

*À mon cher mari et à mes enfants*

*À tous mes amis et collègues*

*Imene*

## *REMERCIEMENTS*

Cette thèse de doctorat a été effectuée au Laboratoire de chimie et chimie de L'environnement, du département de chimie, la faculté de science de la matière d'université Hadj Lakhdar Batna 1. Dirigé par le Professeur Bouhidel Kamel Eddin. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je remercie vivement mon Directeur de thèse, Professeur Bouhidel Kamel Eddin qui m'a accueilli dans son équipe, pour sa disponibilité et son encadrement de qualité. Il m'a guidé pas à pas et m'a donné l'envie dans la recherche.

Je suis très reconnaissante à BELLOUM Mohamed, Professeur à l'université de Batna1 de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury. Je tiens à remercier les rapporteurs, professeur FERHATI Azzedine de l'université de Batna1, professeur MAKHLOUFI Laid et professeur SAIDANI Boualem de de l'université Université A. Mira de Béjaia, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir participer à mon jury de thèse,

Je remercie tous les membres de la faculté des sciences de la matière. Je remercie aussi tous mes amis du laboratoire qui m'ont aidé beaucoup dans la vie du laboratoire.

Enfin, je voudrais remercier mes parents de m'encourager et de soutenir tout ce que j'ai fait. Je remercie également tous ceux qui ont joué un rôle important dans le succès réalisation de ce travail de thèse, et je m'excuse de ne pas avoir pu citer personnellement tout le monde un par un.

Grâce à Dieu ce mémoire a été réalisé, Dieu merci pour le courage et la volonté sans les quelles notre travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Imene Abdou

# *Table des matières*

## **Remerciements**

## **Table des matières**

## **Liste des tableaux**

i

## **Liste des figures**

iii

## **Liste des principaux sigles et abréviations utilisés**

x

ملخص

## **Abstract**

## **Résumé**

## **INTRODUCTION GENERALE**

1

## **CHAPITRE I : Etude bibliographique**

<b>1.1. Problématique de la pollution chimique de l'eau</b>	<b>4</b>
1.1.1. Introduction	4
1.1.2. La pollution chimique de l'eau	4
1.1.3. Sources de la pollution chimique de l'eau	5
1.1.4. Nature de la pollution chimique	5
1.1.5. Type de polluants chimiques	6
1.1.5.1. Polluant inorganique	6
1.1.5.2. Polluants métalliques	6
1.1.5.3. Polluants et micropolluants organiques	7
1.1.6. Nécessité de contrôler la pollution chimique des eaux	8
1.1.6.1. Règlementation	9
<b>1.2. La chimie analytique environnementale</b>	<b>10</b>
1.2.1. Introduction	10
1.2.2. Définition de la chimie analytique	10
1.2.3. Les procédés de la chimie analytique	10
1.2.4. Classification des méthodes d'analyses	12
1.2.4.1. Méthodes spectroscopiques	12
1.2.4.1.1. La spectrophotométrie d'absorption moléculaire	12
a- La spectroscopie UV-Vis	13
b- Infrarouge (IR)	13
1.2.4.1.2. La spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	13
1.2.4.1.3. Spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP)	14
a- la spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES)	14
b- Spectrométrie de masse à couplage plasma inductif (ICP-MS)	15

## Table des matières

1.2.4.2.	Méthodes de séparation (méthodes chromatographiques)	15
1.2.4.2.1.	La chromatographie en phase gazeuse (GC)	15
1.2.4.2.2.	La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	16
1.2.4.3.	Méthodes électro-analytiques	17
1.2.4.3.1.	Techniques statiques potentiométriques ( $I=0$ )	17
1.2.4.3.2.	Techniques dynamiques à potentiel contrôlé – analyse potentiostatique ( $I \neq 0$ )	18
1.2.4.3.3.	Méthodes à courant imposé (chronopotentiométrie)	18
1.2.5.	Normalisation des instruments analytiques	19
1.2.5.1.	Méthode des additions standards ou ajout dosée	19
1.2.5.2.	Etalonnage interne	20
1.2.6.	Critères de validation d'une méthode d'analyse	20
1.2.6.1.	Limite de détection et de quantification	21
1.2.6.2.	La fidélité (précision)	22
1.2.6.3.	La sensibilité	22
1.2.6.4.	La linéarité	22
1.2.6.5.	Le taux de recouvrement	23
1.2.6.6.	L'exactitude	23
<b>1.3.</b>	<b>L'électrochimie analytique</b>	<b>24</b>
1.3.1.	Aspects fondamentaux de l'électrochimie analytique	24
1.3.1.1.	Définition de l'électrochimie	24
1.3.1.2.	Rappel théorique	24
1.3.2.	Les processus aux électrodes : processus faradique	26
1.3.3.	Thermodynamique électrochimique	26
1.3.3.1.	Réaction contrôlée par le transfert de la matière	27
1.3.3.1.1.	Modes de transfert de la matière	27
a-	La migration	27
b-	La convection	27
c-	La diffusion	28
1.3.3.2.	Réactions contrôlés par la vitesse de transfert de l'électron(s)	29
1.3.4.	Etude des réactions à l'électrode par voltamétrie cyclique (CV)	30
1.3.4.1.	Principe de la voltamétrie cyclique	31
1.3.4.2.	Etude de la réversibilité d'un processus électrochimique par voltamétrie cyclique	32
a-	Système réversible (rapide)	32
b-	Système irréversible (lent)	33
c-	Système quasi-réversible	33
1.3.4.3.	Effet de la vitesse de balayage sur l'allure du voltamogramme cyclique	34
1.3.4.4.	Application de la voltamétrie cyclique	34
1.3.5.	Technique d'analyse à potentiel contrôlé	35
1.3.5.1.	Chronoampérométrie/Chronocoulométrie : potentiel constant	35

## Table des matières

1.3.5.2.	Polarographie/ polarographie à échantillonnage du courant	36
1.3.6.	Méthodes d'analyses Voltammétriques (courbe I-V)	37
1.3.6.1.	Principe	37
1.3.6.2.	La voltamétrie à balayage de potentiel : linéaire / modes escalier	38
1.3.6.3.	La voltammétrie par impulsion	39
a-	Voltampérométrie à impulsion normale (NPV)	40
b-	Voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV)	40
c-	Voltamétrie à pulsations carrées (SWV)	40
1.3.7.	Méthodes voltammétriques par redissolution	42
1.3.7.1.	Voltammétrie par redissolution anodique	42
1.3.7.2.	Voltammétrie par redissolution cathodique	43
1.3.7.3.	Voltammétrie par redissolution après adsorption	43
1.3.8.	Les avantages et les inconvénients des techniques d'analyse voltammétrique	44
<b>1.4.</b>	<b>Les électrodes chimiquement modifiées : applications en électroanalyse</b>	<b>46</b>
1.4.1.	Introduction	46
1.4.2.	Les capteurs électrochimiques	46
1.4.2.1.	Définition d'un capteur électrochimique	47
1.4.2.2.	Principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique	47
1.4.2.3.	Type de capteurs électrochimiques	48
1.4.3.	Capteurs ampérométriques : électrode de travail	48
1.4.3.1.	Différents types d'électrodes de travail	49
1.4.4.	Les électrodes conventionnelles (non modifiées)	49
1.4.4.1.	Electrodes de mercure	50
1.4.4.2.	Électrodes solides	50
1.4.5.	Electrodes modifiées chimiquement (CME)	52
1.4.5.1.	Définition	52
1.4.5.2.	Différentes approches de modification des électrodes	53
1.4.5.2.1.	Électrode modifiée par adsorption	53
1.4.5.2.2.	Électrode modifiée par greffage covalent	54
1.4.5.2.3.	Electrode modifiée par des multicouches homogènes	55
1.4.5.2.4.	Électrodes Composites	55
1.5.	Conclusion	56
Références bibliographiques		57

## **Chapitre II : Analyse d'un herbicide par voie électrochimique utilisant une électrode à pâte de carbone**

2.1.	Introduction	60
2.2.	L'électrode à pâte de carbone (CPE)	60
2.2.1.	Définition de l'électrode à pâte de carbone (CPE)	60

## Table des matières

2.2.2. Modification de la pâte de carbone (MCPE)	62
2.2.3. Activation électrochimique de la pâte de carbone	63
2.3. Les résidus de phénylurées dans l'environnement	64
2.3.1. Les pesticides dans l'eau	64
2.3.2. Définition des phénylurées (PUs)	65
2.3.3. Utilisation des phénylurées	65
2.3.4. Contamination des eaux par les phénylurée	66
2.3.5. Le monuron	66
2.4. Méthodes d'analyse des phénylurées	67
2.4.1. Méthode d'analyse électrochimique des phénylurées	68
2.4.2. Analyse de phénylurées utilisant une électrode à pâte de carbone	68
2.5. Partie expérimentale	70
2.5.1. Equipements et réactifs	70
2.5.2. Préparation de l'électrode de travail (CPE)	70
2.5.3. Procédure expérimentale	71
2.6. Etude du comportement électrochimique du monuron	71
2.6.1. Voltampérométrie cyclique (CV)	71
2.6.2. Effet de l'activation de l'électrode sur le pic d'oxydation du monuron	72
2.6.3. Effet de la nature et du pH de la solution électrolyte	73
2.6.4. Effet de la vitesse de balayage ( $v$ ) sur le pic d'oxydation	76
2.6.5. Effet du temps et du potentiel d'accumulation	79
2.7. Analyse du monuron par voltampérométrie à onde carrée (SWV)	79
2.7.1. Effet de la fréquence ( $f$ )	80
2.7.2. Effet de la hauteur d'impulsion ( $\Delta E_a$ )	81
2.7.3. Détermination analytique du monuron	81
2.7.4. Effet des interférents sur l'intensité du pic d'oxydation du monuron	83
2.8. Application de la méthode proposée pour l'analyse du monuron dans l'eau	84
2.9. Conclusion	85
Références bibliographiques	87

## Chapitre III : Analyse du Bisphénol A par une électrode à pâte de carbone en présence d'un surfactant cationique

3.1. Introduction	91
3.2. Définition du bisphénol A (BPA)	91
3.2.1. Présence dans l'eau	91
3.2.2. Risques sur la santé	92
3.2.3. Méthodes analytiques du bisphénol A	92
3.2.3.1. Analyse du bisphénol A par voie électrochimique	93

## Table des matières

3.3.	Les surfactants (agents tensioactifs)	94
3.3.1.	Définition	95
3.3.2.	Classification des surfactants	95
3.3.3.	Les surfactants dans l'analyse électrochimique	96
3.3.4.	Interaction surfactant électrode à pâte de carbone	97
3.4.	Partie expérimentale	98
3.4.1.	Equipements et réactifs	98
3.4.2.	Préparation de l'électrode de travail (CPE)	99
3.4.3.	Procédure expérimentale pour la détermination du BPA	99
3.5.	Etude du comportement électrochimique du BPA par méthode électrochimique en présence du CTAB	99
3.5.1.	Voltampérométrie cyclique (CV)	99
3.6.	Effet de la concentration de surfactant sur l'intensité du pic d'oxydation du BPA	100
3.7.	Étude de la passivation de la surface de l'électrode de pâte de carbone en absence et en présence de surfactant	103
3.8.	Effet du pH sur le pic d'oxydation du BPA	105
3.9.	Effet de la vitesse de balayage du potentiel ( $v$ ) sur le pic d'oxydation du BPA	107
3.10.	Effet du temps et du potentiel d'accumulation du BPA	109
3.11.	Optimisation des conditions opératoires de la SWV	110
3.11.1.	Effet de la fréquence ( $f$ )	110
3.11.2.	Effet de la hauteur de l'amplitude ( $\Delta E_a$ )	110
3.11.3.	Effet de la concentration du bisphénol A sur l'intensité du pic	111
3.12.	Etude de la reproductibilité et stabilité de l'électrode de travail	113
3.13.	Effet des interférents	114
3.14.	Application de la méthode proposée pour l'analyse du bisphénol A dans l'eau	116
3.15.	Conclusion	119
	Références bibliographiques	121

## Chapitre IV: Synthèse et caractérisation structural d'une organo-zéolite, application : modification d'une électrode à pâte de carbone

4.1.	Introduction	125
4.2.	Les zéolites	125
4.2.1.	Définition	125
4.2.2.	Structure des zéolites	125
4.2.3.	Propriété des zéolites	126
4.2.4.	Classification des zéolites	127
4.2.5.	Méthodes de synthèse des zéolites	127
4.2.5.1.	La synthèse par voie hydrothermale	127
4.2.5.2.	la synthèse par la méthode « Dry Gel Conversion »	127

## Table des matières

4.3.	Électrodes modifiées par des zéolites (ZME)	128
4.3.1.	Les électrodes modifiées par les zéolites en électrochimie	128
4.3.2.	Pourquoi les électrodes sont modifiées par les zéolites ?	128
4.3.3.	Modification des électrodes par les zéolites	129
4.3.4.	Electrodes à pâte de carbone modifiée par une zéolite (Z-CPE)	130
4.4.	Synthèse de la zéolite LTA à partir de matière première naturelle : le kaolin	130
4.4.1.	Définition du kaolin	131
4.4.2.	Synthèse de la zéolite à partir du kaolin	131
4.4.3.	Zéolite LTA (Linde type A zéolite)	131
4.4.3.1.	Définition	131
4.4.3.2.	Modification de la zéolite par des surfactants cationiques	132
4.5.	Partie expérimentale	134
4.5.1.	Synthèse de la zéolite LTA à partir d'un kaolin naturel	134
4.5.1.1.	Le Kaolin KD (kaolin Djebbel Debbagh)	134
4.5.1.2.	Les étapes de synthèse de la zéolite LTA	134
4.5.2.	Caractérisation morphologique de la zéolite LTA	137
4.5.2.1.	Analyses élémentaire par Fluorescence X (XRF)	137
4.5.2.2.	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	138
4.5.2.3.	Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)	140
4.5.2.4.	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	143
a-	Analyse par Dispersion d'Energie de rayon X (EDX)	144
4.6.	Préparation et caractérisation morphologique de la zéolite modifiée CTAB-LTA	146
4.5.3.1.	Modification de la zéolite par le surfactant cationique	146
4.5.3.2.	Caractérisation de la zéolite modifiée	146
4.5.4.	Caractérisation électrochimique des électrodes : électrode à pâte de carbone modifiée par la zéolite modifiée	148
4.5.4.1.	Préparation de l'électrode à pâte de carbone	148
4.5.4.2.	La voltampèrométrie cyclique (CV)	149
4.5.4.3.	Effet du pourcentage massique du modificateur (CTAB-LTA)	151
4.5.4.4.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	152
4.5.4.5.	Détermination de la surface effective de l'électrode	154
4.6.	Conclusion	156
	Références bibliographiques	158

## Chapitre V : Analyse du phénol par voie électrochimique utilisant une électrode de pâte carbone modifiée par une organo- zéolite

5.1.	Introduction	161
5.2.	Composés phénoliques dans l'eau	161
5.2.1.	Origine des composés phénoliques dans l'eau	161

## Table des matières

5.2.2. Classification des composés phénoliques	161
5.2.2.1. Classification basée sur la chaîne du carbone	162
5.2.2.2. Classification basée sur le nombre d'unités phénol présentes dans la molécule	162
5.2.2.3. Classification basée sur la distribution dans la nature	162
5.2.3. Le phénol	162
5.2.3.1. Définition	163
5.2.3.2. Effet du phénol sur la santé	163
5.2.4. Méthodes d'analyse du phénol	164
5.2.4.1. Analyse du phénol par voie électrochimique	165
5.3. Electrodes modifiées par des surfactants pour l'analyse composée phénoliques	167
5.3.1. Electrode à base de zéolite modifiée par un surfactant	168
5.4. Partie expérimentale	169
5.4.1. Equipements et réactifs	169
5.4.2. Etude du comportement électrochimique du phénol	170
5.4.2.1. Voltampérométrie cyclique (CV)	170
5.4.2.2. La spectroscopie d'impédance (EIS)	171
5.4.2.3. Détermination de la surface effective de l'électrode	172
5.4.3. Etude de la passivation de l'électrode de travail	173
5.4.4. Effet du pH sur l'intensité et le potentiel du pic d'oxydation du phénol	175
5.4.5. Etude cinétique de la réaction d'oxydation du phénol sur l'électrode CTAB LTA/CPE (15%)	178
5.4.6. Modes d'interaction phénol – surfactant	181
5.4.7. Effet du temps et du potentiel d'accumulation du phénol	182
5.5. Analyse du phénol voltampérométrie à onde carrée (SWV)	183
5.5.1. Effet de la fréquence (f) et la hauteur d'impulsion ( $\Delta E_a$ )	183
5.5.2. Effet de la concentration sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol	184
5.6. Reproductibilité et stabilité de l'électrode modifiée	185
5.7. Effet des interférents sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol	187
5.8. Application de la méthode proposée pour l'analyse du phénol dans l'eau	190
5.9. Conclusion	192
Références bibliographiques	194

## CONCLUSION GENERALE

### Annexe

# ***SOMMAIRE DES TABLEAUX ET FIGURES***

## ***Liste des tableaux***

### ***CHAPITRE II***

<b>Tableau 2-1 :</b>	Structure et propriétés chimiques du monuron 1- (4-chlorophényl) -3,3-diméthylure.	66
<b>Tableau 2-2 :</b>	Domaine de linéarité et limite de détection pour l'analyse voltammétrique du linuron, diuron et fénuron utilisant diverses configurations d'électrodes de travail.	69
<b>Tableau 2-3 :</b>	Paramètres analytiques de la courbe d'étalonnage du monuron.	82
<b>Tableau 2-4 :</b>	Influence des interférentes sur le taux de recouvrement du monuron	84
<b>Tableau 2-5 :</b>	Détermination de la concentration du monuron dans des échantillons d'eau distillée et d'eau du robinet (n = 4).	85

### ***CHAPITRE III***

<b>Tableau 3-1 :</b>	Propriétés physico-chimiques du bisphénol A [2]	91
<b>Tableau 3-2 :</b>	Quelques méthodes et configurations d'électrode utilisées pour l'analyse du bisphénol A par voie électrochimique.	94
<b>Tableau 3-3 :</b>	Paramètres analytiques de l'analyse voltampérométriques du bisphénol A sur l'électrode en pâte de carbone en présence de 0.5mM CTAB.	113
<b>Tableau 3-4 :</b>	Influence de quelque interférent organique sur l'intensité du pic d'oxydation du bisphénol A (C= 75µM) sur l'électrode de pâte de carbone en présence de 0.5 mmol L <sup>-1</sup> .	116
<b>Tableau 3-5 :</b>	Détermination de la concentration du bisphénol A dans des échantillons d'eau distillée et d'une eau minérale (n = 3).	119

### ***CHAPITRE IV***

<b>Tableau 4-1 :</b>	Composition élémentaire exprimée sous formes d'oxydes (% en masse) du kaolin KD et de la zéolite LTA déterminée par XRF.	138
----------------------	--	-----

<b>Tableau 4-2 :</b>	Principales diffractions DRX du kaolin KD et de la zéolite LTA.	140
<b>Tableau 4-3 :</b>	Résultat du FTIR du kaolin KD et de la zéolite LTA.	143
<b>Tableau 4-4 :</b>	Composition élémentaire (% en masse) du kaolin KD, zéolite LTA et de la zéolite modifiée CTAB-LTA déterminée par EDS.	145
<b>Tableau 4-5 :</b>	Résultats de la voltamétrie cyclique des trois électrodes CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE.	150
<b>Tableau 4-6 :</b>	Paramètres EIS extraits de l'adaptation des données au circuit de Randle dans la figure 4-15.	153
<b>Tableau 4-7 :</b>	Paramètres analytiques de la courbe Q en fonction de $t^{1/2}$ .	155

## ***CHAPITRE V***

<b>Tableau 5-1 :</b>	Propriétés physico-chimiques du phénol.	163
<b>Tableau 5-2 :</b>	Différents méthodes et configurations d'électrodes utilisées pour analyser le phénol par voie électrochimique dans la littérature.	166
<b>Tableau 5-3 :</b>	Résultat des droites des courbe Q en fonction de racine carrée du temps pour les trois configurations d'électrodes : CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE.	173
<b>Tableau 5-4 :</b>	Paramètres analytiques de l'analyse voltampérométriques du phénol sur l'électrode CTAB-LTA/CPE.	186
<b>Tableau 5-5 :</b>	Influence de quelque interférent organique et inorganique du l'intensité du pic d'oxydation du phénol ( $C= 50\mu\text{M}$ ) sur l'électrode CTAB-LTA/CPE.	189
<b>Tableau 5-6 :</b>	Détermination de la concentration du phénol dans des échantillons d'eau distillée et d'eau du robinet ( $n = 3$ ).	191

# *Liste des figures*

## *CHAPITRE I*

<b>Figure 1-1</b>	Les étapes d'une analyse quantitative. [15]	11
<b>Figure 1-2</b>	Exemple d'une courbe de dosage obtenue par la méthode des ajouts dosés.	20
<b>Figure 1-3</b>	Différents modes de transferts de la masse d'une substance électroactive vers la surface de l'électrode de travail.	29
<b>Figure 1-4</b>	Variation de potentiel typique et la forme de la courbe I-E dans la voltamétrie cyclique.	31
<b>Figure 1-5</b>	Voltammogramme cyclique de système : réversible (A), quasi-réversible (B) et irréversible (C).	34
<b>Figure 1-6</b>	Représentation schématique de la cellule électrochimique décrivant les principaux composants du système électrochimique.	38
<b>Figure 1-7</b>	Balayage linéaire de potentiel (a), balayage de potentiel en mode escalier (b), la réponse voltammétrique (a)	39
<b>Figure 1-8</b>	Variation échelon de potentiel. $\tau$ : Taux de l'échelon en s.	39
<b>Figure 1-9</b>	Signaux d'excitation potentielle et voltampérogrammes pour (a) la polarographie d'impulsion normale, (b) la polarographie d'impulsion différentielle, (c) la polarographie d'escalier et (d) la polarographie d'onde carrée. Le courant est échantillonné aux intervalles de temps indiqués par les rectangles noirs. Lors de la mesure d'un changement de courant, $i$ , le courant au point 1 est soustrait du courant au point 2. Les symboles dans les diagrammes sont les suivants : $\tau$ est le temps de cycle ; $E_p$ est un potentiel d'impulsion fixe ou variable ; $E_s$ est le changement fixe du potentiel par cycle, et $t_p$ est le temps d'impulsion.	41
<b>Figure 1-10</b>	Représentation schématique du principe d'un capteur électrochimique.	47
<b>Figure 1-11</b>	Représentation schématique des différentes catégories d'électrodes modifiées chimiquement, selon les procédures de modification. [40]	54

## CHAPITRE II

<b>Figure 2-1 :</b>	Electrode de pâte de carbone, préparation et remplissage.	61
<b>Figure 2 -2 :</b>	Activation anodique de la surface de pâte de carbone. Vue schématique [4]	64
<b>Figure 2-3 :</b>	Structure général des phénylurée et structure du monuron.	65
<b>Figure 2-4 :</b>	Voltampérogrammes cyclique (cycle 1 et 2) du monuron sur une électrode de pate de carbone pré-activé, [monuron] = 19,66 $\mu\text{g mL}^{-1}$ , pH = 6,55.	72
<b>Figure 2-5 :</b>	Voltampérogrammes cycliques utilisant CPE non activé et utilisant une CPE activé anodiquement ; E activations = 1.7V, t activation = 30s; (a) en l'absence et (b) en présence de monuron. [monuron] = 19, 66 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ; tampon phosphate 0, 2 M, pH 6,55 ; $\nu = 0,8 \text{ V s}^{-1}$ .	72
<b>Figure 2-6 :</b>	Effet de potentiel (a) et de temps d'activation anodique (b) sur l'intensité de pic d'oxydation de monuron. [monuron] = 19,66 $\mu\text{g mL}^{-1}$ , tampon phosphate 0,2 M, pH 6,55.	73
<b>Figure 2-7 :</b>	Voltammogramme cycliques de l'oxydation de monuron à différents valeurs de pH. [monuron] = 19,67 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ; [PBS] = 0,2 M; $\nu = 0,8\text{V s}^{-1}$ .	74
<b>Figure 2-8 :</b>	Effet du pH sur le potentiel et sur l'intensité de pic d'oxydation du monuron. [monuron] = 19,67 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ; [PBS] = 0,2 M; $\nu = 0,8\text{Vs}^{-1}$ .	75
<b>Figure 2-9 :</b>	Le mécanisme proposé pour l'oxydation de monuron.	75
<b>Figure 2-10 :</b>	CV de l'électrode en pâte de carbone activé à des vitesses de balayage de 0,05, 0,08, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 1 $\text{V s}^{-1}$ dans un tampon phosphate (pH 6,55) contenant 9,83 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de monuron	76
<b>Figure 2-11 :</b>	(a) $I_p$ vs $\nu$ . (b) $I_p$ vs $\nu^{1/2}$ ; (c) $E_p$ vs. $\text{Log } \nu$ ; $\text{Log } I_p$ vs. $\text{Log } \nu$ , [monuron]= 9.83 $\mu\text{g mL}^{-1}$ , pH=6.55.	77
<b>Figure 2-12 :</b>	(a) Voltampérogrammes cyclique de l'oxydation de monuron pour différents temps d'accumulation à potentiel libre (b). Effet du temps d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation du monuron. [monuron]= 29,80 $\mu\text{g mL}^{-1}$ , pH= 6,55.	79
<b>Figure 2-13 :</b>	Effet de la fréquence sur l'intensité (a) et le potentiel (b) ( $E_p$ vs $\text{Log } f$ ) de pic d'oxydation de monuron. [monuron]= 1,59 $\mu\text{g mL}^{-1}$ , $\Delta E_a = 50 \text{ mV}$ , $\nu = 0.8\text{V s}^{-1}$ .	80

<b>Figure 2-14 :</b>	Effet de $\Delta E_a$ sur l'intensité du pic d'oxydation du monuron, [monuron]= 1.59 $\mu\text{g mL}^{-1}$ , pH= 6,55, $f=200 \text{ Hz}$ , $v=0.8 \text{ V s}^{-1}$ .	81
<b>Figure 2-15 :</b>	(a) Voltampérogrammes de l'oxydation de monuron sur l'électrode en pate de carbone à différents concentration : 1.986, 1.74, 1.59, 1.40, 1.20, 1.00, 0.80, 0.63, 0.52, 0.39, 0.35, 0.33, 0.29, 0.23, 0.19, 0.159, 0.12, 0.079 $\mu\text{g mL}^{-1}$ . (b) Intensité de pic d'oxydation du monuron en fonction de sa concentration. pH=6.55, $v=0.8 \text{ V s}^{-1}$ , t accumulation=40s, $f=200\text{Hz}$ , $\Delta E_a =70\text{mV}$ .	83
<b>Figure 2-16 :</b>	Résumé graphique de chapitre II.	86

### *CHAPITRE III*

<b>Figure 3-1 :</b>	Classification des surfactants, selon la nature de la tête hydrophile : non ionique, anionique, cationique, amphotère.	95
<b>Figure 3-2 :</b>	Représentation schématique de l'équilibre thermodynamique monomère- micelle et les trois formes géométriques les plus observés des micelles de surfactant en solution aqueuse [30].	96
<b>Figure 3-3 :</b>	Structure du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB).	98
<b>Figure 3-4 :</b>	Voltampérogrammes cyclique (CV) en présence (a) et en absence (b) de BPA, [BPA] = 100 $\mu\text{M}$ . CVs d'une électrode en pâte de carbone en absence et en présence de 0.005 mol/L CTAB mais sans bisphénol A. $v= 200 \text{ mV s}^{-1}$ , pH=6.00, $t_{\text{accu}}=180\text{s}$ .	100
<b>Figure 3-5 :</b>	Voltammogramme cyclique de l'effet de la concentration du surfactant sur l'oxydation du BPA (a). Dépendance de l'intensité du pic d'oxydation du Bisphénol A sur la concentration du CTAB (b). [BPA]=100 $\mu\text{M}$ , pH=7,0, [PBS]=0.2M, $v=100\text{mV s}^{-1}$ .	101
<b>Figure 3-6 :</b>	Représentation schématique des différents comportements d'adsorption de CTAB sur CPE en présence de différentes concentrations de CTAB : (a) 0.2mM < [CTAB] < 0.4mM; (b) 0.4mM < [CTAB] < 0.7mM; (c) 0.7mM < [CTAB] < CMC (CTAB, 25 °C); (d) CCTAB > CMC (CTAB, 25 °C).	102
<b>Figure 3-7 :</b>	Mécanisme d'interaction bisphénol A – CTAB, utilisant une électrode à pâte de carbone (80% graphite, 20% huile de silicone), en présence de 0.5 mmol L <sup>-1</sup> , pH < pKa du BPA.	103
<b>Figure 3-8 :</b>	Etude de l'effet de la passivation de la surface de l'électrode de travail en absence (a) et en présence de 0.5 mmol L <sup>-1</sup> CTAB. PBS 0,1M, pH=6.0, [BPA]=100 $\mu\text{M}$ , $v=200\text{mV s}^{-1}$ .	104

<b>Figure 3-9 :</b>	Voltampérogames cycliques représentant l'effet du pH sur l'intensité et le potentiel du pic d'oxydation du bisphénol A en présence de 0.5 mmol L <sup>-1</sup> CTAB, PBS 0.1 M.	106
<b>Figure 3-10 :</b>	Mécanisme d'oxydation électrochimique du bisphénol A (BPA).	106
<b>Figure 3-11 :</b>	Voltampérogames d'oxydation du bisphénol A, PBS 0.1 M, pH=6.00, [BPA]=50μM, à différentes vitesses de balayage de potentiel $\nu$ (de 10 à 200mV/s).	107
<b>Figure 3-12 :</b>	Variation de l'intensité des pics d'oxydation du BPA (50 μmol L <sup>-1</sup> ) en fonction de la vitesse de balayage de potentiel (a) et en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage (b), logarithme du courant du pic en fonction du logarithme de la vitesse balayage (c) et variation du potentiel du pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage (d).	109
<b>Figure 3-13 :</b>	Effet du temps d'accumulation sur le courant du pic d'oxydation de 50 μM BPA. pH = 6.00, PBS 0.1 M, [CTAB]=0.5 mmol L <sup>-1</sup> .	110
<b>Figure 3-14 :</b>	Effet de la variation de la fréquence f (a), (b) et de de l'amplitude A (c) et (d) sur l'intensité du pic d'oxydation du BPA en présence de 0.5 mmol L <sup>-1</sup> , $\nu=200\text{mV s}^{-1}$ , C BPA=50μM, pH =6.00.	111
<b>Figure 3-15 :</b>	Voltampérogames d'oxydation du bisphénol A à différentes concentrations de 2 à 200 μM (A), variation du courant du pic en fonction de la concentration du bisphénol a (B) de 2 à 25 μM et (D) de 50 à 200 μM, [PBS]= 0,1 M, pH=6.00, $\nu =200 \text{ mV s}^{-1}$ , $t_{\text{acc}}=180\text{s}$ , [CTAB]=0.5mmol L <sup>-1</sup> .	112
<b>Figure 3-16 :</b>	Reproductibilité de l'analyse du phénol sous les conditions optimisé pour 8 essais (a), la stabilité de l'électrode après un mois (b), CBPA = 75 μM, PBS 0,1 M, pH=6.00, $\nu =200 \text{ mV s}^{-1}$ , $t_{\text{acc}}=180\text{s}$ , [CTAB]=0.5mmol L <sup>-1</sup> .	114
<b>Figure 3-17 :</b>	Influence de la présence de quelques molécules organiques sur l'intensité du pic d'oxydation du BPA, (a) phénol, (b) résorcinol, (c) 2-4 dihydroxybenzophenone, (d) 1-naphtol, (e) monuron, (f) hydroquinone et (g) l'acide ascorbique, $C_{\text{CTAB}}= 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ , CBPA=75μM, C Interférant organiques=75μM. PBS 0.1M, pH = 6.0, $f=10\text{Hz}$ , $\Delta E_a=90 \text{ mV}$ , $\nu =200\text{mV s}^{-1}$ . t accumulation =180s.	115
<b>Figure 3-18 :</b>	Analyse du bisphénol A par voltampérométrie a onde carré (SWV) de l'eau distillée sous les conditions optimales utilisant CPE. Ou la concentration de l'étalon ajouté pour C ajouté =0,001M (a) et 0,0025 M (b) et le volume totale de l'échantillon V=20mL.	117

**Figure 3-19 :** Analyse du bisphénol A par voltampérométrie à onde carrée (SWV) de l'eau minérale sous les conditions optimales utilisant CPE. Ou la concentration de l'étalon ajouté pour  $C_{ajouté} = 0,001M$  (a) et  $0,0025 M$  (b) et le volume totale de l'échantillon  $V=20mL$ . 118

**Figure 3-20 :** Résumé graphique du chapitre III. 120

## **CHAPITRE IV**

**Figure 4-1 :** Structure de la zéolite. 126

**Figure 4-2 :** Stratégies couramment appliquées pour préparer des électrodes modifiées par zéolite (PDMS: polydiméthylsiloxane; PS: polystyrène; PEO: oxyde de polyéthylène) [3] 130

**Figure 4-3 :** Représentation schématique de la structure de la zéolite LTA et du kaolin.[3] 132

**Figure 4-4 :** Représentation schématique de l'interaction CTAB-zéolite pour une concentration de surfactant inférieure est supérieure à la capacité d'échange de cation extérieur de la zéolite (ECEC). 133

**Figure 4-5 :** Protocole de synthèse de la zéolite LTA à partir du kaolin KD 136

**Figure 4-6 :** Diagrammes DRX du kaolin de Djebbel Debbagh KD (a) et de la zéolite préparée LTA(b). 139

**Figure 4-7 :** Spectre FTIR du kaolin KD et de la zéolite LTA 141

**Figure 4-8 :** Cliché MEB montrant la morphologie du kaolin KD et de la zéolite LTA. 144

**Figure 4-9 :** Analyse chimique par microsonde électronique EDX des : KD, LTA et CTAB/LTA. 145

**Figure 4-10 :** Spectre IR montrant la modification de la zéolite LTA par le CTAB 147

**Figure 4-11 :** Cliché MEB montrant la morphologie de la zéolite LTA et de la zéolite modifiée CTAB-LTA. 148

**Figure 4-12 :** Voltampérogrammes cycliques d'une solution de  $0.5 M$  KCl (a) et de  $5.0 mM$  de  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  dans une solution  $0.5 M$  KCl (b), utilisant les électrodes CPE, LTA/CPE, et CTAB-LTA/CPE.  $v = 100 mV s^{-1}$ . 150

**Figure 4-13 :** Voltampérogrammes cycliques de  $5.0 mM$  de  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  dans une solution  $0.5 M$  KCl utilisant l'électrodes CTAB-LTA/CPE à différent pourcentage massique de CTAB-LTA (a). Effet du pourcentage de modificateur CTAB- 152

LTA sur Ipa.  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

**Figure 4-14 :** Courbes de Nyquist de CPE, LTA/CPE et (c) CTAB-LTA/CPE dans une solution de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  KCl contenant  $5 \text{ mM}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . La fréquence d'ouverture de  $0,1 \text{ Hz}$  à  $105 \text{ Hz}$  avec une amplitude de signal de  $10 \text{ mV}$ . Encart: circuit équivalent utilisé pour modéliser les données d'impédance.  $R_s$  est la résistance de la solution,  $R_{ct}$  est la résistance de transfert de charge,  $C_{dl}$  est la capacité de double couche et  $W$  est l'impédance de Warburg. 153

**Figure 4-15 :** Courbe chrono-ampérométrie (a), Chrono-coulométrie (b) et  $Q$  en fonction de  $t^{1/2}$  (c) de CPE, LTA/CPE, et CTAB-LTA/CPE dans  $0,5 \text{ M}$  KCl contenant  $5 \text{ mM}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . La largeur d'impulsion et l'intervalle d'échantillonnage de la chronocoulométrie étaient respectivement de  $0,1 \text{ s}$  et  $0,1 \text{ ms}$ . 154

**Figure 4-16 :** Résumé graphique du chapitre IV 157

## CHAPITRE V

**Figure 5-1 :** Voltampérogrammes cyclique en présence (a) et en absence (b) de  $50 \mu\text{M}$  de phénol à : CPE, LTA-CPE et CTAB-LTA/-CPE,  $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\text{pH}=9,0$ . 171

**Figure 5-2 :** Tracés de Nyquist des spectres d'impédance des CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE dans une solution de KCl à  $0,5 \text{ M}$  contenant une solution à  $5,0 \text{ mM}$  de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . La gamme de fréquences est comprise entre  $0,01$  et  $105 \text{ Hz}$ , l'amplitude du signal est de  $10 \text{ mV}$ . 172

**Figure 5-3 :** Chrono-coulogrammem insert :  $Q$  en fonction de racine carrée du tems (t). C phénol= $50 \text{ mM}$  sur les trois configurations d'électrodes : CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE,  $E$  appliqué= $0,8\text{V}$ , intervalle du temps  $0,1\text{s}$ . 173

**Figure 5-4 :** Mécanisme de l'électro-polymérisations du phénol [31] 174

**Figure 5-5 :** Voltampérogrammes cycliques successives ( $n=1$  à  $10$  cycle) des électrodes : CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE dans PBS  $0,2\text{M}$ ,  $\text{pH}=9,00$ ,  $C= 50 \text{ mM}$  de phénol,  $\nu=100\text{mV s}^{-1}$ . 175

**Figure 5-6 :** Voltampérogrammes de l'oxydation du phénol sur l'électrode modifiée : CTAB-LTA/CPE a différents valeur du pH, [PBS]= $0,2 \text{ M}$ , [phénol]= $50\mu\text{M}$ ,  $\nu= 100\text{mV s}^{-1}$ . 176

**Figure 5-7 :** Variation de l'intensité du pic ( $I_p$ ) et du potentiel du pic d'oxydation du phénol ( $E_p$ ) en fonction du pH, sur l'électrode modifiée CTAB-LTA/CPE,  $\nu =200\text{mV s}^{-1}$ , PBS  $0,2\text{M}$ , [phénol]= $50\mu\text{M}$ . 177

<b>Figure 5-8 :</b>	Mécanisme d'oxydation du phénol [48].	177
<b>Figure 5-9 :</b>	Voltampéromogrammes de l'oxydation du phénol sur l'électrode modifiée : CTAB-LTA/CPE à différents de la solution électrolyte (PBS). Insert : L'effet de la concentration de l'électrolyte support sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol. [phénol]= 50 $\mu\text{M}$ , pH=9.0, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .	178
<b>Figure 5-10 :</b>	Voltampéromogrammes d'oxydation du phénol, PBS 0.2 M, pH=9.00, Cphénol=50 $\mu\text{M}$ , sur une 'électrode de CTAB-LTA/CPE (15%) à différentes vitesses de balayage de potentiel $\nu$ (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 150, 175 et 200de 10 $\text{mVs}^{-1}$ ).	179
<b>Figure 5-11 :</b>	Variation du potentiel des pics en fonction de la vitesse de balayage de potentiel (A) et en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage, (C) logarithme du courant du pic en fonction du logarithme de la vitesse balayage, (D) le potentiel du pic d'oxydation en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.	180
<b>Figure 5-12 :</b>	principe de l'interaction entre les molécules de phénol (ionisé et non ionisé) et la double couche de surfactant cationique (le CTAB) immobilisé à la surface de la zéolite LTA et incorporée dans la pâte de carbone.	182
<b>Figure 5-13 :</b>	Effet de la variation de la fréquence $f$ (A) et de l'amplitude $\Delta E_a$ (B) sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol sur l'électrode modifiée CTAB-LTA (15%)/ CPE, $\nu=200\text{mV s}^{-1}$ , [phénol]=50 $\mu\text{M}$ , pH =9,0.	184
<b>Figure 5-14 :</b>	Voltampéromogrammes d'oxydation du phénol à différentes concentrations (A) de 2 à 100 $\mu\text{M}$ et (C) de 150 à 600 $\mu\text{M}$ , variation du courant du pic en fonction de la concentration du phénol (B) de 2 à 100 $\mu\text{M}$ et (D) de 150 à 600 $\mu\text{M}$ , [PBS]= 0,2 M, pH=9, $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ , $t_{acc}=120\text{s}$ , sur l'électrode CTAB-LTA/CPE.	185
<b>Figure 5-15 :</b>	Reproductibilité de l'analyse du phénol sous les conditions optimisé pour 7 essais (a), la stabilité de l'électrode CTAB-LTA/CPE après un mois (b).	186
<b>Figure 5-16 :</b>	Influence de la présence de quelques molécules organiques sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol sur l'électrode modifiée CTAB-LTA/CPE, [phénol] =50 $\mu\text{M}$ , [interférant organique]=50 $\mu\text{M}$ .	188
<b>Figure 5-17 :</b>	Analyse du phénol par voltampérométrie à onde carré dans l'eau distillée sous les conditions optimales utilisant CTAB-LTA/CPE.	190
<b>Figure 5-18 :</b>	Analyse du phénol par voltampérométrie a onde carré dans l'eau de robinet sous les conditions optimales utilisant CTAB-LTA/CPE.	191
<b>Figure 5-19 :</b>	Résumé graphique du chapitre V.	193

# ***LISTE DES PRINCIPAUX SIGLES ET ABREVIATIONS***

## ***UTILISES***

### **A**

<b>A</b>	Ampère
<b>A</b>	Surface d'une électrode
<b>AAS</b>	Spectroscopie d'absorption atomique

### **B**

<b>BPA</b>	Bisphénol A
------------	-------------

### **C**

<b>C</b>	Coulomb
<b>C</b>	Concentration
<b>°C</b>	Degré Celsius
<b>C<sub>ox</sub></b>	Concentration de l'espèce oxydante d'un couple
<b>C<sub>red</sub></b>	Concentration de l'espèce réductrice d'un couple
<b>CEC</b>	Capacité d'échange cationique
<b>CME</b>	Electrode chimiquement modifiée
<b>CPE</b>	Electrode à pâte de carbone
<b>CV</b>	Voltampèrométrie cyclique
<b>CTAB</b>	Bromure de cetyltriméthylammonium
<b>CTAB-LTA</b>	zéolite LTA modifiée par CTAB
<b>CTAB-LTA/CPE</b>	zéolite LTA modifiée par CTAB / électrode à pâte de carbone

### **D**

<b>D</b>	Coefficient de diffusion
<b>DPV</b>	Voltampèrométrie à impulsion différentielle
<b>DRX</b>	Diffraction de rayons X

### **E**

<b>E</b>	Potentiel
<b>E<sub>eq</sub></b>	Potentiel équivalent
<b>E<sub>acc</sub></b>	Potentiel d'accumulation
<b>E<sub>p</sub></b>	Potentiel du pic
<b>E<sub>pa</sub></b>	Potentiel de pic anodique
<b>E<sub>pc</sub></b>	Potentiel de pic cathodique
<b>E<sub>p 1/2</sub></b>	Potentiel de demi-pic
<b>E<sup>0</sup></b>	Potentiel standard
<b>E<sup>0'</sup></b>	Potentiel standard formel
<b>ECEC</b>	Capacité extérieure d'échange de cations

<b>ECS</b>	Electrode au calomel saturé
<b>EIS</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>EPA</b>	Agence de protection de l'environnement

## **F**

<i>f</i>	Fréquence
<b>F</b>	Constante de faraday
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge

## **G**

<b>GCE</b>	Electrode en carbone vitreux
<b>GC</b>	La chromatographie en phase gazeuse

## **H**

<b>HPLC</b>	La chromatographie liquide à haute performance
-------------	--

## **I**

<b>I</b>	Courant électrique
<b>ICP</b>	Spectrophotométrie de plasma à couplage inductif
<b>I<sub>p</sub></b>	Courant de pic
<b>I<sub>pa</sub></b>	Courant de pic anodique
<b>I<sub>pc</sub></b>	Courant de pic cathodique
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>IUPAC</b>	Union internationale de chimie pure et appliquée

## **J**

<b>J</b>	Flux de diffusion
----------	-------------------

## **K**

<b>KD</b>	kaolin Djebbel Debbagh
-----------	------------------------

## **L**

<b>L</b>	Litre
<b>LD</b>	Limite de détection
<b>LQ</b>	Limite de quantification
<b>LR</b>	Domaine de linéarité
<b>LSV</b>	Voltamétrie à balayage linéaire
<b>LTA</b>	Zéolite type A
<b>LTA-CPE</b>	Electrode à pate de carbone modifiée par la zéolite LTA

## **M**

<b>m</b>	Masse
<b>m</b>	Milli-
<b>M</b>	Mole L <sup>-1</sup>

<b>MCPE</b>	Electrode à pate de carbone modifiée
<b>MS</b>	Spectroscopie de masse
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>mL</b>	Millilitre
<b>N</b>	
<b>n</b>	Nombre d'électron
<b>NPV</b>	Voltampèrométrie à impulsion normale
<b>P</b>	
<b>PBS</b>	Solution tampon phosphate
<b>pH</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>PU</b>	phénylurée
<b>Q</b>	
<b>Q</b>	Quantité d'électricité
<b>S</b>	
<b>s</b>	Seconde
<b>S</b>	Ecart-type
<b>SWV</b>	Voltampèrométrie à onde carrée
<b>T</b>	
<b>t</b>	Temps
<b>T</b>	Température
<b>t<sub>acc</sub></b>	Temps d'accumulation
<b>t<sub>p</sub></b>	Durée d'impulsion
<b>V</b>	
<b>v</b>	Vitesse de balayage de potentiel
<b>X</b>	
<b>XRF</b>	Fluorescence de rayons X
<b>Z</b>	
<b>ZME</b>	Electrode modifiée par une zéolite
<b>Δ</b>	Variation, différence
<b>θ</b>	Angle de diffraction
<b>μ</b>	Micro-
<b>η</b>	La surtension
<b>α</b>	le coefficient de transfert de charge
<b>(ΔE<sub>a</sub>)</b>	Hauteur d'impulsion

## RESUME

Cette recherche avait pour but de développer des méthodes analytiques électrochimiques alternatives, simples et peu coûteuses, pour évaluer la qualité de l'eau et plus spécifiquement l'analyse de polluants organiques. Les principales applications ont été l'analyse d'un herbicide, le monuron, d'un disrupteur endocrinien, le bisphénol, et d'un polluant chimique à large usage, le phénol. L'originalité de cette recherche a été la conception et la réalisation d'électrodes à réponses très sensibles vis-à-vis des polluants étudiés par des méthodes volt – ampérométriques. L'utilisation d'un potentiostat – galvanostat Autolab 30 et des électrodes modifiées à pâte de carbone ont été les outils principaux de cette recherche.

La faisabilité, l'applicabilité, la sélectivité et l'originalité de ces méthodes électrochimiques ont été démontrées pour les polluants étudiés. Outre la nette amélioration du signal de détection par les modifications d'électrodes proposées, une caractérisation fine (DRX, MEB, ...) de l'électrode et la proposition de mécanismes réactionnels expliquant la détection ont été présentées.

L'Algérie a investi des sommes colossales dans le secteur des ressources en eau; les résultats quantitatifs, en termes de réduction des pénuries, sont réels et très encourageants. Cependant la qualité de ces eaux et leur évaluation reste très médiocre. Cette recherche est ainsi une modeste contribution pour une meilleure connaissance analytique de nos eaux.

**Mots clés :** polluants chimiques, électrode à pâte de carbone, méthodes volt ampérométriques, la qualité eau.

## Abstract

The purpose of this research work was to develop simple and inexpensive alternative analytical electrochemical methods for assessing water quality and more specifically the analysis of organic pollutants. The main applications were the analysis of an herbicide, monuron, bisphenol A and phenol. The originality of this research was the design and production of highly selective electrodes with respect to pollutants studied by volt - amperometric methods. The use of an Autolab 30 potentiostat - galvanostat and modified carbon paste electrodes were the main tools of this research.

The feasibility, applicability, selectivity and originality of these electrochemical methods have been demonstrated for the studied pollutants. Besides this a fine characterization of the electrode (DRX, SEM, ...) and the proposal of reaction mechanisms explaining the detection are other results of this research.

Algeria has invested huge sums in the water resources sector; the quantitative results in terms of reducing shortages are real and very encouraging. However, the quality of these waters and their evaluation remains very poor. This research is thus a modest contribution to a better analytical knowledge of our waters.

**Keywords:** organic pollutants, carbon paste electrode, voltamperometric methods, water quality.

## ملخص

يهدف هذا البحث هو تطوير طرق تحليلية كهروكيميائية بديلة، بسيطة وغير مكلفة لتقييم جودة المياه واحتوائها على الملوثات العضوية الدقيقة بشكل خاص. التطبيقات الرئيسية كانت تحليل احد مبيدات الأعشاب المنيرون، احد مسببات اضطراب الغدد الصماء البسفنول، بالإضافة الى ملوث كيميائي واسع الاستعمال و هو الفينول وإنتاج أقطاب كهربائية انتقائية للغاية فيما يتعلق بالملوثات المدروسة بطرق فولت أمبير. كان استخدام أداة رصد الجهد الكهروكيميائي من اوتولاب ( اوتولاب 30) و اقطاب عجينة الكربون المعدلة بتقنية الاستقطاب الموجب باستعمال مؤثرات التوتر السطحي و باستعمال القطب المركب عجينة الكربون/زبوليت/ مؤثر سطحي. هي الأدوات الرئيسية لهذا البحث

لقد تم إثبات جدوى هذه الطرق الكهروكيميائية وإمكانية تطبيقها وانتقائها وأصالتها بالنسبة للملوثات التي تمت دراستها. إلى جانب هذا، فإن التوصيف التركيبي الدقيق للأقطاب واقتراح آليات التفاعل التي تشرح الكشف هي نتائج أخرى لهذا البحث.

استثمرت الجزائر مبالغ هائلة في قطاع الموارد المائية؛ النتائج الكمية، من حيث الحد من النقص التلوث، هي حقيقية ومشجعة للغاية. ومع ذلك، فإن نوعية هذه المياه وتقييمها لا تزال محدودة للغاية. هذا البحث هو بالتالي مساهمة متواضعة للحصول على معرفة تحليلية أفضل لمياهنا.

كلمات مفتاحية : ملوثات عضوية، اقطاب عجينة الكربون، طريقه رصد الجهد الكهروكيميائي، نوعية المياه

# **INTRODUCTION GENERALE**

## *INTRODUCTION GENERALE*

Les sources d'eaux potables saines deviennent de plus en plus rares à travers toutes les régions du monde. Il est universellement reconnu que la dégradation de la qualité de ces eaux est due à une pollution multiforme de diverses origines. Les pollutions agricoles, industrielles et domestiques non maîtrisées en constituent les principales causes. Les polluants véhiculés par ces effluents sont de nature inorganique, métallique ou organique et touchent même les nappes souterraines les plus profondes si le polluant est très soluble; l'exemple de la pollution massive par les nitrates et la matière organique, issus de l'usage intensif des engrais et des élevages, des eaux profondes de la Bretagne (France) illustre la grave menace qui pèse sur les ressources en eau. Les eaux de surface, principale ressource des eaux potables en Algérie, sont beaucoup plus exposées à tous ces types de pollution.

L'Algérie a investi des sommes colossales, en milliards de Dollars; la construction de barrages, de stations de traitement et de dessalement a ainsi permis de compenser le déficit d'eau. Malgré ces succès quantitatifs indéniables, la qualité de nos eaux potables reste très médiocre; des efforts d'amélioration et d'évaluation de la qualité de ces eaux sont d'une nécessité absolue pour protéger la santé des populations et de prévenir de graves maladies liées aux polluants. Pour cela le développement de laboratoires d'analyse et surtout de techniques de détection des polluants et micro – polluants est une priorité dans la gestion des ressources en eau en Algérie. Dans les pays développés les techniques et technologies d'analyse de l'eau se sont développées et ont progressé de manière extraordinaire; la SAA, l'ICP, la fluorescence X, les différentes chromatographies et méthodes électrochimiques, ...en sont des exemples concrets. La détection des THM dans l'eau potable par de nouveaux détecteurs chromatographiques est aussi un bel exemple de ces progrès. Malheureusement l'Algérie accuse un retard considérable dans le développement et la maîtrise des outils analytiques modernes de l'eau.

Ainsi la présente thèse de Doctorat en Chimie de l'Eau constitue une modeste contribution dans la connaissance analytique de nos eaux; ces travaux se sont donc concentrés sur l'analyse de polluants organiques par des méthodes électrochimiques; le pesticide monuron, le bisphénol et le phénol sont les polluants étudiés dans cette thèse. Il est clair que l'outil classique est la chromatographie couplée à divers détecteurs spectroscopiques: GC – MS, LC – MS, Malheureusement ces techniques sont excessivement chères et non disponibles dans notre

laboratoire. D'autres alternatives analytiques ont ainsi été prospectées; notre choix s'est porté sur les méthodes électrochimiques pour différentes raisons. Les tendances récentes de la recherche et des technologies analytiques montrent une nette orientation vers les analyses électro-analytiques grâce à la disponibilité de potentiostats peu coûteux, maniabiles et très performants ainsi que d'électrodes hautement sélectives, miniaturisables et même jetables; le glucomètre moderne, un produit grand public très réussi, en est l'exemple idéal avec les électrodes spécifiques pour différents polluants. Cette recherche s'inscrit dans cette optique; la disponibilité d'un potentiostat – galvanostat hautement performant, l'Autolab 30, l'expérience antérieure de notre laboratoire, pratique (ASV pour les métaux,...) et théorique de ces méthodes appliquées à l'eau, a favorisé cette orientation de la thématique vers le développement de nouveaux types d'électrodes modifiées spécifiques aux polluants organiques cités plus haut. Cette recherche s'est donc intéressée aux électrodes à pâte de carbone, un outil très classique et très étudié, modifiées par le CTAB et les zéolithes synthétisées et caractérisées in situ. L'originalité du travail a consisté à étudier la faisabilité et l'applicabilité de ces électrodes à des polluants peu étudiés mais très répandus. La richesse du logiciel de l'Autolab et de ses méthodes volt -ampérométriques et impédance métriques a permis d'étudier les mécanismes fondamentaux de la détection.

Ce document s'articule autour de cinq chapitres dont un relatif à une étude bibliographique et quatre autres présentant les données expérimentales.

***Le premier chapitre*** : Après quelques généralités sur la pollution chimique des eaux et leurs méthodes usuelles de détection, le Chapitre I est dédié à la présentation des principes de base des méthodes d'analyse électrochimique, les capteurs électrochimiques et une présentation des différents types d'électrodes modifiées chimiquement dans ce but.

***Le deuxième chapitre*** étudie le comportement électrochimique et l'analyse voltampérométrique d'un herbicide de type phénylurée : le monuron utilisant une électrode de pâte de carbone pré-activée électrochimiquement et puis le développement et l'optimisation d'une méthode simple et directe pour l'analyse dans l'eau

***Le troisième chapitre*** : comporte la présentation et la discussion de l'influence de la présence du surfactant sur l'analyse d'un contaminant organique phénolique le bisphénol A et l'optimisation d'une méthode d'analyse voltampérométrique pour analyser le bisphénol A dans des échantillons d'eau.

**Le quatrième chapitre** s'articule autour de la synthèse d'une zéolite de type LTA à partir d'un kaolin local naturel par voie hydrothermale, puis sa modification par une double couche de surfactant cationique. Puis, l'utilisation de la zéolite échangée pour la modification d'une électrode à base de carbone.

**Le cinquième chapitre** : traite une application directe de l'électrode étudiée dans le quatrième chapitre dans l'analyse voltampérométrique du phénol dans l'eau. Les modes d'interaction du phénol sur la surface de l'électrode de travail sont présentés et une méthode d'analyse électrochimique du phénol dans l'eau utilisant cette électrode est présentée et optimisée.

Enfin, une conclusion générale reprenant les principaux résultats et donnant quelques perspectives à cette étude est faite en fin de document.

**CHAPITRE I :**

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## 1.1. Problématique de la pollution chimique de l'eau

### 1.1.1. Introduction

L'environnement est la combinaison de ces circonstances dans lesquelles nous vivons sont essentielles à notre santé. Nous devons améliorer notre vie quotidienne, cependant, toute action de l'homme pour l'amélioration par la surexploitation des ressources naturelles conduit à une pollution environnementale [1].

La pollution environnementale comprend tous les éléments de la biosphère. La biosphère est une combinaison d'air, d'eau, de sol. Les substances chimiques peuvent circuler dans la biosphère et ce transport de constituants est appelé cycle biogéochimique. L'apparition de produits industriels et de déchets entraîne une augmentation de la teneur en substances/éléments toxiques dans l'environnement. Les effets indésirables se reflètent dans la contamination de l'air, des eaux souterraines/de surface, du sol et, par la suite, de la nourriture animale et humaine. La présence de contaminants, même à de faibles concentrations, peut entraîner des risques et des troubles graves pour la santé.

### 1.1.2. La pollution chimique de l'eau

De toutes les ressources naturelles, l'eau est la plus essentielle à l'existence des êtres vivants, l'eau soutient la vie sur la terre. Malheureusement, la civilisation a péri et est responsable principale de sa pollution.

La pollution de l'eau se produit lorsque des substances étrangères indésirables biologiques ou chimiques sont introduites dans les eaux naturelles. La qualité des eaux ne fait pas référence seulement à l'analyse bactériologique, qui ne représente qu'un aspect de la pollution aquatique, un autre type de pollution mal filtrée existe et affecte la qualité de l'eau : la pollution chimique.

La pollution chimique des eaux est généralement causée par le rejet de produits chimiques d'origine industriel et domestique. Cela peut résulter de l'utilisation de pesticides, de détergents ou de métaux lourds, etc. Aujourd'hui, la pollution chimique n'est pas prise en compte suffisamment dans les contrôles de qualité des eaux. Cependant, cela représente un risque important pour l'environnement et pour la vie humaine. Nombre d'entre ces polluants sont toxiques pour la santé humaine. En fait, à ce jour, les stations de traitement de l'eau n'ont

pas été conçues pour éliminer ces micropolluants. Ils en éliminent une partie, mais il existe encore de nombreux polluants chimiques dans les eaux traitées.

### 1.1.3. Sources de la pollution chimique de l'eau

La pollution de l'eau est causée par des objets étrangers et produits chimiques entrant dans l'écosystème aquatique ou lorsque les produits chimiques naturels s'accumulent en quantités excessives. Il existe deux types de pollution de l'eau :

- a- **pollution ponctuelle** : c'est lorsque la pollution de l'eau provient d'une source unique, (par exemple, les produits chimiques d'une seule usine ou un tuyau d'évacuation).
- b- **pollution Diffuse** : quand il n'y a pas de pollution évidente et il se produit sur une vaste zone. Les exemples incluent le ruissellement des terres agricoles et des zones urbaines. Ce type de la pollution peut être difficile à identifier et à contrôler. En Ecosse, la pollution diffuse est la plus grande pression de pollution sur l'eau environnement.

### 1.1.4. Nature de la pollution chimique

La pollution chimique comprend une longue liste de produits chimiques utilisés au quotidien, dans différents secteurs : l'agriculture (cultures et élevage), l'aquaculture, sylviculture, l'immersion illégale de déchets, les différentes industries (industrie du plastique, agroalimentaire, pharmaceutique etc.), les mines, les eaux usées, etc. Tous les produits domestiques tels que les cosmétiques et les produits ménagers sont également inclus. Ces contaminants ne peuvent pas être éliminés avec les technologies de traitement des eaux usées conventionnelles et se retrouvent dans les systèmes d'approvisionnement en eau, ce qui crée un problème environnemental croissant. Certaines de ces substances, sont des micropolluants non biodégradables, persistants et bio-cumulables.

La pollution chimique, la plupart du temps invisible, se retrouve dans les eaux que nous buvons ou nous nous baignons. Certains de ces polluants agissent comme des perturbateurs endocriniens (ex : le bisphénol a), d'autres pénètrent dans notre peau (ex : les sous-produits de chloration, THM). On les trouve également dans les chaînes alimentaires, des microorganismes aux gros poissons que nous mangeons.

Les « micropolluants » désignent les résidus dangereux de substances utilisées dans la vie domestique ; y compris les textiles, l'électronique, les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène. Ces contaminants ne peuvent pas être éliminés par les

techniques de traitement conventionnelles des eaux usées et se retrouvent dans les systèmes d'approvisionnement en eau, ce qui crée un problème environnemental croissant.

Les micropolluants, dans la majorité, sont non biodégradables, persistants et bio-cumulables. Beaucoup ont été identifiés comme des menaces potentielles pour les espèces aquatiques et les animaux, et plus susceptibles de nuire à la santé humaine.

### 1.1.5. Type de polluants chimiques

Les polluants émergents couvrent un large éventail de composés appartenant à différentes familles d'espèces chimiques tels que produits pharmaceutiques, produits de soins personnels, plastifiants, les retardateurs de flamme et bientôt les produits chimiques perturbateurs du système endocrinien, les effets toxicologiques d'une grande partie de ces composés étaient relativement inconnus.

De nombreux produits chimiques sont considérés comme des polluants émergents, allant des simples ions inorganiques aux molécules organiques complexes. Par conséquent, les polluants de l'eau sont divisés en différentes familles d'espèces. On peut classer ses composés selon la nature chimique en trois grandes catégories :

#### 1.1.5.1. Polluant inorganique

Ammoniac ( $NH_3$ ) / Ammonium ( $NH_4^+$ ) : (Agriculture, aquaculture, industrie, urbain) L'ammoniac est très toxique pour les poissons et peut se transformer en nitrates et nitrites.

Nitrate ( $NO_3^-$ ) / Nitrite ( $NO_2^-$ ) : (Agriculture, industrie, aquaculture, eaux usées). Ceux-ci peuvent accélérer la croissance des plantes aquatiques conduisant à l'eutrophisation.

Phosphore (P) / Phosphate ( $PO_4^{3-}$ ) : (Agriculture urbaine) De même effet que les nitrates, ils peuvent également conduire à eutrophisation des masses d'eau.

Sulfates / minéraux sulfurés : (Exploitation minière) Le dioxyde de soufre se mélange aux particules d'eau dans l'air pour former l'acide  $H_2SO_3$ . Cela tombe sous forme de pluie acide entraînant une acidification de l'eau. Les minéraux sulfurés peuvent être découverts au cours du processus minier et sont une des principales causes d'acidification des eaux dans les mines. Lorsque cette eau acide est évacuée, il est connu sous le nom de drainage rocheux acide. Le minéral le plus commun la pyrite ( $FeS_2$ ) est associé à ce processus.

#### 1.1.5.2. Polluants métalliques

##### a- Les métaux et les composées organométalliques

Ceux-ci incluent l'arsenic (As), le mercure (Hg), le sélénium (Se) et plomb (Pb) et peuvent persister dans l'environnement pendant des décennies. Ils peuvent être toxiques pour la vie aquatique et peuvent ralentir leur développement. Les composés organométalliques, qui

se forment lorsque les métaux et les composés organiques dans l'eau réagissent, et qui présentent des risques plus élevés pour la santé. En conséquence, si l'eau est polluée à la fois par des métaux et des composés organiques, le risque pour la santé est plus élevé.

### **b- Les nanoparticules :**

Les nanoparticules sont des matériaux solides à base de minéraux et particules métalliques (ou lipides, protéines, synthétiques ou naturelles), dont la longueur n'excède pas 100 nm. Elles peuvent être libérées naturellement dans l'environnement lors de la production et de l'utilisation des produits contenant ces particules. Des effets néfastes sur la santé humaine sont dus à l'exposition aux nanoparticules par injection, absorption ou inhalation ont été signalés, en particulier pour les nanoparticules métalliques, généralement en les nanoparticules d'or (AuNPs) et les nanoparticules d'argent (AgNPs).[2]

### **1.1.5.3. Polluants et micropolluants organiques**

Les polluants et les micropolluants organiques émergents dans l'eau font l'objet d'intérêts immédiats et permanents, spécialement dans les pays industriels, et parmi les industries de transformation, ainsi que parmi toutes les personnes et organisations concernées par la protection des ressources en eau, la production d'eau potable et la protection de la santé publique [3]. La contamination des sources d'eau potable par des micropolluants organiques peut survenir à partir de nombreuses sources, y compris :

#### **a- Les sous-produits de traitement :**

Tels que les sous-produits de désinfection, présents dans l'eau potable désinfectée chimiquement, (telle que les trihalométhanes (THM) qui sont généralement les sous-produits de la chloration de l'eau) et peuvent polluer les eaux souterraines et les eaux de surface par des fuites par les conduites d'égout. De plus, le rejet de solvants chlorés par les nettoyeurs à sec intensifie également ce problème. Des exemples de tels composés sont le chloroforme, le bromodichlorométhane, le dibromochlorométhane et le bromoforme [3].

#### **b- Les produits industriels :**

Y compris les rejets de l'industrie alimentaire (les substances consommant de l'oxygène et les graisses), et de l'industrie pharmaceutique qui sont une classe de polluants environnementaux émergents largement utilisés en médecine humaine et vétérinaire et essentiel aux soins de santé modernes. Leur risque potentiel pour la santé de l'homme a suscité un grand intérêt pour les effets négatifs qui pourraient résulter d'une contamination continue de l'environnement avec ces composés [4].

**c- Les produits pétroliers :**

Y compris l'essence, le carburant diesel, le kérosène, les huiles de moteur et de lubrification et le carburacteur. Ces composés sont plus légers que l'eau et se divisent donc toujours dans une couche supérieure d'eau, formant un lustre de « produit libre ». Cependant, une partie de ces composés se dissout dans l'eau et s'infiltré dans l'écosystème aquatique. Étant imperceptibles à l'œil, ces petites portions solubles peuvent avoir des effets nocifs graves sur les organismes vivants [3].

**d- Les Pesticides / insecticides / herbicides :**

Ils comprennent un grand nombre de produits chimiques qui pénètrent dans l'eau en raison d'activités agricoles, directement par pulvérisation sur de grandes surfaces ou indirectement par ruissellement agricole [3].

**e- Les produits de traitement des déchets :**

Efficacité insuffisante des stations d'épuration (STEP) peut conduire à la présence de contaminants émergents dans l'environnement aquatique. Les plans de traitement des eaux usées sont généralement conçus pour éliminer la demande biologique en oxygène, les solides en suspension et l'ammoniac. Cependant, ils ne sont pas bien adaptés pour éliminer les contaminants présents en traces et qui peuvent présenter des effets éco-toxicologiques [5].

### **1.1.6. Nécessité de contrôler la pollution chimique des eaux**

La présence de micropolluants dans le milieu aquatique a souvent été associée à un certain nombre d'effets négatifs, notamment la toxicité à court et à long terme, les effets perturbateurs du système endocrinien et la résistance aux antibiotiques des microorganismes

Le moyen le plus souhaitable d'assurer la qualité et la salubrité des eaux serait de prévenir la contamination des sources d'eau par des produits chimiques potentiellement nocifs. Toutefois, la protection des sources à un niveau élevé n'est pas toujours possible pour ces substances. Le problème est attribuable au grand nombre, à la variété et à la quantité de contaminants et aux sources et utilisations omniprésentes. Certains sont capables de migrer vers les eaux de surface, d'autres s'adsorbent aux particules et d'autres peuvent migrer vers l'eau souterraine en solution ou en suspension sans être retardés par les sols.

Les procédés conventionnels de traitement (ex., filtration sur sable ou floculation), principalement conçus pour éliminer les agents pathogènes, et ne sont pas révélés efficaces pour éliminer les micropolluants [6]. Les techniques modernes de traitement, par exemple la filtration de carbone actif granulé, peuvent réduire les niveaux de micropolluants dans l'eau

brute, mais l'élimination complète n'est pas réalisée et l'efficacité des traitements diminue généralement avec le temps d'utilisation[7,8]. Certaines technologies de traitements de l'eau potable, par exemple les procédés de traitement membranaires, la nano-filtration et l'osmose inverse; qui se sont avérés efficaces pour éliminer les micropolluants, mais leur utilisation pratique dans les usines de traitement de l'eau potable à grande échelle sont problématique en raison des concentrations élevées de micropolluants dans le retentât [9].

### 1.1.6.1. Règlementation

L'élimination inefficace des micropolluants aux étapes de traitement classiques peut entraîner l'exposition humaine et la bioaccumulation de composés dangereux, comme observés dans un certain nombre de cas avec différentes substances comprennent les produits pharmaceutiques et de soins personnels, les pesticides qui ont été détectées dans l'eau potable, dans l'eau de surface, l'eau souterraine, et dans l'eau potable traitée.[6]

Même si des efforts ont été déployés, des décisions politiques et des réglementations doivent être adoptées pour lutter contre le nombre de produits chimiques polluant les eaux. Ainsi, les organisations gouvernementales et environnementales doivent organiser le contrôle sanitaire des eaux potables, s'assurer de leur conformité aux exigences sanitaires, depuis la source jusqu'au robinet, et garantir leur absence de risque pour le consommateur, et des mesures doivent également être prises pour contrôler les nouveaux polluants (nouvelle génération de produits phytosanitaires et pharmaceutiques, par exemple). Il est donc essentiel de développer les travaux qui participe à comprendre et à contrôler la qualité de cette eau, et ça inclue la maîtrise et l'amélioration des procédés de contrôle de la qualité de l'eau et des techniques d'analyse de différents types de polluants.[10]

Même s'il n'est pas pratique d'éliminer toutes les impuretés de l'eau, la loi sur l'approvisionnement en eau potable, adoptée par le Congrès américain en 1974, confère à l'«Environmental Protection Agency (EPA)» le pouvoir de fixer des limites pour les contaminants nocifs dans l'eau.

Avec la disponibilité d'instruments modernes, presque toutes les branches de la chimie analytique sont constamment utilisées dans la surveillance de l'environnement et pour :

- 1- détecter la présence de différents constituants à des concentrations de plus en plus faibles
- 2- Déterminer la concentration de polluants nocifs dans l'environnement (surveillance de la pollution).

## 1.2. La chimie analytique environnementale

### 1.2.5. Introduction

La chimie de l'environnement est communément définie comme l'étude des sources et de la distribution des éléments potentiellement toxiques dans l'environnement, y compris leur spéciation et les voies de distribution dans l'eau, les sols, les sédiments, les plantes, les animaux et les humains. La chimie de l'environnement peut également impliquer les effets de divers éléments sur la santé humaine, bien que cet aspect puisse correspondre principalement à des études toxicologiques ou géologiques médicales [11]. Il ressort clairement de ce qui précède que la recherche dans ce domaine ne peut être menée sans chimie analytique.

### 1.2.6. Définition de la chimie analytique

Il s'agit de la branche de la chimie qui a pour but la conception, le développement et le perfectionnement des moyens, méthodes expérimentales et méthodes de raisonnement permettant de résoudre un problème clé de la chimie : celui de la détermination de la composition chimique de la matière (échantillon), c'est-à-dire de problème de l'analyse chimique. [12]

Une définition plus récente est présentée ; la chimie analytique a fait l'objet d'une intéressante compétition philosophique organisée par le WPAC<sup>1</sup> [13] qui a donné la définition suivante de notre science (Edimbourg, 1993) : « est une discipline scientifique qui élabore et applique des méthodes, des instruments et des stratégies pour obtenir et évaluer de l'information sur la nature et la composition de la MATIÈRE dans l'espace et le temps. » [14]. La chimie analytique de l'environnement peut être envisagée comme une branche de la chimie analytique ainsi qu'une sous-discipline de la chimie environnementale.

### 1.2.7. Les procédés de la chimie analytique

Un équipement d'analyse spécialisé permet aux techniciens de surveiller les polluants sur le terrain ; à titre d'exemples les pH-mètres servent à mesurer l'acidité et les turbidimètres mesurent la présence de matières en suspension. Les échantillons prélevés aux laboratoires sont analysés par des méthodes spécifiques selon la nature de l'analyte (par exemple les méthodes chromatographiques sont généralement employées pour déterminer la présence de

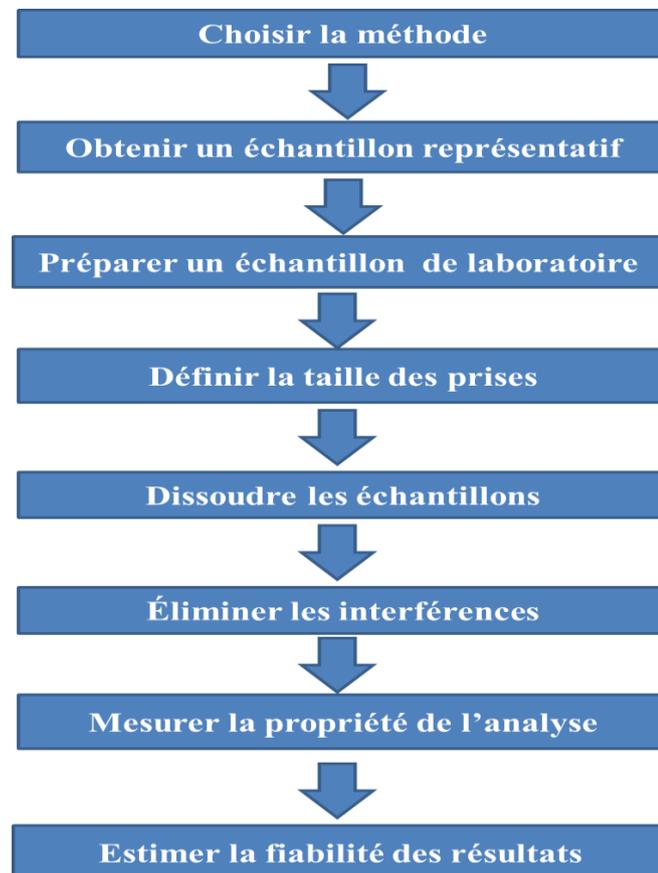
---

<sup>1</sup> Working party on analytical chemistry.

substances organiques). Devant ces énormes tâches qui sollicitent potentiellement la chimie analytique, celle-ci porte ses efforts sur les objectifs généraux suivants :

- Développer des méthodes quantitatives robustes et fiables ;
- Permettre des analyses de plus en plus rapides et aisées à mettre en œuvre in-situ ;
- Sélectionner de bonnes méthodes pour les différents types de matrices environnementales

Une méthode analytique incluse principalement l'étape d'échantillonnage, celle de la préparation des échantillons et la mesure proprement dite, en plus de l'étape d'exploitation des résultats (voir figure 1-1). Pour sélectionner une méthode analytique, il faut définir le problème auquel répondre. Après avoir défini le problème, il faut établir la méthode d'échantillonnage et les étapes de préparation des échantillons appropriés.



**Figure 1 - 1** : Les étapes d'une analyse quantitative. [15]

Dans le processus analytique, l'échantillonnage et la préparation des échantillons sont des étapes très importantes. L'échantillonnage doit être réalisé en tenant compte de la méthode analytique qui sera utilisée. Un procès analytique ne peut pas rectifier les problèmes

créés pour un échantillonnage incorrect, un bon plan d'échantillonnage doit assurer que les échantillons puissent, en moyenne, représenter la composition de ce qui est en train d'être analysé.

De plus, l'échantillon doit être prélevé et traité de façon à ce que sa composition chimique ne change pas jusqu'au moment de l'analyse. Par contre, la préservation des échantillons est aussi une étape importante du processus analytique. Des processus chimiques et physiques peuvent changer la composition d'un échantillon après l'échantillonnage. Pour cela des mesures doivent être prises de façon à ce que l'élément ou le composant à analyser ne change pas pendant l'échantillonnage, le transport et la conservation. Le processus de conservation doit être soigneusement sélectionné de façon à ne pas interférer avec la méthode d'analyse sélectionnée.

### **1.2.8. Classification des méthodes d'analyses**

Les méthodes analytiques se divisent entre : méthodes classiques et méthodes instrumentales. Les méthodes classiques incluent la séparation des différents composants de l'échantillon. L'analyse quantitative dans les méthodes classiques peut être faite par gravimétrie ou par titration. Par contre dans les méthodes instrumentales on utilise des équipements qui mesurent une propriété physique ou chimique d'une substance ou un facteur qui permet la détermination d'une propriété de cette substance. Ces méthodes se divisent en trois grandes catégories :

#### **1.2.4.1. Méthodes spectroscopiques**

Une des techniques les plus utilisées se base sur la spectroscopie qui comprend l'interaction de l'échantillon avec une certaine forme d'énergie électromagnétique. Les méthodes spectroscopiques se basent sur l'absorption ou l'émission de radiations du spectre électromagnétique par beaucoup de molécules/ions, quand les électrons changent de niveau énergétique ou lors de la vibration des liaisons (IR et résonance). L'interaction de l'énergie de la lumière avec la matière est utile pour déterminer la nature et/ou la concentration des éléments à analyser. Le spectre électromagnétique se situe dans la gamme des rayons- $\gamma$  jusqu'aux ondes de très basse énergie. Beaucoup de régions du spectre sont utilisées pour obtenir des informations sur la composition des échantillons.

##### **1.2.4.1.1. La spectrophotométrie d'absorption moléculaire**

Comparée aux approches traditionnelles, la spectroscopie d'absorption moléculaire y compris, l'UV-Vis et l'infrarouge (IR) est de mieux en mieux acceptée dans le domaine de la

surveillance en ligne de la qualité de l'eau en tant que méthode efficace d'analyse de la qualité de l'eau.

### **a- La spectroscopie UV-Vis**

Cette technique est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'onde du spectre UV-visible (dans le domaine 180- 800 nm). Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. La mesure de l'absorption UV à 254 nm est un indice caractéristique des substances possédant un ou plusieurs doubles liaisons. La même mesure a d'autres longueurs d'onde complète l'examen (par exemple, acides humiques). Cette méthode présente les avantages d'une réponse rapide, de faibles coûts de maintenance et de l'absence de pollution secondaire.[16]

### **b- Infrarouge (IR)**

La spectroscopie d'infra-rouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples. La spectroscopie IR est une méthode d'emploi courant, laissée un peu de côté ces dernières années au profit de la RMN, qui permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires. L'absorption d'une radiation IR aura pour effet de faire vibrer la molécule en modifiant les angles et les longueurs des liaisons. On distingue deux modes de vibrations : vibrations d'élongation (ou allongement) et vibration de déformation. Un spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission (T, l'inverse de l'absorption :  $T = -\ln I/A$ ) en fonction du nombre d'ondes, l'inverse de la longueur d'onde. La mesure du COT (Carbone organique total) fait intervenir une minéralisation du carbone organique par oxydation chimique et UV ou par combustion et une détection du CO<sub>2</sub> par IR. un autre exemple de l'application de cette méthode est l'indice CH<sub>2</sub> qui nous permet de mesurer les pollutions par les hydrocarbures, on fait en général appel à une technique fondée sur l'absorption des liaisons - CH, - CH<sub>2</sub>, - CH<sub>3</sub>, dans le domaine infrarouge compris entre les nombres d'ondes 2 800 et 3 000 cm<sup>-1</sup>.

#### **1.2.4.1.2. La spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)**

Cette méthode d'analyse dite élémentaire permet de doser des éléments chimiques à l'état de traces (en très faible quantité : quelques ppm) contenus dans une solution. Elle est largement utilisée pour l'analyse des métaux traces dans une variété de matrices d'échantillons. (L'eau et les eaux usées, l'air, le sang, l'urine, ...). La spectrométrie

d'absorption est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie des atomes. En effet un atome qui passe de son état (d'énergie) fondamental à un état excité quelconque absorbe un ou plusieurs photons. La fréquence du photon dépend de l'énergie acquise par l'atome par la relation. L'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'élaboration d'une méthode d'absorption atomique quantitative exige plusieurs considérations, notamment le choix d'une méthode d'atomisation, le choix de la longueur d'onde et de la largeur de la fente, la préparation de l'échantillon pour l'analyse, minimiser les interférences spectrales et chimiques et choisir une méthode de normalisation. Cette méthode est peu chère car elle ne demande pas une technique complexe. Cependant elle reste très quantitative et ne permet pas toujours de connaître les éléments contenus dans l'échantillon. De plus elle nécessite un étalonnage à chaque nouvelle manipulation et demande ainsi beaucoup de temps.

### **1.2.4.1.3. Spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP)**

La spectroscopie de plasma à couplage inductif est une technique d'émission atomique particulièrement utile, qui fait appel aux phénomènes d'émission atomique dont la source d'atomes est un plasma d'argon. À haute température, il se forme au sein de l'argon un mélange d'atomes et de particules chargés suivant un équilibre. Le plasma est produit par voie inductive par une génératrice haute fréquence. Sa température varie entre 6 000 et 8 000°C. Les éléments recherchés sont introduits dans le plasma et transformés en vapeur atomique et éventuellement ionique par excitation lors de leur collision avec les éléments constitutifs du plasma. Cette technique a un champ d'application plus large que l'absorption atomique sans flamme mais son pouvoir de détection est plus faible. La haute température du plasma permet de limiter les interférences de matrices et de ce fait l'ICP peut être très largement employée pour la recherche des métaux lourds. Deux systèmes sont généralement utilisés : la spectroscopie atomique d'émission (ICP-AES) et la spectroscopie de masse (ICP-MS).

#### **a- la spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES)**

Dans ce cas les atomes sont excités avec une émission de plasma qui consiste en un plasma incandescent (gaz ionisé) d'argon chauffé inductivement par énergie dans la gamme de la radiofréquence de 4-50 MHz et 2-5 kW. Les échantillons sont soumis à des températures d'environ 7000 °K. Comme l'émission de la lumière augmente exponentiellement par rapport à la température avec cette méthode on obtient des limites de détection plus basses. Un des grands avantages de cette technique est dû au fait que l'on puisse analyser plus de 30 éléments simultanément.

## **b- Spectrométrie de masse à couplage plasma inductif (ICP-MS)**

L'atomisation à plasma couplé avec la spectrométrie de masse est une technique très puissante pour l'analyse des multiéléments. Le plasma couplé inductif (ICP) a des signaux de base plus bas ; l'introduction de l'échantillon est plus précise ; il n'y a pas d'interférences chimiques et les limites de détection sont très bonnes et permettent une analyse plus compréhensible. Ces deux techniques sont capables de produire des données avec la qualité nécessaire pour la majorité des études des métaux dans différents milieux (eaux, tissus, sédiments). Cette technique combine les capacités analytiques de la spectroscopie de masse et les capacités d'efficacité de l'atomisation de l'échantillon par plasma.

### **1.2.4.2. Méthodes de séparation (méthodes chromatographiques)**

La chromatographie est une méthode physico – chimique d'analyse ; elle est très utilisée pour séparer, identifier et quantifier les composantes présentes dans des matrices complexes, liquides solides ou gazeux (souvent des mélanges) qui sont normalement beaucoup trop complexes pour être séparés par d'autres méthodes analytiques.

Les méthodes chromatographiques sont basées sur la séparation d'un ou de plusieurs constituants d'un mélange ; ces constituants appelés analytes sont transporté et séparé à travers une phase dite stationnaire par un fluide (un liquide ou gaz) que l'on appelle phase mobile, et la séparation a lieu par les différentes vitesses de migration dues aux différents rapports entre les deux phases des différentes analytes.

On peut classer les méthodes chromatographiques selon la nature de la phase mobile. En deux catégories :

#### **1.2.4.2.1. La chromatographie en phase gazeuse (GC)**

La chromatographie en phase gazeuse (gaz chromatography) est un type courant de chromatographie utilisé en chimie analytique pour séparer et analyser les composés qui peuvent être vaporisés sans décomposition. Dans cette technique la solution d'échantillon injectée dans l'instrument pénètre dans un flux gazeux qui transporte l'échantillon dans un tube de séparation connue sous le nom de "colonne." (L'hélium ou l'azote est utilisé comme le gaz porteur) Les différents composants sont séparés à l'intérieur de la colonne. Le détecteur mesure la quantité de composants qui sortent de la colonne. Pour mesurer un échantillon dont la concentration est inconnue, un échantillon étalon dont la concentration est connue est injecté dans l'instrument. On compare le temps de rétention maximale de l'échantillon

standard (temps d'apparition du pic) et la surface du pic de l'échantillon d'essai pour calculer la concentration.

### **1.2.4.2.2. La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)**

La chromatographie liquide à haute performance est essentiellement une forme très améliorée de chromatographie liquide sur colonne. Au lieu de laisser couler un solvant dans une colonne sous l'effet de la gravité, on le fait passer sous des pressions élevées pouvant atteindre 400 atmosphères. Ça le rend plus rapide. L'HPLC utilise différents types de phase stationnaire (généralement des chaînes de carbone saturé hydrophobes), une pompe qui déplace la ou les phases mobiles et l'analyte injectée en tête de la colonne, et un détecteur qui fournit un temps de rétention caractéristique pour l'analyte.

Le choix des détecteurs appropriés, associé aux différents types de colonnes et de substrats, a élargi les possibilités des analyses environnementales. Le soin apporté aux protocoles d'échantillonnage et au traitement des échantillons a régulièrement amélioré la sensibilité de ces mesures.

Les micro-extractions (liquide-liquide et / ou liquide-solide) et les extractions en phase solide ont élargi les possibilités de telles études pour permettre au chimiste d'effectuer des analyses rapides dans l'environnement, de surveillance sur le terrain, concentrer de faibles concentrations d'analytes et déterminer la solubilité des substances toxiques. [2]

Dans différents types d'eau, la teneur en composés organiques non polaires, détectables par chromatographie en phase gazeuse, ne dépasse pas 20-30% du carbone organique total, les 70 % à 80 % restants représentent principalement des composés polaires, qui peuvent être analysés par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

Pour analyser les substances organiques polaires la chromatographie en phase liquide, en particulier la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), représente une méthode appropriée en plus de la chromatographie en couche mince. Les difficultés qui empêchaient auparavant une application plus large de l'HPLC dans l'analyse de l'eau résultaient principalement des limites de détection inférieures de la HPLC en comparaison avec la GC - MS, car une partie des substances à déterminer sont souvent présentes à des concentrations bien inférieures aux microgrammes par litre dans l'eau. Cependant, en utilisant des procédures de concentration appropriées, des échantillons d'eau peuvent être préparés et analysés par HPLC. En plus des problèmes liés à la sensibilité et la spécificité de la détection lors de l'utilisation de l' HPLC, certaines difficultés peuvent également surgir des procédures de séparation lorsqu'il est nécessaire de déterminer des composés individuels.

### 1.2.4.3. Méthodes électro-analytiques

Elles sont basées sur l'application d'un signal électrique et/ou l'enregistrement d'une propriété électrique. Les analyses électrochimiques peuvent être classées en trois classes principales :

#### 1.2.4.3.1. Techniques statiques potentiométriques (I=0)

Une méthode d'analyse classique, la potentiométrie, c'est la méthode d'analyse électrochimique la plus utilisée. Dans cette méthode le potentiel d'une cellule électrochimique est mesuré entre deux électrodes, alors que peu, ou pas de courant passe dans l'échantillon (zéro courant). Le développement rapide de nouvelles électrodes sélectives et des composants électroniques plus stables et sensibles au cours de la dernière décennie a considérablement élargi la gamme des applications analytiques des mesures potentiométrique. On peut désigner deux aspects majeurs de l'analyse potentiométrique :

##### a- Titration potentiométrique

Basée sur la loi de Nernst l'analyse potentiométrique directe qui est la technique la plus utilisée.

##### b- Analyse potentiométrique directe

Elle est la plus utilisée, pour comprendre l'analyse potentiométrique directe il faut comprendre la notion du potentiel de Galvani. On peut désigner deux applications principales de l'analyse directe :

- les électrodes de référence : une électrode de référence est une électrode dont la différence de potentiel de Galvani<sup>1</sup> est stable. Pour rester stable, aucune densité de courant notable ne doit traverser une électrode de référence, afin de ne pas détruire les conditions d'équilibre. Les deux électrodes de référence les plus utilisées sont : l'électrode au calomel basée sur le couple redox :  $1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ , et l'électrode Ag / AgCl Argent/ Chlorure d'Argent.
- Les électrodes sélectives d'ions (ISE) : Les électrodes sélectives d'ions sont des électrodes indicatrices capables de mesurer sélectivement l'activité/concentration des espèces ioniques spécifiques, ces électrodes présentent une réponse rapide dans une large gamme de linéarité, elles ne sont pas influencées par la couleur ou la turbidité, très économiques, stables, et non destructives.

### **1.2.4.3.2. Techniques dynamiques à potentiel contrôlé – analyse potentiostatique ( $I \neq 0$ )**

L'analyse potentiostatique est une technique dans laquelle on étudie les transferts de charge à l'interface électrode/solution dans une situation dynamique (courant  $\neq 0$ ), par le tracé des courbes courant – tension. Ici, le potentiel est utilisé pour provoquer une réaction de transfert d'électrons et le courant résultant est mesuré. Le rôle du potentiel dans une analyse potentiostatique est analogue à la longueur d'onde ( $\lambda$ ) dans une analyse optique, ou le potentiel provoque une excitation des électrons qui force l'élément à gagner ou à perdre un électron(s) (réduction ou oxydation respectivement). On peut définir différentes méthodes suivantes selon la nature de l'excitation en :

- a- Méthodes à échelons de potentiel :
  - Méthode du saut potentiostatique
  - Polarographie impulsionnelle normale et différentielle
- b- Méthode balayage de potentiel :
  - Voltamétrie à balayage de potentiel.
  - Voltamétrie cyclique (CV)
  - Différentes méthodes voltampérométriques
- c- Spectroscopie d'impédance

Les avantages des techniques à potentiel contrôlé incluent une sensibilité élevée, miniaturisation poussée, une sélectivité vis-à-vis des espèces électro-actives ; une instrumentation à faible coût et une large gamme d'électrodes permettent d'effectuer les analyses dans des environnements inhabituels et in situ, ce qui est difficile pour la spectroscopie.

### **1.2.4.3.3. Méthodes à courant imposé (chronopotentiométrie)**

Dans la catégorie des méthodes à courant imposé, l'intensité du courant est imposée au moyen d'un ampèrostat ou galvanostat et le potentiel de l'électrode est mesuré en fonction du temps. On qualifie, donc, ces méthodes par le terme de chronopotentiométrie.

#### **a- Méthode du saut galvano-statique**

Le potentiel d'électrode étant à l'équilibre, on fait passer à  $t_1$  entre l'électrode de travail et la contre électrode un courant de densité constante. L'imposition d'un courant cathodique provoque la réduction de l'espèce oxydant, à vitesse constante, et la modification du potentiel d'électrode. Pour une réaction réversible, ce potentiel obéit, à tout instant, à la loi de Nernst. Au bout d'un certain temps, la concentration de l'oxydant à la surface de

l'électrode tend à s'annuler et le potentiel change brusquement. La courbe du potentiel en fonction du temps est analogue à celui d'un titrage potentiométrique. Dans le cas de la chronopotentiométrie tout se passe comme si le réactif utilisé pour doser l'oxydant était la charge  $I \times t$ .

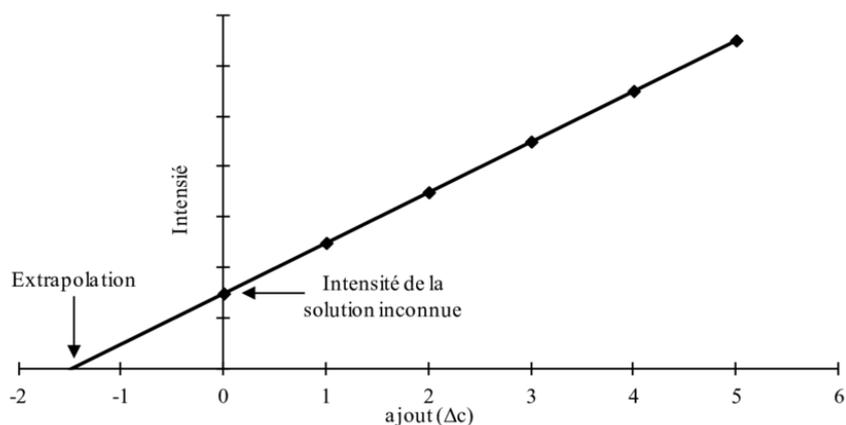
### **1.2.5. Normalisation des instruments analytiques**

La plupart des méthodes d'analyse instrumentales sont relatives. Les instruments enregistrent un signal en raison de certaines propriétés physiques de la solution. Les spectrophotomètres, par exemple, mesurent la fraction du rayonnement électromagnétique provenant d'une source lumineuse absorbée par l'échantillon (Loi Beer-Lambert). Cette fraction doit être liée à la concentration de l'analyte par comparaison à la fraction absorbée par une concentration connue de l'analyte. Autrement dit, l'instrumentation doit être normalisée ou étalonnée.

La réponse de l'instrument peut être linéaire ou non linéaire par rapport à la concentration de l'analyte. L'étalonnage est réalisé en préparant une série de solutions étalons de l'analyte à des concentrations connues et en mesurant la réponse de l'instrument à chacune de ces solutions (habituellement après les avoir traitées de la même manière que les échantillons) préparer une courbe d'étalonnage analytique de la réponse par rapport à la concentration. La concentration inconnue peut alors être déterminée à partir de la réponse, à l'aide de la courbe d'étalonnage. Avec les instruments modernes commandés par ordinateur, cela se fait électroniquement ou numériquement, et la lecture directe de la concentration est obtenue.

#### **1.2.5.1. Méthode des additions standards ou ajout dosée**

Certaines techniques d'analyse ne se prêtent pas à la détermination de concentration en analyte à l'aide d'une courbe de calibration (ex : les techniques électrochimiques). En raison que ces techniques sont trop sensibles aux conditions de mesure. Il faut donc avoir recours à des ajouts dosés ou l'étalonnage des additions standard. Dans cette méthode une partie de l'échantillon est enrichie d'une quantité connue d'étalon, et l'augmentation du signal est due à l'étalon. De cette façon, l'étalon est soumis au même environnement que l'analyte, ce qui nous permet de surmonter les effets de matrice de l'échantillon, qui peut affecter la réponse de l'instrument à l'analyte.



**Figure 1 - 2 :** Exemple d'une courbe de dosage obtenue par la méthode des ajouts dosés.

La figure 1-2 montre un exemple de courbes de dosage obtenues par la méthode des ajouts dosés. Une droite est tracée passant par les valeurs de pente de pics en fonction de la concentration en étalon d'analyte ajouté, en prenant 0 comme valeur arbitraire initiale pour la concentration de l'analyte dans l'échantillon. L'intersection de la droite obtenue avec l'axe des abscisses détermine l'origine de cet axe et par conséquent la concentration de l'élément dans l'échantillon.

### 1.2.5.2. Etalonnage interne

Une réponse instrumentale est souvent sujette à des variations d'une mesure à l'autre en raison de l'évolution des conditions de l'instrument, ce qui entraîne une imprécision. Par exemple, en chromatographie en phase gazeuse, le volume de l'échantillon injecté ou de l'étalon provenant d'une seringue au microlitre peut varier. Dans la spectrométrie d'absorption atomique, il peut y avoir des fluctuations des débits de gaz et des taux d'aspiration pour l'introduction des échantillons. Pour compenser ces types de fluctuations, on peut utiliser l'étalonnage interne de l'étalon. Ici, une concentration fixe d'une analyte différente, généralement similaire chimiquement à l'analyte de l'échantillon, est ajoutée à toutes les solutions à mesurer. Les signaux pour les deux substances sont enregistrés, et le rapport de l'échantillon aux signaux de l'étalon interne est représenté par rapport à la concentration de l'analyte de l'échantillon. Ainsi, si le volume de l'échantillon injecté est inférieur de 10 % à ce qui est supposé, chaque signal est réduit de 10 %, et le rapport à une concentration d'analyte d'échantillon donnée reste constant.[17]

### 1.2.6. Critères de validation d'une méthode d'analyse

La validation d'une méthode d'analyse est une étape indispensable permettant de garantir l'obtention d'un résultat aussi proche que possible de la valeur vraie de référence d'un échantillon.

Le but principal d'une méthode d'analyse est de doser et de déterminer le plus précisément et justement possible chacun des quantités et des fois de la nature des éléments ou composé inconnus que l'analyste aura à évaluer. Rappelons que la validation d'une méthode d'analyse est une étape indispensable permettant de garantir l'obtention d'un résultat aussi proche que possible de la valeur vraie de référence d'un échantillon. Ci-dessous quelques définitions des termes fréquemment rencontrés en validation :

### 1.2.6.1. Limite de détection et de quantification

Les limites de détection et de quantification sont liées au bruit de fond du système de mesures. Si la valeur de la mesure est inférieure au bruit de fond, ou très faiblement supérieur, il est difficile de conclure à la présence de l'analyte recherchée. Pour être capable de quantifier cet analyte, il faut que la valeur de la mesure soit encore plus importante, bien plus grande que le bruit de fond. Pour déterminer la limite de détection et la limite de quantification, plusieurs méthodes peuvent être utilisées, les plus fréquentes sont la détermination à l'aide d'un blanc et détermination à partir d'une régression, qu'on va discuter ci-dessous [18].

#### a- limite de détection (LD)

Limite de détection, correspond à la plus petite concentration de la substance pouvant être détectée, mais non quantifiée, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode. Autrement dit, il s'agit de la limite en-dessous de laquelle l'analyte est considérée comme « non détecté » [18].

$$LD = \frac{3 \times S}{b} \quad \text{Équation 1-1}$$

#### b- Limite de quantification (LQ)

Limite de quantification, correspond à la plus petite concentration de la substance pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode. La limite de quantification est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la limite détection de la méthode (LD) [18].

$$LQ = \frac{10 \times S}{b} \quad \text{Équation 1-2}$$

Avec  $LQ$  : La limite de quantification ;

$S$  : L'écart-type d'interception de la courbe d'étalonnage linéaire pour au moins trois courbes indépendantes ;

$b$  : la pente de la courbe d'étalonnage.

### 1.2.6.2. La fidélité (précision)

La fidélité exprime l'étroitesse de l'accord (degré de dispersion, coefficient de variation) entre une série de mesures provenant de multiples prises d'un échantillon homogène dans les conditions prescrites. Elle est généralement exprimée par le coefficient de variation (CV en %) obtenu selon l'équation [19]:

$$CV(\%) = \frac{S}{m} \times 100 \quad \text{Équation 1- 3}$$

Avec CV : le coefficient de variation ;

S : l'Ecart type de la mesure ;

m : la moyenne des réponses observées ;

La fidélité traduit uniquement la distribution des erreurs aléatoires et n'a aucune relation avec la valeur vraie ou spécifiée. Les mesures quantitatives de la fidélité dépendent de façon critique des conditions stipulées. Peuvent ainsi être distinguées les conditions de :

#### a- Répétabilité

Conditions où les résultats d'essai indépendants sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essai identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.

#### b- Reproductibilité

Ce sont les conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur les échantillons d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents. Il s'agit d'une étude inter-laboratoires.

### 1.2.6.3. La sensibilité

La sensibilité d'une procédure d'analyse peut être définie comme étant le rapport de la variation de la réponse de la méthode d'analyse à la variation de la quantité d'analyte.

Une procédure est dite sensible si une faible variation de la concentration ou de la quantité d'analyte entraîne une variation significative de la réponse.

### 1.2.6.4. La linéarité

L'intervalle de linéarité représente le domaine de concentration exploré lors de la validation des méthodes. Celui-ci doit prendre en considération tous les résultats futurs possibles. En effet, si lors de l'utilisation en routine de la méthode, les quantités inconnues que le laboratoire aura à doser se trouve en dehors de l'intervalle de dosage, les résultats fournis ne pourront être considérés comme fiables. La linéarité d'une procédure analytique est sa capacité à l'intérieur d'un certain intervalle de dosage, d'obtenir des résultats directement proportionnels à la concentration en analyte dans l'échantillon.

### 1.2.6.5. Le taux de recouvrement

Le taux de recouvrement ou pourcentage de récupération permet d'identifier, pour un échantillon donné ou un type de matrice donné et à un niveau de concentration donné, la présence d'interférences potentielles lors du processus d'analyse. Le taux de récupération correspond à la différence en pourcentage entre la concentration mesurée d'un échantillon fortifié et la concentration mesurée du même échantillon non fortifié divisée par la concentration de la substance ajoutée. Ce rapport tient compte de la transformation chimique qui s'est produite, s'il y a lieu. Ce taux est donc exprimé comme suit [19]:

$$\text{Taux de recouvrement}(\%) = \frac{C_f - C}{C_a} \times 100 \quad \text{Équation 1- 4}$$

Avec  $C_f$  : Concentration mesurée de l'échantillon fortifié ;

$C$  : Concentration mesurée de l'échantillon non fortifié ;

$C_a$  : Concentration de la substance ajoutée.

### 1.2.6.6. L'exactitude

Le calcul de l'exactitude, également appelée justesse, exprime l'étroitesse de l'accord entre la valeur acceptée comme conventionnellement vraie (dit standard), et une valeur déterminée (moyenne) obtenue en appliquant un certain nombre de fois la procédure d'analyse. La justesse doit être vérifiée avec un échantillon ayant la matrice la plus rapprochée de celle des échantillons qui seront déterminés pour vérifier efficacement toutes les possibilités d'interférence, dont les effets de matrice. La valeur de l'exactitude sera déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\text{Exactitude}(\%) = 100 - |\text{Erreur relative}(\%)|$$

$$\text{Erreur relative}(\%) = \frac{V_0 - V_S}{V_S} \times 100 \quad \text{Équation 1- 5}$$

Avec  $V_S$  la valeur certifiée et  $V_0$  la moyenne des valeurs observées.

## 1.3. L'électrochimie analytique

La chimie électroanalytique est une branche de l'analyse chimique dans laquelle des techniques électroanalytiques sont utilisées pour obtenir des informations sur les espèces chimiques en ce qui concerne leurs propriétés et leurs quantités [20]. Selon Izaak Maurits Kolthoff, la chimie électroanalytique est l'application de l'électrochimie à la chimie analytique. Il convient de considérer la chimie électroanalytique comme un domaine d'analyse chimique dans laquelle l'électrode est impliquée en tant qu'une sonde pour déterminer directement ou indirectement diverses espèces chimiques.[21]

### 1.3.1. Aspects fondamentaux de l'électrochimie analytique

Les progrès réalisés au cours des quatre dernières décennies, y compris le développement des ultra-microélectrodes, le couplage de composés biologiques et de transducteurs électrochimiques est le développement des techniques voltampérométriques pour l'analyse des ultra-traces (telles que la voltamétrie par impulsions, voltamétrie par ondes carrées, voltamétrie de décapage, etc.), a conduit à une augmentation substantielle de la popularité de l'électroanalyse et à son expansion dans de nouvelles phases et environnements.

#### 1.3.1.1. Définition de l'électrochimie

L'électrochimie est la science qui étudie la relation entre l'électricité, en tant que phénomène mesurable et quantitatif, et un changement chimique identifiable, l'électricité était considérée comme le résultat d'un changement chimique particulier ou inversement. Ces réactions impliquent des charges électriques se déplaçant entre les électrodes et un électrolyte (ou une espèce ionique dans une solution). Ainsi, l'électrochimie traite de l'interaction entre l'énergie électrique et le changement chimique.

Une telle utilisation de mesures électriques à des fins d'analyse a trouvé une vaste gamme d'application, notamment l'analyse environnementale, biomédical et le contrôle de la qualité industrielle. Contrairement à d'autres techniques analytiques, l'analyse électrochimique est un processus hétérogène qui implique deux phases de nature différente : l'électrode et la solution.[22]

#### 1.3.1.2. Rappel théorique

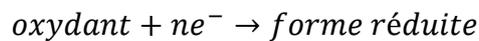
Toutes les réactions électrochimiques se produisent à l'interface électrode/solution. Le paramètre principal qui différencie les techniques électrochimiques c'est le type du signal électrique utilisé pour la quantification de l'électrolyte ciblé.

**a- Définition d'un processus électrochimique**

Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers l'interface formé par la mise en contact d'une électrode avec un électrolyte, c'est-à-dire un conducteur électronique et un conducteur ionique. On désigne en conséquence ce type d'interface par l'appellation d'interface électrochimique.

**b- Réaction redox et potentiel électrochimique**

L'électrolyte support étant un milieu libre, dans lequel il n'existe pas d'électrons, le transfert d'électrons de l'électrode à l'électrolyte nécessite qu'une substance située à proximité de l'interface capte les électrons cédés par l'électrode et les fixe, ce qui correspond à la réduction de la substance acceptrice d'électrons (oxydant)



Pour qu'un transfert d'électron ait lieu en sens contraire, de l'électrolyte à l'électrode, les électrons doivent à l'inverse être fournis, cédés à l'électrode, par une substance agissant comme donneur d'électrons (réducteur), situé également près de l'interface. Ce qui correspond à une oxydation



Les substances oxydantes ou réductrices qui réagissent de cette manière sont dite *électro actives*. Dans le cas le plus simple, l'addition (réduction) ou la soustraction (oxydation) d'électron(s) se traduit par un système électrochimique de simple transfert de charge, sans modification de sa composition atomique. Ou Ox/R désigne le couple oxydant/réducteur (ou couple redox), accepteur/donneur d'électrons, intervenant à l'électrode.



**c- La cellule électrochimique**

La cellule électrochimique qui représente l'unité de base d'un processus électrochimique nécessite la présence d'au moins deux électrodes et une solution électrolyte. Une des électrodes répond à l'analyte cible et est ainsi appelée électrode indicatrice ou électrode de travail, la deuxième c'est l'électrode de référence, elle est d'un potentiel constant et indépendante des propriétés de la solution. Mais dans la réalité expérimentale on utilise une troisième électrode, appelée auxiliaire, dont le rôle sera explicité plus loin.

**d- Le voltampérométrie**

La courbe du courant en fonction du potentiel est appelée le voltampérométrie, la forme exacte de la réponse voltampérométrique est contrôlée par les processus de la réaction à

l'électrode. Est-Elle représente la somme des courant faradiques de l'électrolyte et de la solution électrolytique en plus de tous les courants non faradiques.

### 1.3.2. Les processus aux électrodes : processus faradique

L'objectif des expériences électroanalytiques à potentiel contrôlé (potentiostatique) est d'obtenir une réponse de courant liée à la concentration des espèces cibles. Cet objectif est atteint en surveillant le transfert de l'électron au cours du processus d'oxydo-réduction.

Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers l'interface formé par la mise en contact d'une électrode avec un électrolyte, c'est-à-dire un conducteur électronique et un conducteur ionique. On désigne en conséquence ce type d'interface par l'appellation *d'interface électrochimique*.

### 1.3.3. Thermodynamique électrochimique

Le système électrochimique constitué par un système redox dont tous les constituants sont présents à l'interface entre une électrode et un électrolyte, considéré isolément, peut donner lieu à l'établissement d'un équilibre ( $\rightleftharpoons$ ). La présence de tous les constituants du système rend possible, dans les deux sens, le transfert de charge à l'interface électrochimique. L'état d'équilibre correspond à la compensation exacte du transfert dans un sens par le transfert dans le sens inverse, de sorte que le transfert de charge net est nul (pas d'évolution chimique du système).

À l'équilibre le potentiel de l'électrode peut être utilisé pour établir les concentrations des espèces électro-actives à la surface de l'électrode selon l'équation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{2.3 \times RT}{nF} \log \frac{C_0(0,t)}{C_R(0,t)} \quad \text{Équation 1-6}$$

Ou  $E^0$  c'est le potentiel standard du couple redox, R c'est la constant du gaz (8.314 J  $K^{-1}mol^{-1}$ ), T la température en Kelvin, n le nombre des électrons transférés dans la réaction, F la constante de faraday (96485 coulombs/mol). Pour un potentiel E inférieur à  $E^0$  la forme oxydée de l'espèce a tendance à être réduite, et la réaction de réduction est favorable.

Le courant résultant du changement dans l'état d'oxydation de l'espèce électro active est nommé le courant faradique, il obéit à la loi de Faraday<sup>2</sup>. Le courant faradique est une mesure directe de la vitesse de la réaction d'oxydoréduction [23].

---

<sup>2</sup> La réaction de 1 mole de substance entraîne un changement de n x 96485 coulombs

### 1.3.3.1. Réaction contrôlée par le transfert de la matière

Le processus de réaction des électrodes peut être assez compliqué et se déroule dans un espace comportant plusieurs étapes. La vitesse de telles réactions est déterminée par l'étape la plus lente de la séquence.

Les réactions simples impliquent uniquement : le transport de masse de l'espèce électroactive vers la surface de l'électrode, le transfert de l'électron (s) à travers l'interface et le transport du produit vers la solution. Les réactions les plus compliquées incluent des processus de surface et des processus chimique qui précèdent ou suivent le transfert d'électrons.

La vitesse de la réaction est ainsi limitée soit par le transfert de matières (les réactifs), ou par la vitesse de transfert de l'électron (s). Le processus le plus lent sera l'étape déterminante de la vitesse de la réaction.

#### 1.3.3.1.1. Modes de transfert de la matière

Le transfert de matières joue un rôle très important en dynamique électrochimique, Un transfert de matières ou de masse, c'est-à-dire le mouvement de matière d'un point à l'autre de la solution résulte de la différence de potentiel électrique (migration) ou chimique entre ces deux points (diffusion), ou du mouvement d'un élément dans le volume de la solution (convection) ; nous décrivons trois modes de transfère de matière. Ces trois modes de transfert, migration, diffusion et convection sont décrits plus en détail dans ce qui suit :

##### **a- La migration**

Correspond au déplacement des espèces chargées, électroactives ou non sous l'influence *d'un gradient de potentiel électrique* (champ électrique). Elle participe ainsi au transport du courant. Les anions se dirigent vers l'anode la cathode et les cations vers la cathode. Certains scientifiques pourraient considérer les séparations électrocinétiques (c'est-à-dire l'électrophorèse) comme méthodes électroanalytique. La plupart des électrochimistes ne feraient cependant pas la même association que des efforts sont souvent déployés pour éliminer intentionnellement les effets migratoires dans les cellules électrochimiques. La migration est atténuée en ajoutant une quantité importante d'électrolyte en excès par rapport à l'analyte d'intérêt, c'est l'électrolyte support ; l'excès d'électrolyte protège l'analyte des charges électriques générées par l'électrode.

##### **b- La convection**

C'est le mouvement hydrodynamique des molécules, elle correspond au mouvement des espèces dû à une *agitation mécanique* ou à l'existence d'un gradient de *température* ou de *viscosité*. Le mouvement mécanique augmente l'apport à l'électrode

classique et rend ainsi le régime stationnaire. Quand la convection est bien contrôlée et la migration est minimisée avec une concentration élevée en électrolytes, le transfert de masse par diffusion devient prédominant et peut même être constant. Comme dans le cas de l'électrochimie à électrode tournante, l'écoulement de l'analyte au-delà de l'interface de l'électrode est bien défini et constant pour une vitesse de rotation donnée. La convection n'est plus nécessaire à une microélectrode car l'apport de matière est déjà très important par diffusion pure.

### c- La diffusion

C'est le mouvement des espèces électro-actives provoqué par *un gradient de potentiel chimique (concentration)* créé à la suite de la réaction d'oxydo-réduction des espèces à la surface de l'électrode.

Le transfert de masse à une électrode est décrit par l'équation de *Nernst-Planck* qui s'écrit, pour un transfert de masse unidimensionnel de long d'un axe x[24] :

$$J_i(x) = - [D_i \partial C_i(x)/\partial x] - [(Z_i F/RT) D_i C_i (\partial \Phi(x)/\partial x)] + [i v(x)] \quad \text{Équation 1- 7}$$

Ou :  $J_i(x)$  : flux de l'espèce i [ $\text{mol/s.cm}^2$ ] à la distance x de la surface ;

$D_i$  : coefficient de diffusion  $\text{cm}^2/\text{s}$  ;

$\partial C_i(x)/\partial x$  : gradient de concentration à la distance x ;

$\partial \Phi(x)/\partial x$  : gradient de potentiel ;

$v(x)$  : vitesse dans laquelle l'élément i déplace le long de l'axe x ;

$Z_i$  et  $C_i$  sont respectivement la charge et la concentration de l'espèce i ;

Les trois termes du membre de droite représentent les contributions respectivement de la diffusion, de la migration et de la convection, au flux de matière.

Si on utilise une solution agitée contenant un excès d'électrolyte support, les intensités de migration et de convection sont toutes deux proches de zéro, et le seul mécanisme de transport de matière à la surface de l'électrode est la diffusion.

Quel que soit le système, la diffusion obéit aux lois de Fick qui lient le flux au gradient de concentration et la variation du profil de la concentration au cours du temps. La première équation de Fick permet d'effectuer le bilan de matière sur un plan parallèle à la surface de l'électrode situé à une distance x de celle-ci :

$$J = -D \cdot \text{grad}(C) = -D \cdot dC(x)/dx \quad \text{Équation 1- 8}$$

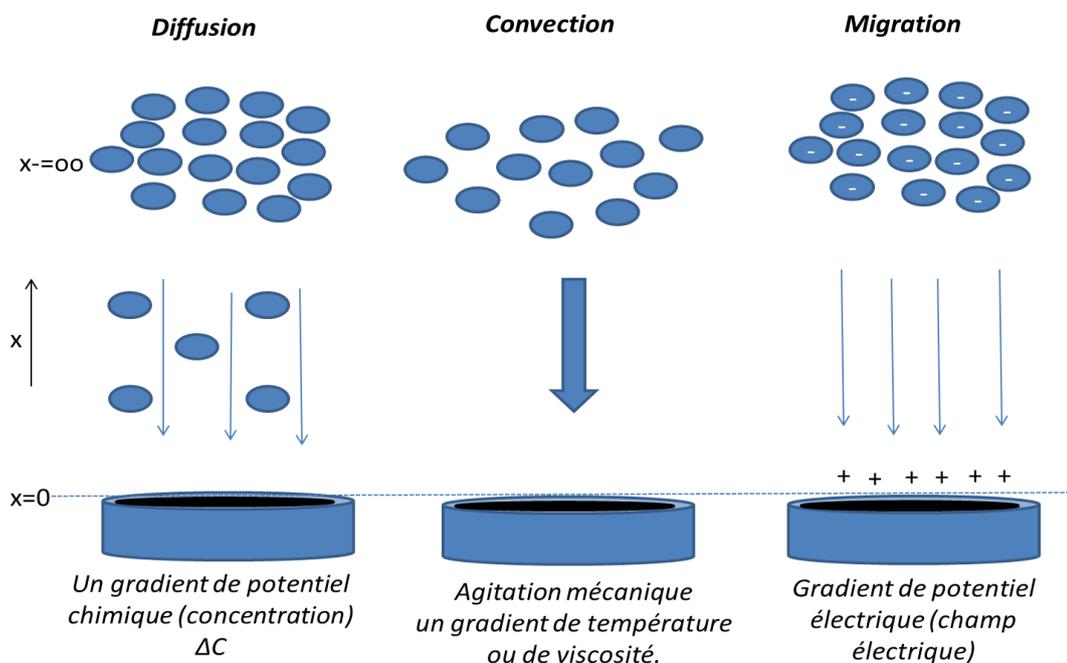
Ou J est le flux de matière en  $\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$

La vitesse de diffusion d'un ion en direction de la surface d'une électrode est donnée par la deuxième loi de Fick, qui s'écrit

$$dC/dt = D \cdot d^2C(x)/dx^2$$

Équation 1- 9

Où D : coefficient de diffusion de l'ion, C : la concentration de l'ion, t : le temps, x : la distance à partir de la surface de l'électrode. La résolution de cette équation va donner les variations des profils de concentration à l'interface, en fonction de la distance x et du temps t.



**Figure 1 - 3:** Différents modes de transferts de la masse d'une substance électroactive vers la surface de l'électrode de travail.

### 1.3.3.2. Réactions contrôlés par la vitesse de transfert de l'électron(s)

C'est le domaine de la cinétique électrochimique. Dans ce type de réactions, où le transport de masse est suffisamment rapide (réversible ou quasi -réversible), la vitesse de la réaction est contrôlée par le taux de transfert d'électrons.

En considérant la réaction de réduction suivante :



L'étape de transfert d'électrons implique le transfert de l'électron entre la bande de conduction de l'électrode de travail et l'orbite moléculaire de Ox ou de Red (par exemple, pour une réduction, de la bande de conduction vers une orbitale inoccupée à Ox). Cette transformation de l'espèce électroactive peut être décrite en utilisant trois termes principaux :

**a- Le potentiel standard formel ( $E_f^0$ ) :** en [V] versus l'électrode de référence.

On utilise le potentiel standard formel (ou réversible)  $E_f^0$  à la place du potentiel standard  $E^0$  parce que la plupart des expériences électrochimiques sont conduites hors des conditions de l'unité d'activité, de température et de pression standard.

**b- La constante de vitesse hétérogène standard ( $K^0$ ) : en [cm/s]**

Mesurer à  $E_f^0$ , la valeur de  $K^0$  reflète la réaction entre un réactif particulier et le matériau d'électrode utilisé, on évaluant à quelle distance la valeur du potentiel du pic  $E_p$  ou du potentiel de la demi-vague  $E_p^{1/2}$  sont éloignée de la valeur du potentiel standard du réactif. Pour une réaction rapide ( eg :  $K^0 = 1.0$  cm/s)  $E_p^{1/2} \approx E_f^0$ .

**c- Le coefficient de transfert de charge ( $\alpha$ )**

C'est un paramètre dimensionnel, Sa valeur est comprise entre 0,5 et l'unité, il reflète la symétrie de la courbe d'énergie libre (en ce qui concerne les réactifs et les produits). La valeur de  $\alpha$  affecte principalement la forme et non pas la position de la repense électrochimique.

La relation entre ces trois paramètres et le courant est donnée par l'équation de Butler-Vollmer qui décrit la relation potentiel-courant pour une réaction contrôlée par la vitesse de transfert d'électrons.

$$i = nFAK^0 \left\{ C_0(\mathbf{0}, t) \exp \left[ -\frac{\alpha nF(E-E_f^0)}{RT} \right] - C_R(\mathbf{0}, t) \exp \left[ \frac{(1-\alpha)nF(E-E_f^0)}{RT} \right] \right\} \quad \text{Équation 1- 10}$$

Lorsque  $E = E_f^0$ , aucun courant ne traverse la cellule, cette situation est cependant dynamique, avec un mouvement continu des porteurs de charge dans les deux sens à des composants de courant anodique et cathodique opposés. L'amplitude absolue de ces composantes à  $E_{eq}$  est le courant d'échange ( $i_0$ ) qui est directement proportionnel à la constante de vitesse standard.

$$i_0 = i_c = i_a = nFAK^0 C \quad \text{Équation 1- 11}$$

L'équation du courant peut être écrite dans les termes du courant échangé :

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ -\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\} \quad \text{Équation 1- 12}$$

Ou  $\eta = E - E_0$ , représente la surtension, qui est le potentiel supplémentaire au-delà du potentiel d'équilibre, conduisant à un courant net, il est toujours défini par rapport à une réaction spécifique, pour laquelle le potentiel d'équilibre est connu. Cette équation peut être utilisée pour extraire des informations sur  $i_0$  et  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge, que sont des paramètres cinétiques importants.

**1.3.4. Etude des réactions à l'électrode par voltamétrie cyclique (CV)**

La voltamétrie cyclique est sans aucun doute la plus universelle des méthodes électrochimiques. Cette technique est omniprésente pour l'étude des processus

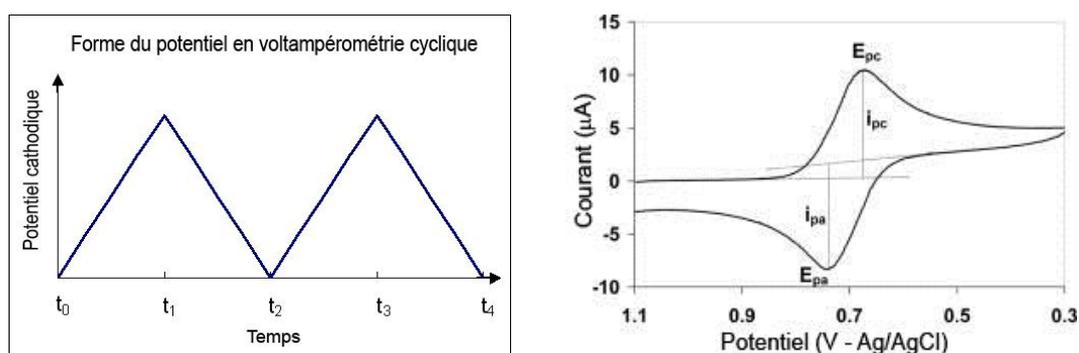
électrochimiques se déroulant à la surface de l'électrode de travail et aussi, souvent, pour celle des phénomènes chimiques qui les accompagnent : cependant, elle n'est que très rarement utilisée en analyse. Elle est familière à tous les électrochimistes en tant que point de départ initial de leurs investigations. [25]

### 1.3.4.1. Principe de la voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une méthode voltamétrique transitoire où les espèces participant à la réaction se déplacent que sous l'action de la diffusion pure. Elle consiste à appliquer une forme d'onde de potentielle triangulaire à une électrode de travail dans le cadre d'un système classique à trois électrodes, et l'intensité résultante est ainsi enregistrée. Le balayage de potentiel s'effectue à partir d'une tension dite de base  $E_1$  ou aucun transfert de charge ne s'effectue, jusqu'à une tension final  $E_2$  ou une oxydation (ou une réduction) s'effectue ou s'est déjà produite. Après la traversée de la région de potentiel où l'analyte est électroactive, le sens du balayage est inversé. Ce balayage s'effectue à une vitesse (mV/s) à une vitesse  $v$ .

$v$  s'appelle la vitesse de balayage de potentiel, qui peut varier de quelque millivolt par seconde à quelques millions de millivolt par seconde suivant l'application et la taille de l'électrode. Elle doit avoir la même valeur lors du scan direct et inverse.

Le courant ( $I$ ) est ensuite mesuré en fonction du potentiel appliqué ( $E$ ). Le voltammogramme résultant est caractérisé par l'intensité du pic de courant ( $I_p$ ) et les différences de potentiel de pic ( $\Delta E_p$ ), voir Figure 1-2



**Figure 1 - 4:** Variation de potentiel typique et la forme de la courbe I-E dans la voltamétrie cyclique.

Au cours du balayage direct de potentiel, l'espèce ciblée se trouve oxydée ou réduite suivant que l'on ait initialement d'aller vers des potentiels de plus en plus positifs ou négatifs. Au retour il y a réduction ou oxydation de l'espèce oxydée ou réduite précédemment. Toutes les réactions chimiques ou électrochimiques qui peuvent résulter ou accompagner le transfert

de charge se déroulent au niveau de la couche de diffusion. Chaque réaction de transfert de charge donne lieu à un pic d'intensité d'oxydation ou de réduction.

### 1.3.4.2. Etude de la réversibilité d'un processus électrochimique par voltamétrie cyclique

Le concept de la réversibilité est utilisé de plusieurs manières. On peut parler de réversibilité chimique lorsque la même réaction (par exemple, une réaction cellulaire) peut avoir lieu dans les deux sens. La réversibilité thermodynamique signifie qu'un retournement provoque le processus pour inverser sa direction. La réaction passe par une série d'états d'équilibre ; cependant, un tel chemin nécessiterait une durée infinie.

#### a- Système réversible (rapide)

La réversibilité électrochimique est un concept pratique. En bref, cela signifie que l'équation de Nernst peut également être appliquée lorsque  $|E| \geq E_{eq}$ . Par conséquent, un tel processus est appelé réaction réversible ou Nernstienne (système réversible ou un comportement Nernstien). C'est le cas lorsque l'énergie d'activation est faible, c'est-à-dire que l'équation de Nernst exprime la relation entre les concentrations en surface et le potentiel d'électrode, quel que soit le flux de courant. L'équilibre de surface est une conséquence de la cinétique de transfert de charge très rapide.

Le courant du pic pour un couple réversible est donné par l'équation de *Randels-Sevick* :

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad \text{Équation 1-13}$$

Avec  $n$  le nombre d'électrons échangés ;

$A$  la surface de l'électrode de travail ( $\text{cm}^2$ ) ;

$C$  la concentration de l'analyte en  $\text{mol/cm}^3$  ;

$D$  le coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ;

$\nu$  c'est la vitesse de balayage de potentiel ( $\text{V/s}$ ).

Pour une réaction réversible la séparation entre le courant maximal (situé à  $E_p^{1/2} + 28.5/n$  mV) et le courant minimum (situé à  $E_p^{1/2} - 28.5/n$  mV) est donc  $59/n$  mV. La position des pics ne dépend pas de la vitesse de balayage  $\nu^3$ . Le courant de pic est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage [26].

---

<sup>3</sup> Si la vitesse de transfert de charge n'est pas assez rapide que la vitesse de transfert de la matière, on observe un accroissement de la séparation des pic lorsque on augmente la vitesse de balayage de potentiel.

**b- Système irréversible (lent)**

L'équation de *Nernst* ne contient aucun paramètre cinétique. Pour un système irréversible le transfert de charge est hétérogène et lent. Les paramètres cinétiques peuvent être déterminés selon les équations suivantes [26] :

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left[ 0.78 - \ln \frac{K^0}{D^2} + \ln \left( \frac{\alpha n F v}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{Équation 1- 14}$$

Le courant du pic est donné par l'équation suivante :

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_\alpha)^{1/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad \text{Équation 1- 15}$$

La cinétique est dite irréversible en électrochimie lorsque l'étape de transfert de charge est très lente ( $K^0$  et  $i_0$  sont très petits). Dans ce cas, les réactions anodiques et cathodiques ne sont jamais simultanément significatives. Pour observer tout courant, la réaction de transfert de charge doit être fortement activée soit dans le sens cathodique ou dans le sens anodique par application d'un *sur-potentiel* (*une surtension*  $\eta$ ).

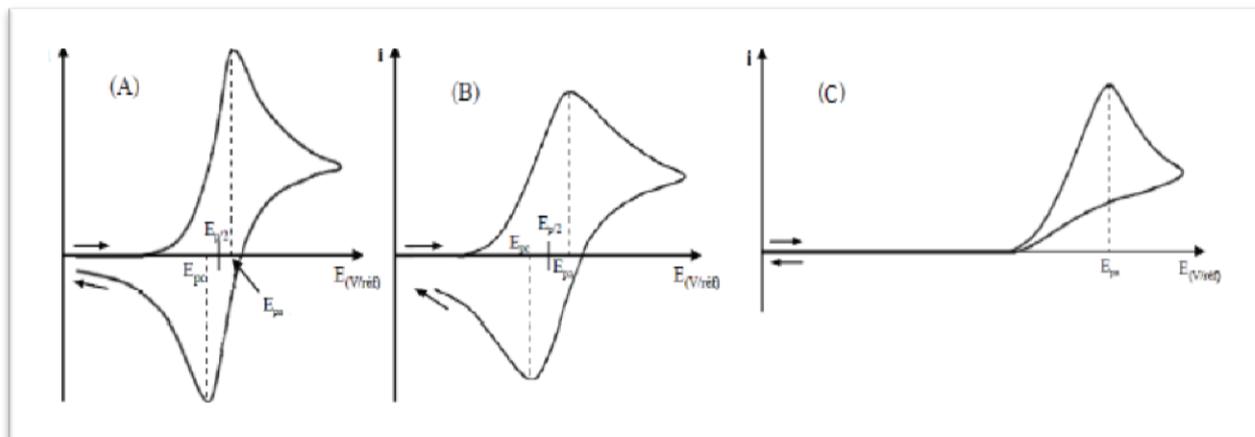
**c- Système quasi-réversible**

Lorsque le processus d'électrode n'est ni très facile ni très lent, on parle de comportement *quasi-réversible*, les réactifs sont transportés en continu à la surface de l'électrode par transport de masse (diffusion) et par transfert de charge. Bien entendu, le courant ne peut jamais être supérieur à la vitesse de l'étape la plus ralentie (transfert d'électrons ou transport de masse). Les voltampérogrammes du système quasi-réversible sont plus étirés et présentent une plus grande séparation du potentiel de pic par rapport à celle d'un système réversible.

Les voltamogrammes cycliques caractéristiques des trois systèmes électrochimiques sont présentés dans la figure I -5<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup> Effet de la chute ohmique : Une chute ohmique mal compensée est l'un des défauts majeurs de la voltamétrie cyclique. Elle apparaît comme la signature d'un système quasi-réversible.



**Figure 1 - 5:** Voltammogramme cyclique de système : réversible (A), quasi-réversible (B) et irréversible (C).

### 1.3.4.3. Effet de la vitesse de balayage sur l'allure du voltammogramme cyclique ( $\nu$ )

Dans la voltamétrie cyclique, le voltammogramme a pour caractéristique principale de dépendre de la vitesse de balayage de potentiel ( $\nu$  en  $V s^{-1}$ ). À titre pour un système réversible l'augmentation dans la vitesse de balayage de potentiel entraine une augmentation dans le courant, ce qui peut être expliqué par le fait qu'en augmentant la vitesse de balayage de potentiel, un peu moins du temps est disponible pour la substance (Ox ou Red) pour se diffuser. Par conséquent, la vitesse du changement de la concentration de l'espèce redox à la surface de l'électrode augmente, ce qui donne un flux de diffusion plus important de l'analyte vers la surface de l'électrode ce qui donne un courant plus important. (page : 62)[27].

Par ailleurs, l'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage de potentiel, plus spécifiquement l'étude des allures de la variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et la variation du potentiel du pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage peut nous informer sur la nature de l'étape limitant du courant mesuré.

### 1.3.4.4. Application de la voltamétrie cyclique

La figure 1-2 présente les quatre paramètres les plus importants obtenus à partir d'un voltammogramme cyclique, la hauteur des pics d'oxydation et de réduction ( $I_{pa}$  et  $I_{pc}$ ) et les potentiels des pics anodiques et cathodiques ( $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ ). La voltamétrie cyclique peut également être utile à des fins quantitatives, cette application est basé sur la mesure des courants des pics, selon l'équation 1-13

Mais cette technique n'est pas appliquée pour des buts analytiques. C'est pour les possibilités d'étude théorique qu'elle offre que la voltamétrie cyclique est une méthode très importante, elle permet :

- de déterminer l'activité électrochimique par un seul voltamogramme cyclique et nous donner des informations limitées sur la réversibilité du système.
- de déterminer le nombre d'électrons participant à la réaction électrochimique
- de voir les changements chimiques dans le temps et permettre au système d'atteindre l'équilibre et d'observer les produits de réaction en appliquant plusieurs cycles successifs.
- de mettre en évidence des réactions chimiques associées aux réactions de transfert de charge, l'existence des intermédiaires, etc.

### 1.3.5. Technique d'analyse à potentiel contrôlé

#### 1.3.5.1. Chronoampèrométrie/Chronocoulométrie : potentiel constant

C'est une méthode électrochimique transitoire, dont le transport de l'analyte est réalisé seulement par diffusion. Elle consiste à porter brusquement le potentiel de l'électrode de travail en appliquant une impulsion constante de forte amplitude dans une plage où l'analyte est électroactive et à mesurer l'intensité du courant résultant en fonction du temps pendant que le système revient à l'équilibre (méthode stationnaire).

La Chronoampèrométrie est très rarement utilisée en analyse. En revanche elle est très précieuse en électrochimie fondamentale. Elle peut servir à s'assurer qu'un processus est bien gouverné par la diffusion [25]. Dans ce cas, la courbe  $I(t^{1/2})$  doit être une droite. Et selon la relation de Cottrell on peut déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (D).

$$I(t) = \frac{-n F A C D^{1/2}}{\sqrt{(\pi t)}} \quad \text{Équation 1- 16}$$

Où : C'est la concentration de l'analyte avant l'impulsion en mole/ cm<sup>3</sup>, A est la surface de l'électrode de travail en cm<sup>2</sup>, D est le coefficient de diffusion de l'analyte en cm<sup>2</sup>/s, et les autres symboles ont leur signification habituelle.

La mesure de la charge passée, plutôt que du courant, procure quelques avantages. Premièrement, l'intégration donne un meilleur rapport signal- bruit. Deuxièmement, le signal mesuré s'accroît avec le temps et de plus, les effets de la double couche sont faciles à prendre en compte.

L'intégration de l'équation de Cottrell exprime la variation temporelle de la charge, et la charge  $Q$  en fonction de la racine carrée du temps donne une ligne droite.

$$Q(t) = 2nFAC \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \quad \text{Équation 1-17}$$

### 1.3.5.2. Polarographie/ polarographie à échantillonnage du courant

L'identification et la mesure quantitative de l'espèce oxydée ou réduite par voltamétrie et l'étude des réactions chimiques incluant ces composées, ne peuvent être réalisées de façon fiable que si l'électrode indicatrice est polarisée pour que le courant qui traverse l'électrode soit proportionnel à la concentration de l'analyte, ce qui est généralement obtenu en utilisant une microélectrode, et pour que les phénomènes qui se déroulent à la surface soient reproductibles. Cette difficulté a été surmontée grâce au travail de l'électrochimiste tchécoslovaque Jaroslav Heyrovsky au début des années 1922, qui a suggéré d'utiliser une microélectrode de mercure à goutte tombante fonctionnant en continu, travail qui lui a valu le prix Nobel en chimie, en 1959.

L'électrode à goutte de mercure (EGM), possède un caractère très particulier, c'est le renouvellement continu de la surface de l'électrode. Chaque goutte correspond à une nouvelle électrode identique à la précédente du point de vue géométrique, mais ne garde pas mémoire sur les phénomènes électrochimiques ayant affecté les gouttes antérieures. La largeur de la fenêtre du potentiel cathodique dû à la forte surtension correspond au dégagement d'hydrogène, dans de nombreux milieux, et le contrôle des conditions hydrodynamiques (reproductibilité du régime de diffusion pseudo-stationnaire). Ses caractéristiques ont fait de la polarographie une technique très puissante pour l'étude des composés métalliques, organiques, organométalliques, et même biologiques. L'analyse des métaux lourds par méthodes polarographie a été le sujet de nombreuses études en raison de la forte inclination de mercure pour former des amalgames avec la plupart des composés métalliques.

Les courbes courant temps à l'EGM, qui se caractérise par une croissance très lente du courant au voisinage de sa valeur maximale (à la fin de la vie de la goutte), se prête particulièrement bien à la voltammétrie avec échantillonnage du courant. La polarographie à échantillonnage du courant est une modification simple de la polarographie classique, dont le principe est de mesurer le courant à un moment précis de la fin de vie de la goutte de mercure. Cette méthode est basée sur le fait que durant la vie d'une goutte le courant capacitif diminue tandis que le courant de diffusion augmente régulièrement.

Cette technique convient bien à l'analyse quantitative, qui est basée sur la relation linéaire entre le courant de diffusion et la concentration de l'espèce électro-active en solution.

Malgré que cette technique conduit à l'obtention d'une courbe en escalier plus lisse constituée de marches plus petites que les oscillations observées en polarographie classique [24], il est intéressant de noter, de point de vue analytique, la méthode a une limite de détection de l'ordre de  $10^{-6}$  M, elle est donc sensiblement améliorée seulement d'un ordre de grandeur par rapport à la polarographie conventionnelle [25].

### 1.3.6. Méthodes d'analyses Voltammétriques (courbe I-V)

#### 1.3.6.1. Principe

La voltamétrie est une technique électrochimique qui s'appuie sur une mesure du courant en fonction du potentiel appliqué, dans les conditions qui permettent l'oxydation ou la réduction des espèces électro-actives à une électrode indicatrice choisie. De façon générale, cette méthode permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques) qui, en solution, peut être réduit ou oxydé à la surface d'une électrode et d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [25].

Les techniques voltamétriques utilisent un système à trois électrodes plongées dans un électrolyte support placé dans la cellule électrochimique (figure 1-6). La caractéristique principale de l'électrode de travail est que son potentiel peut varier dans le temps ; par conséquent elle devrait être facilement polarisable contrairement à l'électrode de référence dont le potentiel reste constant pendant la mesure.

Dans le cas d'un système à deux électrodes (indicatrice et référence), le potentiel de l'électrode indicatrice ne peut être connu de façon exacte, compte tenu de la chute ohmique au sein de la solution et des possibles variations du potentiel de référence et la résistivité du milieu devient un facteur limitatif important pouvant rendre dans certains cas les résultats inexplicables. Ceci explique la présence d'une troisième électrode l'électrode auxiliaire ; ou la contre électrode ; qui conduit le courant jusqu'à l'électrode de travail à travers la solution, elle est généralement une électrode de platine [25].

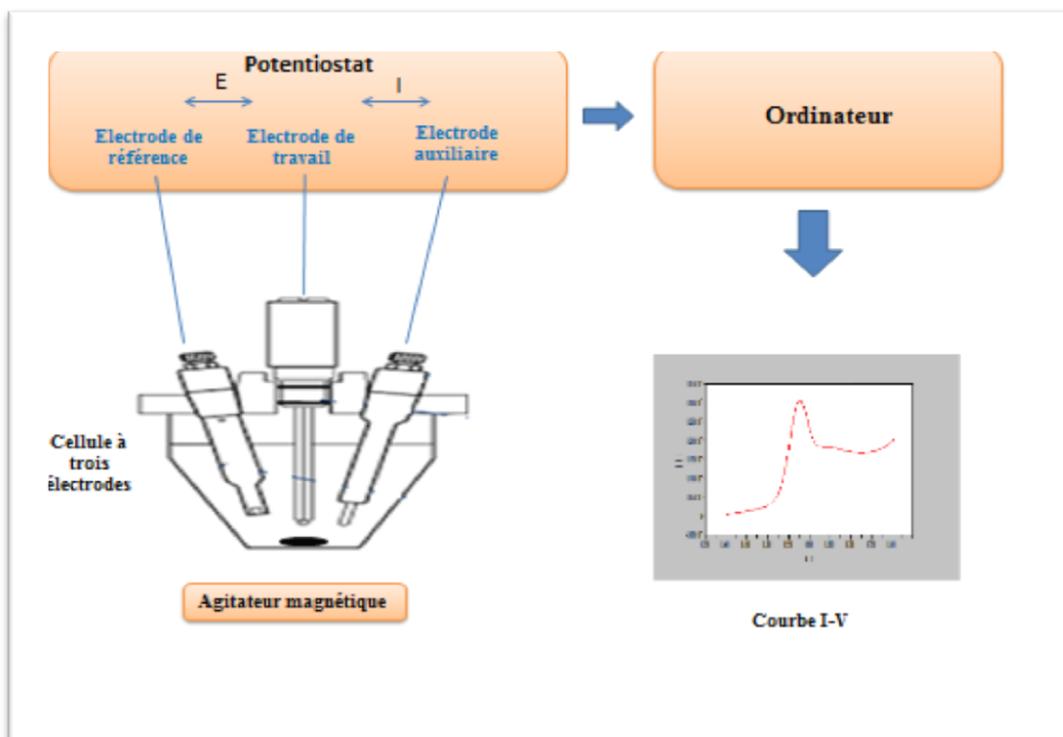


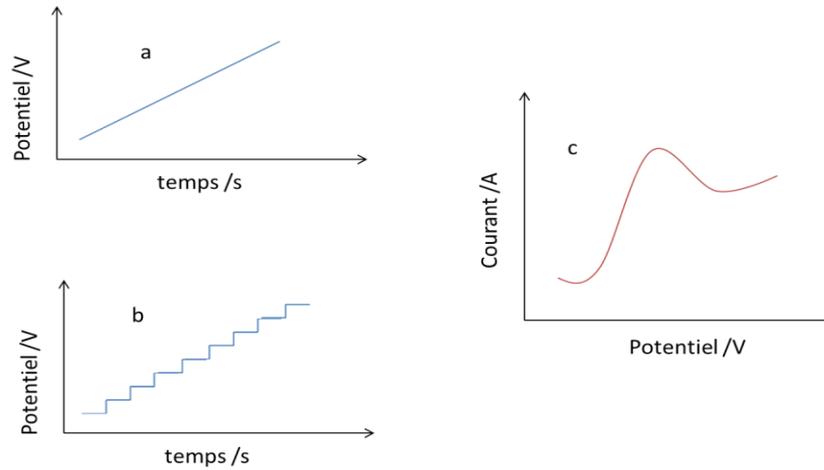
Figure 1 - 6: Représentation schématique de la cellule électrochimique décrivant les principaux composants du système électrochimique.

### 1.3.6.2. La voltamétrie à balayage de potentiel : linéaire / modes escalier

La voltammétrie à balayage linéaire (Linear scan voltammetry ; LSV) est une technique dans laquelle on impose une rampe de potentiel à une vitesse de balayage ( $v$ ) constante entre deux potentiels choisis, et on enregistre le courant observé en fonction du potentiel imposé.

En général, le potentiel initial est choisi de telle façon qu'aucune réaction n'a lieu, pour ensuite traverser le potentiel redox d'un système présent dans la solution. Le balayage de potentiel est effectué dans un seul sens jusqu'au potentiel final, choisi de telle façon que la réaction soit contrôlée par le transport de matière. Le voltammogramme obtenu présente un pic caractéristique de la réaction de l'espèce initialement présente en solution

La voltammétrie à balayage escalier de potentiel est une série de marches d'escalier. Le courant est mesuré à la fin de chaque changement de potentiel, juste avant l'autre, de sorte que la contribution au signal de courant de charge capacitive est réduite.

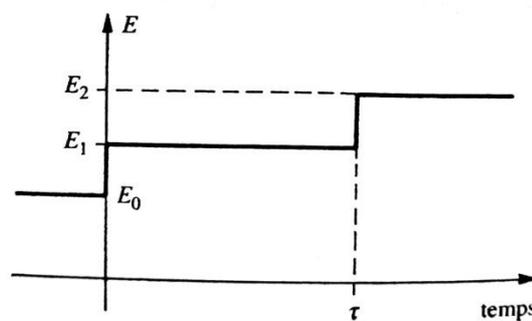


**Figure 1 - 7:** Balayage linéaire de potentiel (a), balayage de potentiel en mode escalier (b), la réponse voltammétrique (a).

### 1.3.6.3. La voltammétrie par impulsion

Pour les concentrations très faibles, le courant faradique devient plus petit et le courant capacitif n'est plus négligeable. Les techniques voltamétriques à impulsions introduites par Barker and Jenkin, pour baisser les limites de détection de l'analyse voltammétrique par l'élimination partielle du courant résiduel.

Plusieurs techniques de pulsation ont été développées dont le principe est le même : une expérience à pas de potentiel (courant échantillonné ou chronoampérométrie). Une séquence de tels pas de potentiel, chacune avec une durée d'environ 50 ms, est appliquée sur une électrode de travail. Après l'application des pas de potentiel le courant de chargement diminue rapidement (exponentiellement) à une valeur négligeable. Pendant que le courant faradique diminue plus lentement. Donc on mesure le courant à la fin de la vie de la pulsation. Une discrimination efficace contre de courant capacitif est atteinte. La différence entre les différentes techniques voltamétriques impulsionnelles est la forme de la vague d'excitation et le régime d'échantillonnage du courant [23].



**Figure 1 - 8:** Variation échelon de potentiel.  $\tau$  : Taux de l'échelon en s.

De nombreuses techniques d'impulsions ont été développées. Parmi elles :

### **a- Voltampérométrie à impulsion normale (NPV)**

La voltampérométrie à impulsion normale (Normal pulse voltammetry ; NPV) consiste en une série de pulsations avec des amplitudes augmentées, entre les pulsations le potentiel d'électrode reste constant dans une de façon qu'aucune réaction faradique ne soit possible.

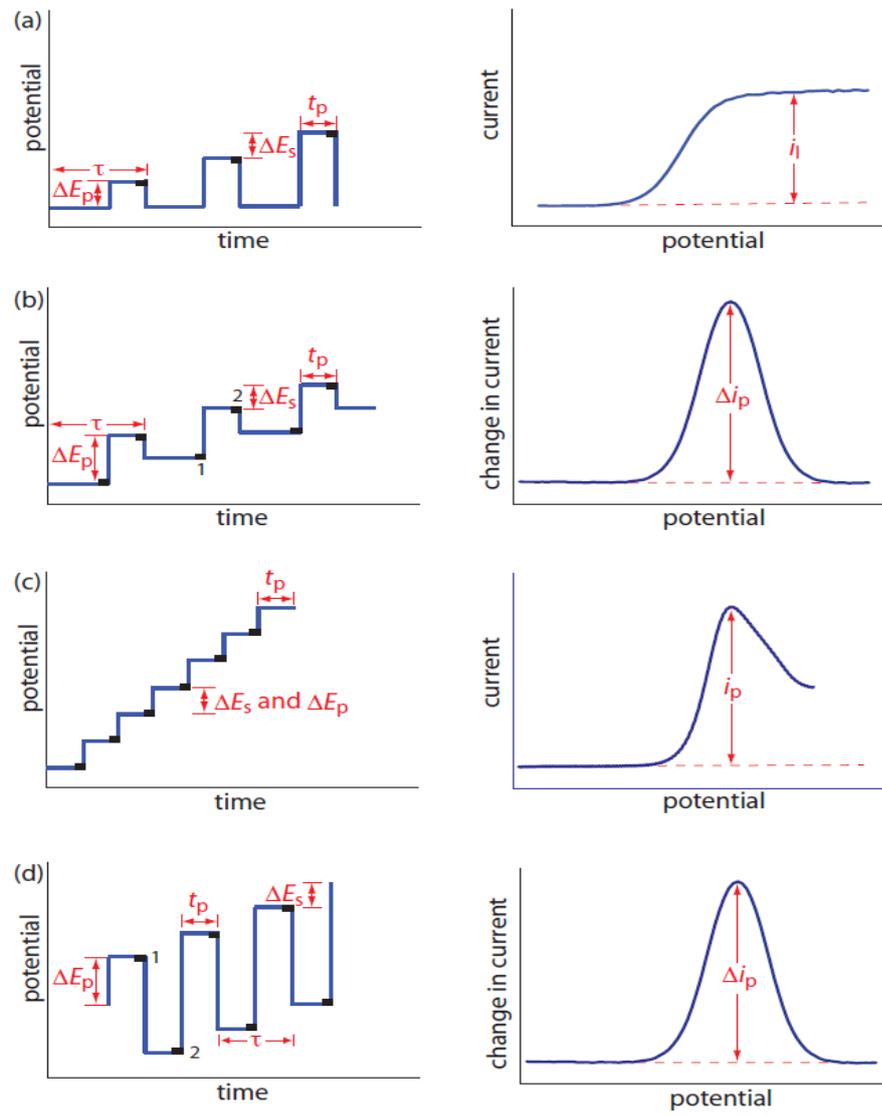
### **b- Voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV)**

La voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV) est la plus importante et la plus largement appliquée des technique voltamétriques impulsionnelles [28].

La DPV utilisée comme outil d'analyse offre des avantages par rapport à d'autres techniques électrochimiques. Le DPV est très sensible, permettant souvent des analyses directes au niveau ppb (parties par billion). En mode de redissolution, des analyses ppt (parties par billion) sont possibles. Le DPV doit sa sensibilité au temps d'impulsion relativement court et à sa nature différentielle.

### **c- Voltamétrie à pulsations carrées (SWV)**

La voltamétrie à onde carrée (SWV) est une technique électrochimique puissante, plus adaptée aux applications quantitatives et à l'étude mécanistique des processus d'électrodes. C'est la technique électrochimique la plus rapide et la plus avancée qui présente les avantages de l'impulsion voltammétrique (haute sensibilité) de la voltamétrie cyclique (aperçu des mécanismes des électrodes) et spectroscopie d'impédance (information cinétique des processus d'électrode). La modulation typique en SWV consiste en une rampe de potentiel d'escalier modifiée avec des impulsions de potentiel de forme carrée. À chaque marche de la rampe d'escalier, deux impulsions de hauteur égale et opposée dans le sens imposé pour donner naissance à un seul cycle potentiel en SWV. Ce cycle de potentiel en SWV est répété à chaque marche de la rampe d'escalier pendant l'expérience voltammétrique [9].



**Figure 1 - 9 :** Signaux d'excitation potentielle et voltammogrammes pour (a) la polarographie d'impulsion normale, (b) la polarographie d'impulsion différentielle, (c) la polarographie d'escalier et (d) la polarographie d'onde carrée. Le courant est échantillonné aux intervalles de temps indiqués par les rectangles noirs. Lors de la mesure d'un changement de courant,  $i$ , le courant au point 1 est soustrait du courant au point 2. Les symboles dans les diagrammes sont les suivants :  $\tau$  est le temps de cycle ;  $E_p$  est un potentiel d'impulsion fixe ou variable ;  $E_s$  est le changement fixe du potentiel par cycle, et  $t_p$  est le temps d'impulsion.

### 1.3.7.Méthodes voltammétriques par redissolution

Les méthodes voltammétrique par redissolution « stripping voltammetry » ont été initialement développées pour être utilisées avec des électrodes à mercure, mais après l'utilisation des électrodes de mercure presque terminée, cette technique d'analyse est très performante en matière de sensibilité elle implique généralement deux étapes [29]:

#### a- Une étape de pré-concentration

L'analyte à analyser est concentrée, pendant un certain temps, à la surface de l'électrode ou à l'intérieur de la modification effectuée à la surface de l'électrode. La préconcentration peut être effectuée sous un potentiel appliqué à l'électrode de travail, ou après adsorption (potentiel libre)

#### b- Une étape de redissolution

L'analyte est ensuite enlevé ou retiré de la surface de l'électrode (lors d'une analyse polarographique par exemple), par réduction ou oxydation, en utilisant un balayage de potentiel (anodique ou cathodique), et enfin analyser par une technique voltampérométrie adéquate.

Le courant du pic obtenu au cours de l'étape d'analyse étant proportionnel à la concentration du réactif, le gain en sensibilité provient de la préconcentration réalisée au cours de la première étape. Les paramètres importants pour une analyse efficace comprennent l'utilisation d'une surface d'électrode, une vitesse d'agitation et un temps/ potentiel de préconcentration constant. L'étape de préconcentration peut-être réalisée par trois vois principaux :

#### 1.3.7.1. Voltammétrie par redissolution anodique

Cette méthode est particulièrement adaptée à l'analyse de traces minérales et même organiques. En premier temps de la redissolution « anodique » consiste en un pré électrolyse à un potentiel contrôlé pendant laquelle l'électrode fonctionne comme cathode. Dans le cas de la détermination d'un cation métallique, celui-ci se trouve réduit en métal qui se dépose à la surface de l'électrode de travail. La deuxième étape consiste en la redissolution par oxydation du métal fixé préalablement à la surface de l'électrode. La redissolution est effectuée à potentiel contrôlé, c'est-à-dire soit par balayage linéaire (avec le temps) de celui-ci soit par polarographie impulsionnel différentiel. Le potentiel est ainsi porté à des valeurs de plus en plus positives et l'électrode fonctionne alors comme anode.

Le seul mode de transfert des espèces à analyser lors du balayage de potentiel est la diffusion, ou il y a apparition d'un pic dont la hauteur est proportionnel à sa concentration.

Les électrodes de travail utilisées dans cette méthode sont principalement :

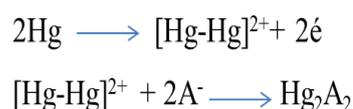
- b- L'électrode de mercure pendante ;
- c- L'électrode à film de mercure ;
- d- Et les électrodes constituées par du graphite ou des métaux nobles, ou les solutés sont déposés à la surface.

### 1.3.7.2. Voltammétrie par redissolution cathodique

Cette méthode est utilisée principalement pour l'analyse des anions inorganiques (les halogénures, les pseudohalogénures, les oxométalates...) et organiques (les thiols, la thiourée, le thiolamides...). Lors de l'étape de pré-concentration, le soluté ( $A^-$ ) est déposé après oxydation de l'électrode de mercure sous forme de sel peu soluble +I. c'est-à-dire de l'ion  $[Hg-Hg]^{2+}$ . Ainsi le plus souvent il y a accumulation des anions  $A^-$  sous forme de sel de dimercure +I.

On peut symboliser les différentes étapes de la voltammétrie par redissolution cathodique.

e- **L'étape de pré-concentration :**



f- **L'étape de redissolution cathodique :**



### 1.3.7.3. Voltammétrie par redissolution après adsorption

La voltammétrie par redissolution après adsorption « adsorptive stripping voltammetry », est basée sur l'accumulation du soluté à la surface de l'électrode par adsorption, suivie de sa détermination par oxydation ou réduction voltammétrique.

En fait, l'adsorption peut être réalisée suivant différents principes, certaines substances organiques dites « surface active » sont adsorbées directement à la surface de l'électrode. En revanche les métaux lourds nécessitent pour être adsorbé soit d'être transformés dans la solution en complexe qui s'adsorbe à la surface de l'électrode, ou ils forment un complexe avec le ligand qui est adsorbé préalablement à la surface de l'électrode.

En ce qui concerne la détermination proprement dite, lors de la deuxième étape, elle est basée sur la mesure de l'intensité de pic d'oxydation ou de réduction,  $i_p$  et donnée par la relation :

$$i_p = k A \Gamma$$

*Équation 1- 18*

Ou A est la surface de l'électrode de travail ( $\text{cm}^2$ ),  $\Gamma$  le nombre de moles de soluté adsorbées par unité de surface ( $\text{mole}/\text{cm}^2$ ), et k est une constante. L'expression de k est la suivante :

$$k = n^2 F^2 v / (4RT) \quad \text{Équation 1- 19}$$

Ou v est la vitesse de balayage (V/s).  $\Gamma$  est proportionnelle à la concentration  $C_s$  du soluté dans la solution, soit :

$$\Gamma = k' C_s \quad \text{Équation 1- 20}$$

$k'$  est une fonction qui dépend d'une façon compliquée du temps de pré-électrolyse.

Pour une durée d'électrolyse bien déterminée, le courant de pic  $i_p$  est proportionnel à la concentration du soluté.

### 1.3.8. Les avantages et les inconvénients des techniques d'analyse voltammétrique

Pour ce qui est des avantages et des inconvénients des techniques d'analyse voltamétriques, il faut les comparer aux méthodes spectroscopiques, chromatographiques, électro-phorétiques, pour ne nommer que les plus importantes. Ensuite, les caractéristiques suivantes des techniques voltamétriques devraient être notées [28]:

- g- Les techniques voltamétriques peuvent être appliquées pour la détermination quantitative des espèces inorganiques et organiques (ions et molécules). Ils conviennent mieux aux espèces qui peuvent être oxydées ou réduites sur électrodes.
- h- Les techniques voltamétriques conviennent beaucoup mieux à la détermination des espèces inorganiques que des composés organiques, car l'analyse des composés organiques ne présente que très rarement un seul composé et, dans le cas des mélanges, les interférences contournent habituellement l'utilisation de ces techniques (ou nécessitent des combinaisons avec des techniques de séparation).
- i- Pour la détermination des espèces inorganiques dans des solutions aqueuses, les composés organiques présents dans l'échantillon doivent être complètement détruits (p.ex. digérés par peroxyde d'hydrogène et irradiation UV). Ceci est particulièrement important dans l'analyse des traces en utilisant des techniques de redissolution.
- j- C'est un grand avantage de ces techniques qu'elles sondent les espèces qui existent réellement en solutions. elles conviennent donc pour l'analyse de

spéciation. L'analyse de spéciation détermine non seulement la concentration, mais identifie aussi qualitativement différentes espèces (différents complexes ou différentes espèces d'oxydation) ; les techniques voltamétriques peuvent le faire à des concentrations à l'état de traces, p.ex. bien en deçà de  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. C'est quelque chose que seules certaines techniques spectroscopiques peuvent réaliser dans de rares cas.

- k- Les techniques voltamétriques sont principalement utilisées pour analyser les solutions. Les applications aux échantillons solides sont possibles, mais cela exige des stratégies beaucoup plus sophistiquées.
- l- L'instrumentation des techniques voltamétriques est relativement peu coûteuse (par rapport aux techniques de spectroscopie atomique ou chromatographique par exemple).
- m- Les instruments pour les techniques voltamétriques peuvent être si petits et légers qu'ils peuvent être utilisés pour l'analyse sur le terrain (instruments portatifs avec piles).

Les techniques d'analyse voltamétriques ont un défi principal, à savoir la discrimination des courants capacitifs pour atteindre les rapports les plus favorables des courants faradiques aux courants capacitifs. Rarement, les courants capacitifs sont utilisés pour des déterminations analytiques, dans lesquelles les courants faradiques doivent être discriminés. Les combinaisons de techniques, chaque courant capacitif discriminant, sont particulièrement efficaces pour atteindre de faibles limites de détection. Voici des exemples de telles combinaisons (tels que les techniques de préconcentration (électrochimique ou adsorptive) + impulsions différentielles (ou techniques à ondes carrées)). [28]

## 1.4. Les électrodes chimiquement modifiées : applications en électroanalyse

### 1.4.1. Introduction

Le prodigieux développement dans le domaine des capteurs électrochimiques a à faciliter les applications environnementales des appareils électrochimiques conçues pour l'analyse des polluants ; de tels dispositifs répondent à de nombreuses exigences en matière d'analyse environnementale sur site. Ils sont sensibles et sélectifs envers les espèces électro-actives, rapides et précis, compacts, portables et peu coûteux.

### 1.4.2. Les capteurs électrochimiques

Un capteur chimique est un dispositif qui transforme l'information chimique, en un signal utile sur le plan analytique. Cette information chimique, peut provenir d'une réaction chimique de l'analyte ou d'une propriété physique du système étudié.

Les capteurs chimiques contiennent deux unités fonctionnelles de base : une partie réceptrice et une partie transductrice. Certains capteurs peuvent comprendre un séparateur qui est, par exemple, une membrane. Le récepteur, auquel l'information chimique est transformée en une forme d'énergie qui peut être mesurée par le transducteur. Le transducteur capable de transformer l'énergie transportant l'information chimique sur l'échantillon en un signal analytique utile. Le transducteur ne montre pas de sélectivité ; ainsi, pour augmenter cette propriété, une modification du récepteur est nécessaire [30].

Le développement de l'instrumentation, de la microélectronique et des ordinateurs permet de concevoir des capteurs en utilisant des principes chimiques, physiques et biologiques connus. Les capteurs chimiques peuvent être classés selon le principe de fonctionnement du transducteur en capteurs électriques, optiques, de masse ou thermiques et ils sont conçus pour détecter et répondre à un analyte à l'état gazeux, liquide ou solide.

Par rapport à l'optique, capteurs de masse et thermiques, les capteurs électrochimiques sont particulièrement attrayants en raison de leur détectabilité remarquable, leur simplicité expérimentale et leur faible coût. Ils occupent une position de leader parmi les capteurs actuellement disponibles qui ont atteint le stade commercial et qui ont trouvé une vaste gamme d'applications importantes dans les domaines des analyses cliniques, industrielles, environnementales et agricoles [31].

### 1.4.2.1. Définition d'un capteur électrochimique

Les capteurs électrochimiques, constituent une catégorie de capteurs chimiques, elles sont des dispositifs souvent simple et compact, qui donnent des informations sur la composition d'un système en temps réel, conçus en couplant la partie réceptrice de l'appareil à un transducteur électrochimique. Le transducteur transforme les informations analytiques provenant de l'interaction électrochimique analyte-électrode en un signal électrique mesurable généralement une tension, un courant électrique ou une impédance [32].

### 1.4.2.2. Principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique

Les capteurs électrochimiques sont généralement constitués d'une partie sélective (couche sensible) qui peut être une enzyme, une espèce chimique électroactive, un groupement fonctionnel, etc. fixée sur un système transducteur qui représente le mode de détection en transformant les modifications physicochimiques induites par la reconnaissance dans la couche sensible en signal électrique. Ils disposent aussi d'un environnement d'exploitation qui permet notamment l'amplification et le traitement des signaux électriques [33].

Le principe des capteurs électrochimiques repose sur l'association d'une électrode et d'une méthode d'analyse électrochimique. La figure 1-10 présente un schéma du principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique permettant d'obtenir, à partir de l'espèce à analyser dans un échantillon, toute information utile à son évaluation.

La couche sensible constitue l'élément essentiel du capteur ; elle est responsable du processus de reconnaissance de l'espèce cible, donc elle détermine les performances de détection. En effet, les travaux de recherche visant l'élaboration de nouveaux capteurs se concentrent, en particulier, sur le développement de nouvelles couches sensibles plus performantes en matière de sensibilité et de sélectivité.

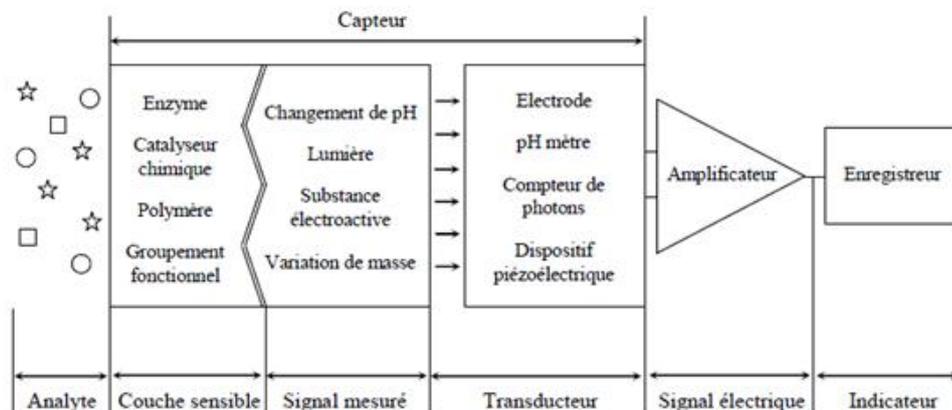


Figure 1 - 10: Représentation schématique du principe d'un capteur électrochimique.

### 1.4.2.3. Type de capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques se distinguent au niveau de leurs modes de transduction : ceux-ci peuvent être potentiométrique, ampérométrique, ou conductimétriques. Il importe de noter que cette classification des capteurs électrochimiques est la plus couramment adoptée dans la littérature. [34]

Les capteurs conductimétriques mesurent la variation de la conductance de la solution due aux changements de concentrations de charge électrique. La méthode est simple mais non sélective, car la conductance dépend de la concentration ionique de toutes les espèces présentes. Étant donné qu'il n'y a pas de processus électrochimiques, les capteurs conductimétriques ne sont pas strictement électrochimiques. Ils sont considérés, selon les définitions et la classification des capteurs chimiques de l'UICPA<sup>5</sup> [31], comme une sous-classe de dispositifs électriques dans laquelle le signal résulte du changement des propriétés électriques causé par l'interaction de l'analyte.

Les deux autres types de capteurs électrochimiques : ceux pour la réponse se traduisent par l'observation d'une modification des potentiels redox, on parle alors de capteur potentiométrique, il s'agit du type le plus fréquent. Le deuxième type de capteur, on applique en supplément un potentiel au système, qui est présenté par une électrode et on observe la modification de la réponse en courant, on parle alors de capteur ampérométrique[29].

Les biocapteurs est une sous famille très spécifique de capteurs électrochimiques, ils sont surtout ampérométriques (mais parfois potentiométrique), les biocapteurs sont spécifique, aussi bien du fait des mécanismes mis en jeu que de l'accrochage des transducteurs bioactifs [25].

### 1.4.3. Capteurs ampérométriques : électrode de travail

Avec un capteur ampérométrique, nous nous intéressons au courant, ou plus exactement à l'amplification des courants du fait d'à présence de l'analyte à la surface de l'électrode. L'électrode est une entité importante dans un dispositif électrochimique, car la réaction d'intérêt se porte a lieu sur l'électrode de travail. En règle générale, il y a quelques caractéristiques qu'une électrode de travail devrait posséder pour être considérée comme un candidat approprié à l'analyse électrochimique, il s'agit notamment de la nature inerte, du faible courant de fond, une large fenêtre de potentielles, un faible coût et un taux de

---

<sup>5</sup> INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

reproductibilité élevé. En plus de ces propriétés, la composition et la géométrie de l'électrode de travail jouent également un rôle majeur dans l'analyse électroanalytique.

Les capteurs électrochimiques sont très convenant pour être exploités dans l'analyse environnementale. La mise au point de capteurs miniaturisés et d'instruments portatifs permet l'utilisation de capteurs électrochimiques pour la surveillance environnementale in situ et du système de débit. Le fait que chaque espèce et élément chimique a son propre potentiel d'oxydation/réduction ; on peut obtenir une certaine sélectivité, en appliquant ce potentiel dans les capteurs ampérométriques, la sélectivité peut également être améliorée par le choix judicieux ou par modification du matériau de l'électrode de travail. Il est aussi possible d'obtenir faible limite de détection grâce à des instruments électrochimiques performants et à la possibilité d'accumulation de l'espèce à la surface de l'électrode [30].

### **1.4.3.1. Différents types d'électrodes de travail**

La performance des capteurs ampérométriques est fortement influencée par le matériau de l'électrode de travail. Par conséquent, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la fabrication et à l'entretien des électrodes.

Il existe de nombreux types d'électrodes de travail et cette liste est en augmentation constante. Les électrodes de travail couramment utilisées sont fabriquées à partir de matériaux tels que le platine, l'argent, l'or, le carbone et le mercure. Taille et forme de l'électrode de travail varient également en fonction de l'application. Ici, nous allons discuter des principaux types d'électrodes qui sont ou étaient importantes pour l'analyse environnementale par des techniques électrochimiques [35].

### **1.4.4. Les électrodes conventionnelles (non modifiées)**

Bien que les mesures électrochimiques classiques des analytes aient commencé en 1922, quand Heyrovsky a inventé l'électrode de mercure chute, pour lequel il a reçu un prix Nobel, les électrodes solides fabriquées à partir de métaux nobles et de diverses formes de carbone ont été les capteurs de choix au cours des dernières années. Les progrès impressionnants dans ce domaine et leur impact croissant sur la chimie électroanalytique sont plus récents [35].

Ces électrodes sont habituellement faites de matériaux conducteurs présentant des propriétés de polarisation particulières sur un large domaine de potentiel. Le choix de ces matériaux dépend d'un certain nombre de facteurs, à savoir le comportement électrochimique du matériau en présence de l'espèce à analyser, le domaine de potentiel accessible, la

conductivité électrique, la stabilité mécanique, le courant résiduel, le coût, la disponibilité, la toxicité, etc.

### 1.4.4.1. Electrodes de mercure

Les électrodes au mercure ont des propriétés électrochimiques attrayantes qui en font un bon choix pour une utilisation dans des applications électroanalytiques (produisant une bonne sélectivité et des limites de détection basses). Cependant, l'utilisation d'électrodes au mercure est devenue obsolète en raison de nombreux inconvénients attribués principalement à la toxicité du mercure. Il existe trois types d'électrodes au mercure largement utilisés au cours des années précédentes pour l'application électroanalytique, ils incluent [24]:

#### a- L'électrode à goutte tombante (dropping mercury electrode)

Des gouttes de mercure se forment à l'extrémité du tube capillaire sous l'effet de la gravité. Contrairement à d'autres types, la goutte croît de façon continue, car le mercure s'écoule du réservoir sous l'influence de la gravité, et sa durée de vie est de plusieurs secondes. À la fin de sa durée de vie, la goutte de mercure est délogée, soit manuellement, soit par elle-même, et remplacée par une nouvelle goutte.

#### b- L'électrode de mercure suspendue (hanging mercury drop electrode)

Nous extrudons la goutte de mercure en faisant tourner une vis micrométrique qui pousse le mercure d'un réservoir à travers un tube capillaire étroit.

#### c- L'électrode à goutte pendante (The static mercury drop electrode)

L'électrode à goutte de mercure statique, utilise un plongeur à solénoïde pour contrôler le débit de mercure. L'activation du solénoïde soulève momentanément le piston, permettant au mercure de circuler dans le capillaire et de former une seule goutte de mercure suspendue. L'activation répétée du solénoïde produit une série de gouttes de mercure.

#### d- L'électrode à film de mercure.

Une électrode solide, en général du carbone, est placée dans une solution de  $\text{Hg}^{2+}$  et retenue à un potentiel où la réduction de  $\text{Hg}^{2+}$  à  $\text{Hg}$  est favorable, formant un mince film de mercure sur la surface de l'électrode solide.

### 1.4.4.2. Électrodes solides

Des préoccupations concernant la toxicité du mercure et la gamme limitée du potentiel anodique ont conduit à l'utilisation accrue d'électrodes solides pour des applications électroanalytiques. Les électrodes solides sont meilleures dans différentes applications analytiques qui n'étaient pas possibles avec l'électrode de mercure. Le plus important est leur

nature non toxique et leur manipulation plus au moins facile, l'application sur site et la possibilité de modifications de la surface des électrodes.

### **a- Electrodes en métal et à base d'oxydes métalliques**

Les électrodes à base de métal sont largement utilisées dans les applications électro-analytiques, telles que films d'or, d'argent, de platine, de palladium, de cuivre et d'oxydes métalliques tels que l'oxyde d'étain d'indium (TiO), oxyde d'étain dopé au fluor. Les avantages associés aux électrodes métalliques sont leur nature inerte, bonne conductivité, fenêtre électrochimique ou de potentiel assez large, faible courant de fond, reproductibilité et adéquation aux applications de détection. Peu de leurs inconvénients incluent une faible surtension pour le dégagement d'hydrogène, une plage limitée dans le domaine du potentiel cathodique par rapport au mercure et à la réactivité des métaux pour former des couches d'oxyde métallique au cours de réactions aqueuses, ce qui peut sérieusement compromettre la validité de l'analyse. En outre, il est difficile d'expliquer comment ces matériaux d'électrodes interagissent avec l'analyte pendant l'étape de pré concentration.

Le platine et l'or sont parmi les électrodes métalliques les plus largement utilisées; ces deux électrodes fournissent assez large gamme de potentiel, bien que dans le domaine cathodique ils soient bien inférieurs aux électrodes de mercure alors qu'à des valeurs de potentiel anodique élevées, ils subissent la formation d'oxydes dans des solutions aqueuses entraînant une faible reproductibilité ainsi que des réactions de transfert d'électrons lentes.

### **b- Electrodes à base de carbone**

Les électrodes à base de carbone ont été largement utilisées dans les applications électrochimiques y compris la détection et l'analyse électrique. Les caractéristiques telles que leur nature inerte, et leur fenêtre de potentiel importante, leur pouvoir adsorbant et la résistance à la corrosion... Toutes ses caractéristiques font des électrodes à base de carbone un choix supérieur outil de choix pour les électrochimistes.

Cependant, un inconvénient généralement associé aux électrodes à base de carbone, est que les réactions de transfert d'électrons sont considérées comme lentes par rapport aux électrodes de nature métalliques. Les principales caractéristiques électrochimiques des électrodes à base de carbone dépendent de la composition de ces électrodes, ainsi que de la procédure utilisée pour les fabriquer. Ceux-ci incluent le courant de fond, les taux de transfert d'électrons, la reproductibilité et les phénomènes d'adsorption. L'adsorption peut parfois être bénéfique ou sérieusement entraver le processus d'analyse, pour les applications souhaitées ; l'adsorption peut grandement améliorer la réponse des analytes cibles, tandis que les analytes

indésirables peuvent également être adsorbés sur une électrode, Ainsi, selon la structure et la composition, des électrodes à base de carbone, ils peuvent être divisés en deux catégories :

- c- Les électrodes homogènes : sont composé uniquement d'un composé carboné, par ex. carbone vitreux, nanotubes de carbone, graphite.
- d- Les électrodes hétérogènes : une autre substance est alors incorporée avec le composé carboné, par ex. l'électrode en pate de carbone.

### 1.4.5. Electrodes modifiées chimiquement (CME)

Dans la plupart des cas, lors d'une analyse environnementale, les matrices à analyser sont complexes et contiennent des impuretés et des molécules qui peuvent agir en tant qu'interférents, et ont tendance à s'accumuler à la surface de l'électrode nue (non modifiée) en raison de différents types d'affinité de ces molécules vers l'électrode. Plus la matrice est complexe, plus les problèmes deviennent graves, et plus les électrodes sont inadaptées et considérées comme empoisonnées [36]. Cette cause est l'un des principaux buts de développement des électrodes dites modifiées, en revanche par un choix judicieux du réactif immobilisé (modificateur), il est possible de contrôler la sélectivité de l'électrode vis-à-vis une espèce donnée.

#### 1.4.5.1. Définition

L'électrode chimiquement modifiée (CME) constitue d'un matériau conducteur ou semi-conducteur modifié par immobilisation d'un modificateur à la surface de cette électrode par des réactions chimiques, chimie-sorption, formation de composites ou par revêtement de polymères [37]. Les substrats conducteurs et semi-conducteurs peuvent être dérivés de matériaux d'électrode conventionnelles, tandis que les composants de modification ont des origines et des propriétés très diverses.

Pour des applications analytiques, les électrodes modifiées chimiquement devraient posséder certaines propriétés :

- Bonne stabilité mécanique et chimique de la surface de l'électrode,
- Bonne reproductibilité à court terme et stabilité à long terme de l'activité des modificateurs vis-à-vis de l'analyte,
- Large fenêtre dynamique de réponse
- Des courants résiduels faibles et stables sur toute la gamme de potentiel étudiée
- Fabrication simple, fiable et qui résulte en cohérence de la réponse d'une électrode à une autre (bonne reproductibilité).

### 1.4.5.2. Différentes approches de modification des électrodes

Les électrodes modifiées chimiquement (CMEs) ont trouvé leurs applications dans différentes applications électrochimiques telles que la détection, la protection contre la corrosion, la conversion d'énergie et les synthèses électro organiques[37]. La modification des matériaux d'électrodes est généralement effectuée par différentes approches pour former une couche de modificateur qui confère des propriétés d'intérêt. Les différentes approches sont utilisées pour la modification chimique des surfaces des électrodes sont résumées dans la figure 1-9 [37] :

#### 1.4.5.2.1. Électrode modifiée par adsorption

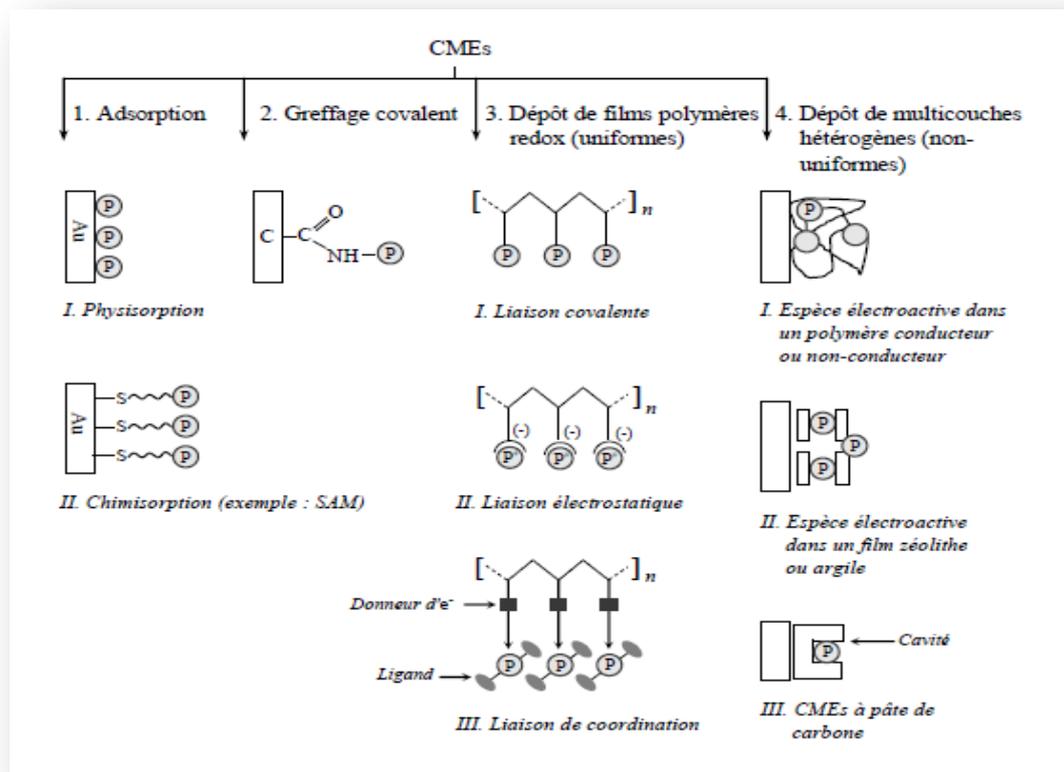
L'adsorption est la procédure la plus ancienne utilisée pour la modification des électrodes. Dans cette méthode, l'électrode est simplement trempée pendant un certain temps dans une solution de la substance modificatrice puis lavée. La modification facile de la surface et la fixation de groupes fonctionnels sont les principaux avantages de cette approche, où les propriétés d'interaction physique et chimique sont utilisées en tant que procédures de modification pour former des structures monocouches.

##### a- Méthode d'adsorption physique :

Pour préparer des électrodes modifiées à base de sorption physique, les complexes organiques ou organométalliques peuvent être physiquement liés sur des bases de carbone poreux, telles que le carbone vitreux (GCE) et le graphite (GE), par simple revêtement avec une solution non aqueuse suivie d'une évaporation en gouttelettes. Les nanotubes de carbone (CNT), un matériau à développement rapide comportant des branches de paroi simple (SWNT) et multiparois (MWNT), sont également modifiés de la même manière par simple coulage avec de l'acétone, du DMF et du HNO<sub>3</sub> dilué et traité par ultra son sur GCE pour l'oxydation de l'acide nitrique [38].

##### b- Méthode d'adsorption chimique :

Même si les systèmes physio-sorbés sont utiles pour les applications analytiques, la stabilité est toujours un problème critique pour de telles électrodes. Le problème de stabilité, cependant, peut être résolu par une voie chimique. En raison de la simplicité des procédures de préparation du système monocouche auto-assemblé (SAM) d'or orienté par un simple trempage de l'électrode d'or dans une solution de thiol (-SH) et éthanol [39].



**Figure 1 - 11:** Représentation schématique des différentes catégories d'électrodes modifiées chimiquement, selon les procédures de modification. [40].

#### 1.4.5.2.2. Électrode modifiée par greffage covalent :

Ce type de modification de surface est permanent, basé sur la formation d'une espèce radicalaire qui réagit sur la surface du matériau d'électrode. Un très bon exemple du greffage covalent les organo-silanes qui sont liés de manière covalente à la surface de l'électrode pour former une interaction, ces modifications peuvent également être effectuées par électro-greffage. À l'étape suivante, ces molécules de silane liées par covalence peuvent être utilisées comme agent de liaison pour une forte adhésion de modificateur ayant des propriétés intéressantes pour former un film mince.

La modification covalente présente également un intérêt particulier pour la préparation de groupements fonctionnels formés à la surface des électrodes modifiées chimiquement. Par exemple, le groupe fonctionnel  $>C=O$  et  $>C-O$  formé à la surface d'une électrode en carbone vitreux (GCE) et les groupe hydroxyde  $-OH$  de l'électrode oxydée sont souvent utilisés dans diverses applications [41]. Néanmoins, la formation d'une couverture monocouche peut parfois limiter la quantité de composant actif dans la surface de l'électrode.

### 1.4.5.2.3. Electrode modifiée par des multicouches homogènes

En plus des électrodes modifiées par des oxydes de métaux de transition (tels que l'oxyde de nickel, de cobalt, de fer et les oxydes mixte) et les électrodes modifiées par dépôt de ligands ce type d'électrodes modifiées inclut une catégorie d'électrodes très intéressante : les multicouches à base de polymères[33]. Les films polymères peuvent être conducteurs ou non conducteurs de natures organiques, organométalliques ou inorganiques. Ils sont déposés à la surface de l'électrode soit par interaction chimique, par attachement physique ou par incorporation dans une électrode poreuse. Ces CME peuvent être préparées dans des conditions homogènes (uniformes) ou intégrées hétérogènes (non uniformes).

La préparation multicouche uniforme comprend les ionomères, les polymères redox, les polymères inorganiques, le dépôt électrochimique de médiateurs (métaux ou complexes métalliques simples) et de monomères porteurs de médiateurs (complexes contenant du pyrrole et des amines), etc. [41].

Dans le cas de systèmes non uniformes intégrés, les CMEs sont construits sur des supports hétérogènes tels que l'argile, la zéolite, le SiO<sub>2</sub>. (sol-gel), pâte de carbone, résine époxy et autres systèmes de polymères [42]. Certaines des caractéristiques uniques telles que la propriété d'échange d'ions et l'activité catalytique de l'argile et de la zéolite en tant que matériaux de support sont bien exploitées pour des applications analytiques.

### 1.4.5.2.4. Électrodes Composites

Le modificateur chimique est directement incorporé dans la matrice d'électrodes pour lui donner de propriété; le meilleur exemple des électrodes composites c'est les électrodes en pâte de carbone modifiée, dans laquelle un modificateur(s) chimique est simplement mélangé avec le matériau de matrice (le graphite) en plus du liant ( généralement huile minérale) pour la formation d'une électrode composite [43].

Enfin, le défi que doivent relever les chercheurs qui mettent au point les capteurs électrochimiques comme de ces dispositifs importants, ce qui a toujours été la difficulté pratique d'établir des méthodes reproductibles et peu coûteuses et d'utiliser des équipements d'analyse de routine simple. Avec un si vaste éventail de possibilités décrites ci-dessus, il est facile de réaliser l'importance des capteurs électrochimiques dans l'évolution de la chimie analytique environnementale.

## 1.5. Conclusion

Dans ce chapitre I, nous avons présenté une étude bibliographique concernant les différents types et sources de pollution chimique des eaux ainsi que les différentes méthodes d'analyse classiques utilisées pour suivre et contrôler la présence et les taux de ces polluants dans l'environnement.

Les polluants majeurs de l'eau sont les métaux lourds et les molécules organiques dont la détermination, particulièrement les traces, nécessitent des équipements lourds, sophistiqués et chers telles la spectroscopie d'absorption atomique ou les méthodes chromatographiques d'analyse. La recherche de méthodes alternatives plus simples et abordables est de plus prospectée.

Il en est ressorti que les méthodes électrochimiques d'analyse présentent une alternative très intéressante, ayant plusieurs avantages, telles que la simplicité, la rapidité et la sensibilité.

Après avoir exposé un rappel théorique sur l'analyse électrochimique et sa grande variété de méthodes qui, ainsi que les techniques utilisées pour améliorer la réponse de l'analyse électrochimique en matière de sensibilité (méthodes par impulsion et par redissolution). Enfin en a étudié la modification des électrodes de travail, plus spécifiquement leur modification des électrodes.

Dans cette thèse nous sommes intéressés plus spécifiquement à un type particulier d'électrodes modifiées : l'électrode à pâte de carbone (CPE), et au développement de méthodes d'analyse électrochimiques appliquant cette électrode composite à la détermination de quelques polluants organiques émergents dans l'eau telles que : le monuron, le bisphénol A et le phénol.

## *Références bibliographiques*

- [1] S. Kayasth, K. Swain, Role of analytical chemistry in environmental monitoring, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 262 (2004) 35–42.
- [2] M.T. García-Córcoles, R. Rodríguez-Gómez, B. de Alarcón-Gómez, M. Çipa, L. Martín-Pozo, J.M. Kauffmann, A. Zafra-Gómez, Chromatographic Methods for the Determination of Emerging Contaminants in Natural Water and Wastewater Samples: A Review, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 49 (2019) 160–186.
- [3] S.H. Jenkins, Organic micropollutants in water, *Water Res.* 17 (2003) 477–478.
- [4] A. Tahar, E.J. Tiedeken, E. Clifford, E. Cummins, N. Rowan, Development of a semi-quantitative risk assessment model for evaluating environmental threat posed by the three first EU watch-list pharmaceuticals to urban wastewater treatment plants: An Irish case study, *Sci. Total Environ.* (2017).
- [5] I. Muñoz, J.C. López-Doval, M. Ricart, M. Villagrasa, R. Brix, A. Geiszinger, A. Ginebreda, H. Guasch, M.J. López De Alda, A.M. Romaní, S. Sabater, D. Barceló, Bridging levels of pharmaceuticals in river water with biological community structure in the Llobregat river basin (northeast Spain), *Environ. Toxicol. Chem.* (2009).
- [6] R. Tröger, P. Klöckner, L. Ahrens, K. Wiberg, Micropollutants in drinking water from source to tap - Method development and application of a multiresidue screening method, *Sci. Total Environ.* 627 (2018) 1404–1432.
- [7] J. Margot, C. Kienle, A. Magnet, M. Weil, L. Rossi, L.F. de Alencastro, C. Abegglen, D. Thonney, N. Chèvre, M. Schärer, D.A. Barry, Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon, *Sci. Total Environ.* 461–462 (2013) 480–498.
- [8] P. McCleaf, S. Englund, A. Östlund, K. Lindegren, K. Wiberg, L. Ahrens, Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests, *Water Res.* 120 (2017) 77–87.
- [9] J. Radjenović, M. Petrović, F. Ventura, D. Barceló, Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment, *Water Res.* 42 (2008) 3601–3610.
- [10] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 619–641.
- [11] M.A. Armienta, The Importance of Analytical Chemistry in Environmental Geochemistry Studies in Mexico, 62 (2018) 179–196.
- [12] B. Trémillon, Réflexions sur la chimie analytique et son évolution pendant le dernier demi-siècle, *Actual. Chim.* (1999) 4–9.
- [13] R. Kellner, The WPAC-EUROCURRICULUM on Analytical Chemistry Compiled by the Study Group Education of Analytical Chemistry of the WPAC / FECS \*, (1993) 1–2.
- [14] A. Chem, A schematic overview of the historical evolution of Analytical Chemistry, (1997) 151–152.
- [15] A.E. Kaifer, Fundamentals of Analytical Chemistry. Sixth edition (Skoog, Douglas A.; West, Donald M.; Hollar, James F.), in: *J. Chem. Educ.*, 1992: p. A305.
- [16] D.B. Hou, J. Zhang, L. Chen, P.J. Huang, G.X. Zhang, Water Quality Analysis by UV-Vis Spectroscopy: A Review of Methodology and Application, *Spectrosc. Spectr. Anal.* (2013).

- [17] K.A.S. Gary D. Christian, Purnendu K. Dasgupta, *Analytical Chemistry*, 2013.
- [18] O. Benedito da Silva, S. a. S. Machado, Evaluation of the detection and quantification limits in electroanalysis using two popular methods: application in the case study of paraquat determination, *Anal. Methods*. 4 (2012) 2348–2354.
- [19] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Quality Assurance in Analytical Chemistry: Applications in Environmental, Food, and Materials Analysis, Biotechnology, and Medical Engineering: Second Edition*, 2006.
- [20] G.A. Edwards, A.J. Bergren, M.D. Porter, Chemically Modified Electrodes, *Handb. Electrochem.* (2007) 295–327.
- [21] W.H. Smith, *Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications* (Plambeck, James A.), *J. Chem. Educ.* (1984).
- [22] J. Wang, Modified electrodes for electrochemical sensors, 1991. doi:10.1002/elan.1140030404.
- [23] Agresti, Second Edition, 2002.
- [24] A.J. Bard, L.R. Faulkner, N. York, C. @bullet, W. Brisbane, S.E. Toronto, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, 1944.
- [25] Jean-Louis Burgot, *méthode électrochimiques d'analyse*, 2012.
- [26] G. Denuault, *Electrochimie Physique et Analytique*, *J. Electroanal. Chem.* (2002).
- [27] R. Holze, *Buchbesprechung: Broadening Electrochemical Horizons Von Alan M. Bond*, 2003.
- [28] F. Scholz, *Voltammetric techniques of analysis: the essentials*, *ChemTexts*. 1 (2015) 1–24.
- [29] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, *Electrochimie, des concepts aux applications*, 2005.
- [30] A. Escarpa, M.A. Lo, *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors*, 2 (2014) 615–650.
- [31] A. HULANICKI, S.G. and F. INGMAN, *CHEMICAL SENSORS DEFINITIONS AND CLASSIFICATION*, *Pure Appl. Chem.* 67 (1995) 597–600.
- [32] D. Antuña-Jiménez, G. Díaz-Díaz, M.C. Blanco-López, M.J. Lobo-Castañón, A.J. Miranda-Ordieres, P. Tuñón-Blanco, *Molecularly Imprinted Electrochemical Sensors: Past, Present, and Future*, 2012.
- [33] Charif DEHCHAR, *Développement d'électrodes modifiées à base de films minces électroactifs. Application à la détection électrocatalytique*, 2017.
- [34] M. Stoytcheva, *Electrochemical Sensors for Environmental Analysis*, SpringerReference. (2011).
- [35] N.R. Stradiotto, H. Yamanaka, M.V.B. Zandoni, *Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry*, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 159–173.
- [36] M. Sajid, M.K. Nazal, M. Mansha, A. Alsharaa, S.M.S. Jillani, C. Basheer, *Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid: A review*, Elsevier B.V., 2016.
- [37] R.A. Durst, *International Union of Pure and Applied Chemistry, Chemically modified electrodes: Recommended terminology and definitions*, *Iupac*. 69 (1997) 1317–1323.
- [38] G.-C. Zhao, F.-H. Wu, X.-W. Wei, *Catalytic Activity of Multiwalled Carbon Nanotubes for the Oxidation of Nitric Oxide*, *Chem. Lett.* 31 (2002) 520–521.
- [39] S. Flink, F.C.J.M. Van Veggel, D.N. Reinhoudt, *Sensor functionalities in self-assembled monolayers*,

- Adv. Mater. (2000).
- [40] A.S.K. and D.-M.T. Jyh- Myng Zen, Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry, (2003) 1073–1087.
- [41] R.W. Murray, A.G. Ewing, R.A. Durst, Chemically Modified Electrodes: Molecular Design for Electroanalysis, Anal. Chem. (1987).
- [42] J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.): Electrochemistry of Novel Materials, aus der Reihe: Frontiers of Electrochemistry, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, ISBN 0-89573-788-4, 1994., Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie. (1995).
- [43] D.E. Tallman, S.L. Petersen, Composite electrodes for electroanalysis: Principles and applications, Electroanalysis. 2 (1990) 499–510.

## **CHAPITRE II :**

### **Analyse d'un herbicide par voie électrochimique utilisant une électrode à pâte de carbone**

## 2.1. Introduction

Le carbone est l'un des éléments les plus abondants que l'on trouve sur terre. Il se présente librement sous des formes cristallines comme le diamant et le graphite. C'est la base de la vie et de toute la chimie organique. Les matériaux en carbone sous forme de graphite, de carbone vitreux, de diamant, de fullerène, de fibre de carbone, de nanotube, etc. jouent un rôle de plus en plus important dans le développement des électrodes, ils ont fait l'objet d'études approfondies en raison de leur diversité de leurs propriétés favorables telles que : la structure, le polymorphisme, la grande stabilité chimique, le faible coût, de larges fenêtres de potentiels, l'inertie électrochimique relative, la chimie de surface riche et l'activité électro catalytique pour une variété de réactions redox [1].

Par conséquent, de nombreux matériaux carbonés ont été conçus et étudiés pour diverses applications électrochimiques, dont l'électroanalyse [2].

## 2.2. L'électrode à pâte de carbone (CPE)

Les électrodes solides à base de carbone sont actuellement largement utilisées en électroanalyse, principalement en raison de leur large fenêtre de potentiel, faible courant de fond, faible coût, et inertie chimique [3]. En revanche, les vitesses de transfert d'électrons observées sur les surfaces carbonées sont plus lentes que celles observées sur les surfaces métalliques. L'activité de transfert d'électrons est affectée par la structure de la surface carbonée. Diverses procédures de prétraitement des électrodes ont été proposées pour augmenter les taux de transfert d'électrons. Le type de carbone, ainsi que la méthode de prétraitement, a un effet profond sur la performance analytique. Les matériaux d'électrode de carbone les plus populaires sont le carbone vitreux, la pâte de carbone, la fibre de carbone, les films de carbone ou les composites de carbone.

### 2.2.1. Définition de l'électrode à pâte de carbone (CPE)

L'électrode à pâte de carbone (CPE) a été inventée par Adams à la fin des années 1950 [4]. L'électrode de pâte de carbone appartient à un groupe spécial d'électrodes en carbone hétérogènes. C'est un mélange de poudre de graphite électriquement conductrice et un collage liquide. Ces électrodes sont simples à fabriquer et offrent une surface facilement renouvelable pour l'échange d'électrons.

Ces électrodes sont largement utilisées pour les mesures voltamétriques ; cependant, les capteurs à base de pâte de carbone sont également applicables en coulométrie

(ampérométrie et potentiométrie). Les constituants de cette électrode, son mode de fabrication,...sont décrits ci-après.

### a- Le graphite

Le graphite est généralement une poudre multi-cristalline avec un diamètre de particule moyen de 0,01 à 0,02 mm ; les plus petites particules (0,001 mm) présentent un faible courant résiduaire. D'un point de vue électrochimique la poudre sèche de graphite est préférable car les voltampérogrammes cycliques sont de caractère Nernstien (rapide).

### b- Le liquide de collage

Outre l'inconvénient de la manipulation d'une électrode consistant en une poudre, le courant résiduel élevé nécessite l'addition d'un liquide de collage. Il doit être peu volatil et insoluble dans la solution à analyser ; en outre, les impuretés electroactives doivent être absentes. Les liquides courants sont l'huile de paraffine, l'huile de silicium, le nujol, Cire de cérésine, bromoforme ou bromonaphtalène. Généralement, les taux de transfert d'électrons diminuent avec l'ajout de tels liquides de collage.

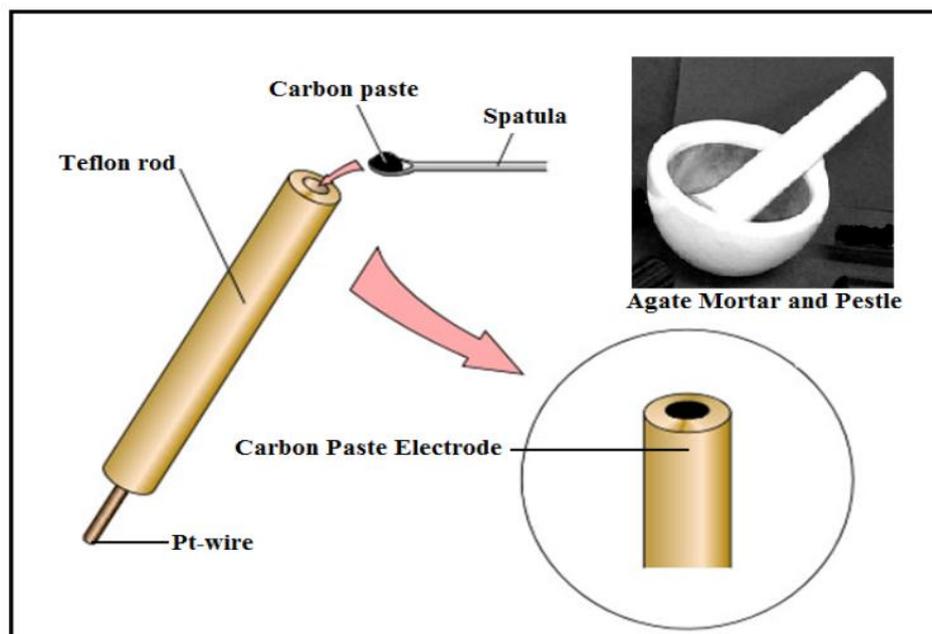


Figure 2- 1 : Electrode à pâte de carbone : préparation et remplissage.

Le principal inconvénient des CPE, qui limite leur applicabilité dans l'analyse pratique, est que le succès dans le travail avec des électrodes à base de pâte de carbone dépend de l'expérience de l'utilisateur. Bien que cela soit vrai pour n'importe quel type d'électrodes solides, les CPE sont plutôt un cas exceptionnel. Contrairement aux électrodes solides disponibles dans le commerce pour lesquelles les caractéristiques électrochimiques de base

sont comparables pour presque tous les produits de chaque fabricant, chaque unité de pâte de carbone est un cas spécifique, lorsque les propriétés physiques, chimiques et électrochimiques peuvent différer d'une préparation à l'autre. Pour cette raison, chaque électrode doit être étalonnée individuellement. Bien que ce ne soit pas un problème dans un environnement de recherche, ce serait un gros inconvénient pour les analyses de routine et de contrôle, particulièrement dans un environnement industriel.

### **2.2.2. Modification de la pâte de carbone (MCPE)**

Outre le carbone et le liant huileux, l'électrode pourrait contenir un troisième composant qui la modifierait, lui donnant de nouvelles propriétés, telle la sensibilité. En général, les CPE sont populaires parce que les pâtes de carbone sont faciles à obtenir à un coût minimal et sont particulièrement appropriées pour la préparation d'un matériau d'électrode modifié avec des mélanges d'autres composés donnant ainsi à l'électrode certaines propriétés déterminées. Les électrodes ainsi fabriquées sont des capteurs hautement sélectifs pour l'électrochimie inorganique et organique [5].

En général, la modification consiste à ajouter une petite quantité (jusqu'à 30 % en masse) du troisième composant au mélange graphite/liquide organique. Le but principal de la modification d'une électrode est d'améliorer ses performances analytiques, soit en augmentant sa sensibilité et sa sélectivité ou en protégeant la surface de réactions indésirables. Ainsi, il y a quatre raisons principales pour modifier les CPE [6]:

1. préconcentration préférentielle des composants de l'analyte ;
2. exploitation des réponses électrochimiques catalytiques ;
3. immobilisation de molécules impliquées dans les réactions électrochimiques ;
4. altération des propriétés physiques de la surface de l'électrode.

Parmi les divers modificateurs, on utilise des composés chimiques et des réactifs analytiques, des échangeurs d'ions, des substances humiques, des matrices contenant de la silice, des minéraux argileux ainsi que des matières carbonées [4,5]. Le dernier groupe de modificateurs comprend, entre autres les nanotubes de carbone [7], noirs de carbone [8,9], les tamis moléculaires au carbone[4], le graphène [7,9,10], et les carbones activés [8]. Des résultats similaires (amélioration des courants enregistrés) ont également été obtenus pour d'autres électrodes modifiées au carbone[8,11].

### 2.2.3. Activation électrochimique de la pâte de carbone

Malgré le fait que les électrodes construites à partir de substrats de carbone présentent de faibles courants de fond sur une large gamme de potentiels, les vitesses de transfert d'électrons observées pour les procédés redox à ces surfaces sont souvent plus lentes que celles observées pour les surfaces d'électrodes métalliques, par conséquent, les électrodes au carbone présentent souvent des surtensions importantes. Pour augmenter les vitesses de transfert d'électrons, divers traitements chimiques, thermiques et électrochimiques, et d'autres procédés de traitement de surface ont été développés pour les électrodes de carbone, et qui ont montré une réponse d'électrode améliorée [12].

Dans le cas des pâtes de carbone, les processus et les phénomènes associés à l'activation à des potentiels positifs (anodisation) sont principalement interprétés comme, une oxydation partielle de la surface des particules de graphite exposées à la solution. Au cours de leur activation, divers groupes fonctionnels contenant de l'oxygène sont formés et protonés instantanément (voir la figure 2-2).

De ce fait, ces fragments deviennent nettement hydrophiles et repoussent les molécules hydrophobes du liant. Ainsi, l'anodisation conduit à l'enlèvement de la couche lipophile du liquide de liant et entraîne les principaux changements des conditions de surface aux CPEs. Leur surface devient hydrophile et est plus ou moins comme celle des graphites solides. Ceci est d'une importance majeure dans l'électrochimie organique où les procédures d'anodisation peuvent améliorer de manière significative la cinétique de réaction souvent défavorable aux CPE et éliminer les produits de réaction indésirables de la surface de l'électrode. En outre, l'anodisation peut également être un moyen très efficace d'améliorer la sensibilité des électrodes [4].

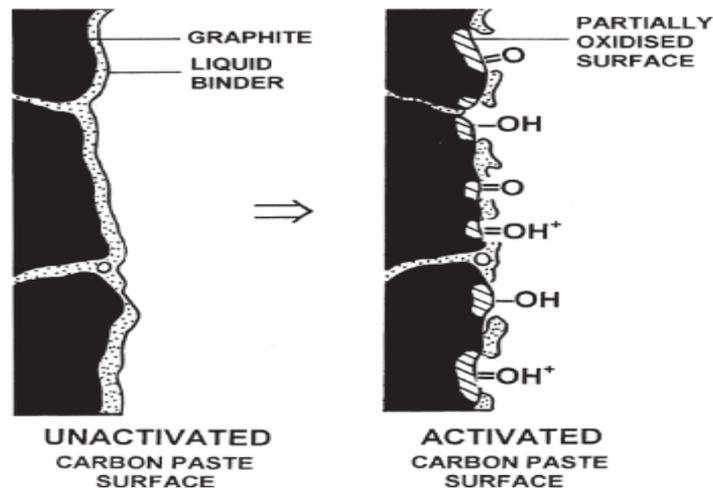


Figure 2- 2 : Activation anodique de la surface de la pâte de carbone, vue schématique.[4]

## 2.3. Les résidus de phénylurées dans l'environnement

Les pesticides et leurs résidus sont des polluants majeurs de l'environnement et une potentielle menace réelle pour l'écosystème et la santé humaine. Les utilisations non rationnelles de composés agricoles ont de nombreuses conséquences négatives et conduisent à la pollution des sols, des fruits, des légumes, des eaux de surface et des eaux souterraines[13].

### 2.3.1. Les pesticides dans l'eau

De plus, ces composés représentent une grande famille des micropolluants organiques persistants, caractérisés par : leurs persistances, leurs toxicités et leurs bioaccumulations dans l'environnement. Le nombre croissant de pesticides utilisés dans l'industrie agricole et dans d'autres applications a rendu le suivi de l'utilisation et de l'impact de ces composés une préoccupation croissante de la communauté scientifique [14].

Par conséquent, il est urgent de mettre au point de nouvelles procédures pour la détermination des faibles quantités de ces polluants dans les différentes matrices. L'analyse des pesticides pose des problèmes particuliers, car ils appartiennent à des groupes chimiques différents, présentent un large éventail de polarités et de caractéristiques chimiques, et leur concentration dans les matrices complexes des échantillons environnementaux est très faible.

Ici, la chimie analytique joue un rôle vital dans la protection de l'environnement, en répondant au défi de fournir une caractérisation qualitative et quantitative exprimant la présence réelle des pesticides et de leurs taux dans l'échantillon à contrôler.

### 2.3.2. Définition des phénylurées (PUs)

Les herbicides à base d'urée forment, avec les dérivés phénoxy et les triazines, le plus important groupe d'herbicide agricole. Les dérivés d'urée sont des herbicides appliqués habituellement sous forme d'émulsions aqueuses à la surface du sol.

Les herbicides de nature urée contiennent un pont d'urée substitué par la triazine, le benzothiazole, le sulfonyle, phényle, alkyle ou autres fractions. Les familles principales des pesticides à base d'urée sont : les sulphonylurée (SU), les benzoyl-urée (BU) et les phénylurées (PUs) [15].

La structure générale phénylurée (PU) est le phényl-NH-C (O) -NR<sub>2</sub> (substitué). Le cycle phényle est souvent substitué par des atomes de chlore ou de brome, mais les substitutions méthoxy, méthyle, trifluorométhyle ou 2-propyle est également possible. La plupart des PU sont des N-diméthyl PU, mais une combinaison d'un substituant méthyle et d'un autre groupe se produit également.

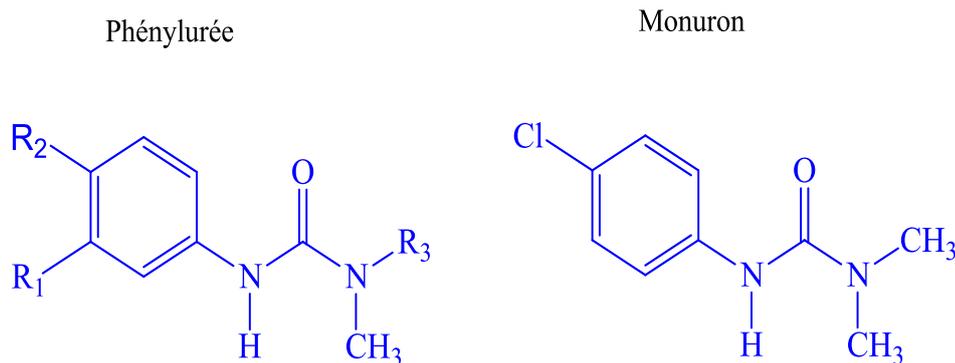


Figure 2- 3 : Structure générale des phénylurées et structure du monuron.

### 2.3.3. Utilisation des phénylurées

La bonne efficacité des phénylurées, est leur faible toxicité à petites doses par rapport aux autres produits, est bien connue [16]. Les PUs sont utilisés comme herbicides sélectifs et non sélectifs, y compris comme herbicides systémiques pour lutter contre les dicotylédones et les graminées dans les céréales et autres cultures, en tant qu'herbicides dans les zones urbaines et agricole, et comme algicides dans les peintures et les revêtements [17].

Contrairement à ces avantages, ces herbicides présentent des inconvénients majeurs : leurs faibles biodégradabilités et leurs solubilités élevées dans l'eau, ce qui les a rendus largement distribués dans le milieu aquatique.

### 2.3.4. Contamination des eaux par les phénylurée

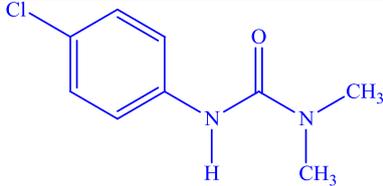
La pollution des réservoirs d'eau par les pesticides est devenue fréquente [18]. Les phénylurées pénètrent dans l'environnement à travers la dérive de pulvérisation, le ruissellement de champs traités et lessivage dans les eaux souterraines. Malgré qui ils soient instables photochimiquement, ils persistent dans l'eau pendant plusieurs jours ou plusieurs semaines en fonction de la température et pH [19] ; elles peuvent demeurer dans le sol, dans l'eau souterraine [20] et les eaux de surface [21], et Ils présentent un risque toxicologique pour les humains et la faune.

Une large utilisation de certaines phénylurées, est leurs applications sur les chemins de fer entraînant une contamination des eaux souterraines en raison du phénomène de lessivage. Un phénylurée, utilisé dans la culture du coton et dans les cultures fruitières, c'est le diuron qui est le troisième pesticide le plus dangereux pour les ressources en eaux souterraines [18].

### 2.3.5. Le monuron

Monuron ou 1- (4-chlorophényl) -3,3-diméthylure un CAS 150-68-5 (tableau 2-1), est un herbicide sélectif non systématique et inhibiteur de photosynthèse [22]. Il a été introduit en 1952, et a été utilisé pour lutter contre les graminées et les mauvaises herbes dans les zones non agricoles. Bien qu'il n'y ait pas de données disponibles, et il n'est pas classé quant à sa cancérogénicité pour l'homme (groupe III) [23], il a été constaté que le monuron produit des tumeurs rénales et hépatiques chez le rat mâle, et certains de ces produits de métabolites possibles (dérivés du phénol, l'aniline) sont connus pour leur risque cancérogène[24].

**Tableau 2- 1** : Structure et propriétés chimiques du monuron 1- (4-chlorophényl) -3,3-diméthylure.

Structure chimique	Formule chimique	Masse moléculaire /g mol <sup>-1</sup>	Solubilité dans l'eau/ mg L <sup>-1</sup>	Log K <sub>ow</sub> <sup>1</sup>	pKa	H Donneur/accepteur
	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O	198,65	89	3,25	/	/

<sup>1</sup> Logarithm of the octanol-water partition coefficient.

Dans le sol, le monuron est transformé en ses métabolites principaux par biodégradation lente (sa demi-vie dans le sol sur le terrain varie de moins de 30 jours à 166 jours). Elle est probablement la principale voie de dégradation du monuron dans l'eau, où il peut persister jusqu'à près de 8 semaines [22].

Bien qu'il y ait un manque d'informations concernant : le devenir du monuron dans l'eau, ses produits métaboliques, et sa toxicité pour l'homme, il est interdit dans certains pays. Ce qui rend le contrôle de son taux dans l'eau une étape très importante pour éviter tout risque qui en découle de la présence de cette molécule ou de ses produits de biodégradation dans les eaux de consommation. Connaissant que la limite posée par les communautés internationales pour tous les pesticides dans l'eau potable devrait être inférieure à  $0,5\mu\text{g L}^{-1}$ , et que la concentration maximale individuelle de pesticide est  $0,1\mu\text{g L}^{-1}$ .

## **2.4. Méthodes d'analyse des phénylurées**

Classiquement, les résidus d'herbicides phénylurées dans les échantillons environnementaux sont analysés par méthodes chromatographiques [25], la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) et la chromatographie en phase gazeuse (GC) [26]. Bien qu'elle soient utilisées, les méthodes de chromatographie gaz ne permettent généralement pas l'analyse de phénylurée facilement, en raison des ruptures de liaison HN-CO et de l'instabilité thermique, donnant l'aniline correspondante dans le four de vaporisation [27].

Les phénylurées sont concentrées avec une bonne récupération par extraction avec différents matériaux en phase solide (SPE) en ligne ou hors ligne, ou par extraction liquide-liquide. La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est la méthode la plus efficace pour la détection des phénylurées, couplée à un détecteur ultraviolet (UV) [28,29,30], spectroscopie de masse LC/MS [31], détecteur de fluorescence, ou un détecteur à diodes (DAD) avec une colonne de poste photolyse (PPD) après dérivatisation [32].

L'électrophorèse capillaire, munie d'un détecteur UV à une longueur d'onde  $\lambda=244\text{nm}$ , et après une étape de préconcentration à phase solide a été également utilisée pour séparer et quantifier cinq herbicides phénylurées dans l'eau, y compris le monuron. L'analyse a été faite dans un milieu tampon ( tampon phosphate) à un  $\text{pH} = 7,0$  en présence du surfactant anionique : le dodécylsulfate de sodium (SDS) [33]. Une autre étude utilise la

même technique dans les mêmes conditions, pour séparer et quantifier sept phénylurées, avec un détecteur électrochimique [34].

### **2.4.1. Méthode d'analyse électrochimique des phénylurées**

Ces méthodes chromatographiques permettent une détection et une quantification précises des phénylurées à l'état de traces. Cependant, ils nécessitent des étapes d'extraction et de nettoyage longues et compliquées, un personnel hautement qualifié, un équipement coûteux et ne sont pas pratiques pour l'analyse sur site [34].

La détection électrochimique des phénylurées et des pesticides en général, dans les échantillons d'eau est une technique en pleine croissance. Récemment, des méthodes de voltampérométrie très précises, simples, peu coûteuses, rapide et suffisamment sensibles ont été utilisées pour la détection d'un grand nombre de micropolluants électroactifs [35]. La première analyse électrochimique des phénylurées a été effectuée par polarographie [36]. Plus récemment; les études de détermination électrochimique des phénylurées ont été réalisées avec différentes configurations d'électrodes, telles le carbone vitreux et le carbone vitreux modifié [37,38], la microélectrode en fibres de carbone [39] l'oxyde de graphène, les nanotubes de carbone [40] et l'électrode à pâte de carbone [41,42,43].

### **2.4.2. Analyse de phénylurées utilisant une électrode à pâte de carbone**

Depuis son introduction dans les années 1950, l'électrode en pâte de carbone est devenue populaire pour la caractérisation des mécanismes et pour la quantification d'une grande variété d'espèces organiques électrochimiquement actives, y compris les pesticides [44]. Un simple mélange de poudres de carbone (graphite) et un liant (liquide collant) permet la confection de l'électrode de pâte de carbone non modifiée CPE [42,43]; ou chimiquement (ou biologiquement) modifiée (MCPE) [45,46], ils sont utilisées comme électrode de travail pour la détermination voltampérométriques des herbicides du type phénylurée dans les matrices environnementales.

L'électrode à pâte de carbone a été utilisée pour la détermination électrochimique du linuron dans l'eau et dans des extraits végétaux. La limite de détection obtenue après une étape de pré-concentration était de  $23,0 \mu\text{g L}^{-1}$  [43]. Une pâte de carbone « spéciales », mentionnées comme une possible alternatif de la pâte de carbone ordinaire, composé d'un mélange de poudres de graphite et du phosphate de tricrésyle liquide (TCP), a été utilisée pour

la caractérisation voltammétrique et la quantification du linuron dans des échantillons d'eau par voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV) avec une limite de détection LD = 0.38  $\mu\text{g mL}^{-1}$ [42].

Le linuron a été dosé par méthode voltammétrique dans des échantillons d'eau et de sol à l'aide d'une électrode à pâte de carbone modifiée par la sépiolite (un type d'argile), avec une LD=75 $\mu\text{g L}^{-1}$ [36]. Plus récemment, Une électrode à pâte de carbone modifiée par une zéolite prétraitée électrochimiquement a été utilisée pour quantifier le même composé dans de l'eau du robinet et d'eau distillée et dans des formulations agricoles, cette électrode a montré une augmentation significative des courants des pics d'oxydation du linuron, dans des conditions optimales. une limite de détection de 22,57  $\text{nmol L}^{-1}$  a été atteinte [45]. Cette méthode est rapide, peu sophistiquée ; et a été utilisé avec succès sur la majeure partie des molécules de phénylurées (tableau 2-2). Cependant, à notre humble connaissance, il n'y a pas eu de travaux étudiant la caractérisation électroanalytique ou la détermination du monuron utilisant une électrode à pâte de carbone.

**Tableau 2- 2 :** Domaine de liniarités et limite de detection pour l'analyse voltmetrique du linuron, diuron et féuron utilisant diverses configurations d'électrodes de travail.

Electrode modifiée	Méthode d'analyse	Analyte	Domaine de linéarité	LD	Référence
Électrodes de pâte de carbone modifiées par zéolithe et prétraitées électrochimiquement	SWV	linuron	87.36 to 625.72 $\text{nmol L}^{-1}$	22.57 $\text{nmol L}^{-1}$	[41]
CPE/ Sépiolite	DPV	linuron	/	301.9 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[46]
CPE	SWV	linuron	25.75 - 309.02 $\mu\text{g L}^{-1}$	23 $\mu\text{g L}^{-1}$	[43]
carbone vitreux dopé au bore	DPV	linuron	0.005-0.1 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	0.006 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	[37]
microélectrode en fibre de carbone	LSV	linuron	90 to 1310 $\text{ng mL}^{-1}$	80 $\text{ng mL}^{-1}$	[39]
Electrode de pâte de carbone à base de phosphate de tricrésyle (TCP-CPE)	DPV	linuron	1.25–44.20 $\mu\text{g mL}^{-1}$	0.38 $\mu\text{g mL}^{-1}$	[42]
électrode de carbone vitreux modifiée avec un film : composite d'oxyde de graphène réduit – nanoparticules d'or – Nafion	DPV	diuron	1.0 $10^{-9}$ to 1.0 $10^{-7}$ M	0.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[38]
composite de nanotube de carbone à parois multiples en oxyde de graphène (GO – MWCNT) /GC	Ampérom- -étrie	diuron	0.38- 9.0 $\mu\text{M mM}$	1.49 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[40]
		fenuron	0.9 - 47 $\mu\text{mol L}^{-1}$	4.96 $\mu\text{mol L}^{-1}$	

## Objectif du travail

Ainsi, ce chapitre étudie la caractérisation voltampérométrie du comportement du monuron et la façon dont il s'oxyde sur l'électrode de pâte à carbone (CPE) pré-activée anodiquement, par des techniques voltampérométriques (voltampérométrie cyclique et voltampérométrie à onde carrée), puis l'optimisation d'une méthode électroanalytique simple et directe pour déterminer sa concentration dans l'eau.

## 2.5. Partie expérimentale

### 2.5.1. Equipements et réactifs

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un potentiostat / galvanostat Autolab PGSTAT30 (Ecochemie, Pays-Bas) piloté par un logiciel GPES. Les expériences ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes à la température ambiante ( $25 \pm 1$  °C), en utilisant un fil de platine comme contre-électrode, une électrode au chlorure d'argent Ag / AgCl / KCl (3 M) comme électrode de référence et une électrode à pâte de carbone (CPE) comme une électrode de travail.

La voltampérométrie cyclique (CV) et la voltampérométrie à onde carrée (SWV) sont les techniques utilisées pour étudier le comportement électrochimique du monuron et puis l'analyser. Une solution mère de monuron (Sigma-Aldrich ; 99,7%) de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  est préparée quotidiennement en dissolvant cet herbicide dans un mélange acétonitrile : eau (50: 50, v : v).

Des solutions tampons au phosphate de concentration  $C = 0,2 \text{ M}$ , allant de pH 5.00 à pH 8.00 ont été utilisées comme électrolytes support. Ces solutions tampons ont été préparées en mélangeant différentes proportions de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Tous les autres réactifs étaient des réactifs de qualité analytique, utilisés sans aucun prétraitement.

### 2.5.2. Préparation de l'électrode de travail (CPE)

La pâte du carbone a été préparée en mélangeant du graphite (taille de particule  $<50 \mu\text{m}$ ) et de l'huile de Nujol (Sigma-Aldrich) à 80%: 20% (%massique). Le mélange a été homogénéisé dans un mortier pendant 15 min et inséré dans un tube en plastique muni d'un contact électrique. La surface de la pâte a été polie avec délicatesse sur un papier-filtre humide. En cas de besoin, une nouvelle surface est obtenue en poussant la pâte hors du tube,

en enlevant soigneusement l'excès et en polissant à nouveau la surface, et enfin rincée plusieurs fois à l'eau distillée.

### **2.5.3. Procédure expérimentale**

La méthode SWV utilisée comporte deux étapes : l'étape de préconcentration ou accumulation et l'étape de détection :

Dans l'étape de préconcentration, l'électrode de travail est placée dans une cellule de mesure sous potentiel d'activation ( $E = +1,7V$ ) dans un bécher contenant 20 mL d'une solution électrolyte (PBS 0,2M) pendant 30s. Après l'activation électrochimique, l'électrode à pâte de carbone est retirée, et rapidement transférée dans la cellule électrochimique pour accumuler l'analyte (le monuron) sous potentiel à circuit ouvert (OCP) pendant un temps d'accumulation donné et sous agitation constante pour assurer une accumulation (adsorption) optimale du monuron

Dans l'étape de détection, l'électrode soumise à un balayage de potentiel en mode onde carrée (SWV) pour assurer l'oxydation du monuron adsorbé à la surface de l'électrode activée. Les voltampérogrammes SWV ont été enregistrés à température ambiante et répétés trois fois.

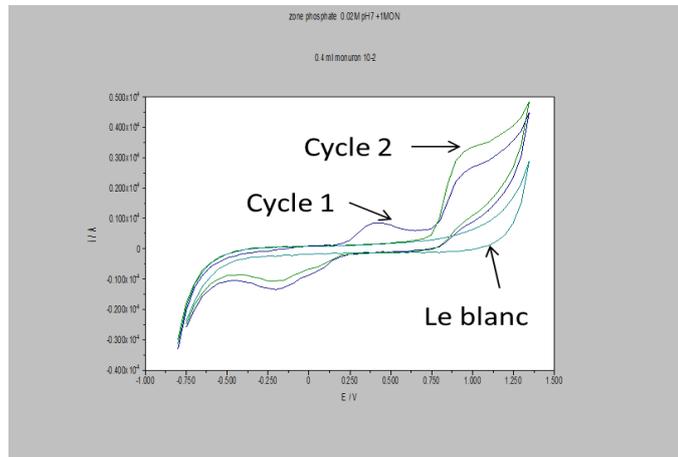
## **2.6. Etude du comportement électrochimique du monuron**

### **2.6.1. Voltampérométrie cyclique (CV)**

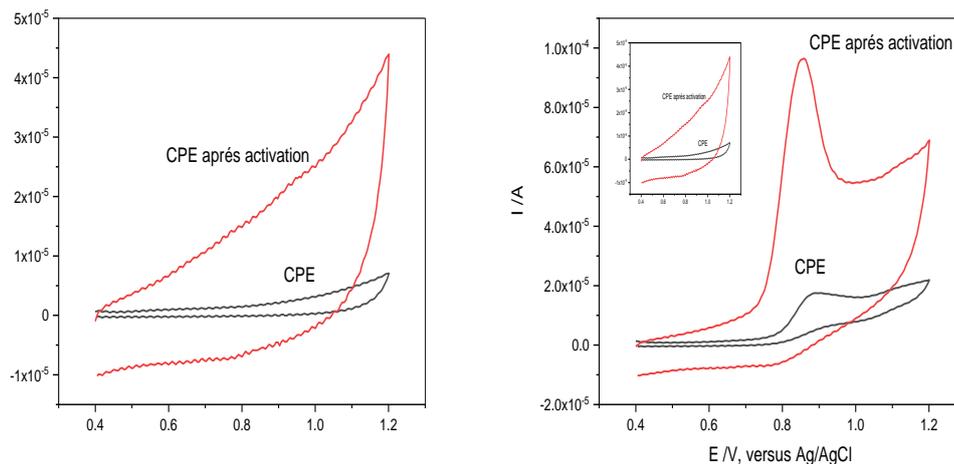
La voltampérométrie cyclique a été utilisée pour étudier le comportement électrochimique du monuron sur une électrode à pâte de carbone. La figure 2-4 montre les voltamogrammes cycliques obtenus pour une électrode à pâte de carbone inactivée et anodiquement activée en absence (a) et en présence d'une solution de monuron de  $19,66 \mu\text{g mL}^{-1}$  et pH 6,55 et la gamme de potentiel était de +0,40 à +1,20 V, pour une CPE non-modifiée (courbe a) le monuron présente un pic irréversible à un potentiel +0,91V. Alors qu'après activation anodique, il présente un pic irréversible anodique bien défini et fortement amélioré à un potentiel  $E_p = +0,85 \text{ V}$  (figure 2-5 b).

L'oxydation du monuron a entraîné l'apparition d'un nouveau signal de réduction à environ  $E = -0,25 \text{ V}$  (versus Ag/AgCl) au cours du premier demi-cycle (figure 2-4). Au deuxième cycle (sans agitation de la solution), un deuxième pic d'oxydation est apparu à un

potentiel 0.36V (versus Ag/AgCl). L'apparition de ces nouveaux signaux correspond, probablement, aux produits d'oxydation du monuron.



**Figure 2- 4 :** Voltammogramme cyclique (cycle 1 et 2) du monuron sur une électrode à pâte de carbone pré-activée, [Monuron] =19,66  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , pH =6,55.



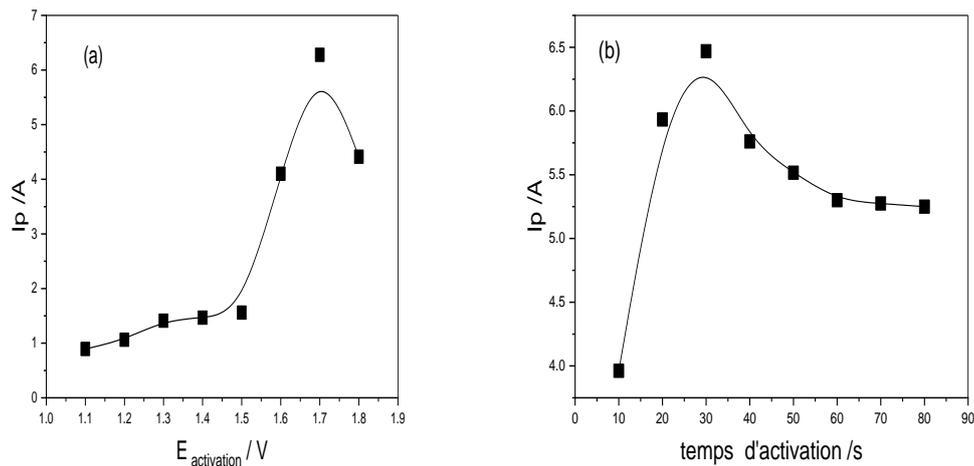
**Figure 2- 5 :** Voltampérogrammes cycliques utilisant une CPE non activée et utilisant une CPE activée anodiquement ; E activation = 1.7V, t activation = 30s ; (a) en l'absence et (b) en présence de monuron. [monuron] = 19, 66  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ; tampon phosphate 0, 2 M, pH 6,55,  $\nu = 0,8 \text{ V s}^{-1}$ .

### 2.6.2. Effet de l'activation de l'électrode sur le pic d'oxydation du monuron

Le prétraitement électrochimique (aussi appelé activation électrochimique) de la surface de l'électrode de travail est une procédure simple visant à améliorer la sensibilité et la sélectivité dans les analyses voltammétriques de certains composés organiques [47]. La polarisation anodique (ou cathodique) effectuée à des potentiels extrêmes, ainsi que le cycle anodique cathodique sont des procédures couramment utilisées pour prétraiter la surface des électrodes de carbone, y compris les électrodes en pâte de carbone [4].

L'électro-oxydation du monuron se produisant sur l'électrode à pâte de carbone activée anodiquement est significativement améliorée avec une augmentation de 68 fois du courant du pic et une diminution de 58,8 mV dans la valeur du potentiel comparée à celle de la CPE inactivée (figure 2-5). indiquant que l'activation de la pâte de carbone améliore la sensibilité de l'analyse ce qui est en accord avec la littérature[12,41].

Dans le cas de la pâte de carbone, les phénomènes associés à l'activation à un potentiel positif (anodisation) sont généralement interprétés par l'oxydation partielle de la surface des particules de graphite en contact directe avec la solution électrolyte. Pendant l'activation, divers groupes fonctionnels contenant de l'oxygène sont formés et immédiatement protonés. Par conséquent, ces particules deviennent nettement hydrophiles, repoussant les molécules hydrophobes du liant. Les conditions d'activation optimales se sont avérées être  $E_{\text{activation}} = 1,7$  V pour le potentiel d'activation et de  $t = 30$ s pour le temps d'activation.



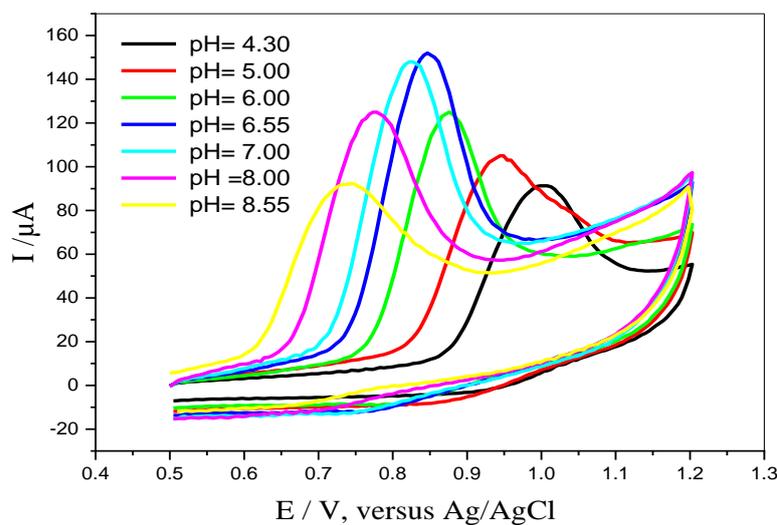
**Figure 2-6:** Effet du potentiel (a) et du temps d'activation anodique (b) sur l'intensité du pic d'oxydation de monuron. [monuron] =  $19,66 \mu\text{g mL}^{-1}$ , tampon phosphate 0,2 M, pH 6,55.

### 2.6.3. Effet de la nature et du pH de la solution électrolyte

Le premier paramètre étudié est la nature de l'électrolyte qui est un paramètre essentiel dans l'analyse électroanalytique. L'électrode à pâte de carbone a été étudiée dans différents électrolytes supports par voltampérométrie cyclique (CV) afin de sélectionner le meilleur milieu pour la détection du monuron. Les voltampérogrammes cycliques (figure non illustrée) du monuron sur une électrode CPE pré-activée dans une solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), d'acide chlorhydrique (HCl), de chlorure de potassium (KCl), de tampon acétate (ABS), de tampon phosphate (PBS) ont été étudiés pour une concentration de 0,1 M. Le meilleur résultat

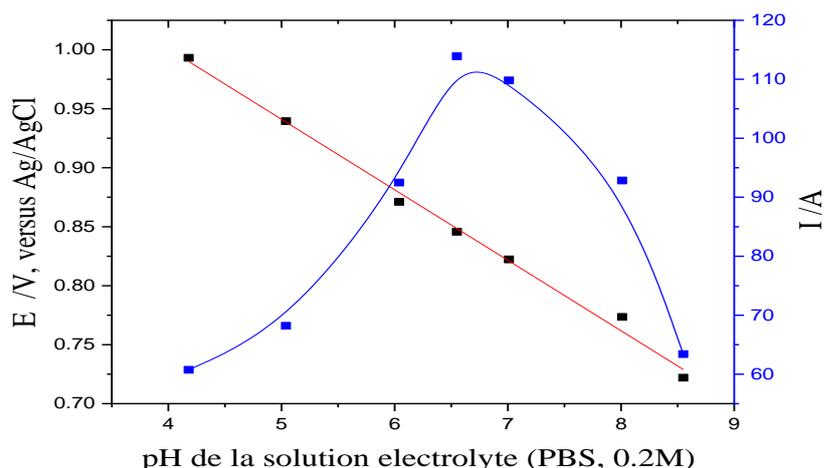
en matière de hauteur et de forme du pic du monuron a été enregistré dans une solution tampon phosphate. Par la suite une optimisation de la concentration de l'électrolyte support (PBS) révèle une valeur optima de  $C = 0,2M$ . Par conséquent, le tampon phosphate PBS  $0,2M$  a été choisi comme électrolyte support approprié dans toutes les expériences voltamétriques suivantes.

L'effet du pH sur le comportement électrochimique du monuron a été examiné en utilisant un tampon phosphate de  $0,2 M$  dans le domaine du pH de  $pH = 4,18$  à  $pH = 8,50$ , et après activation de l'électrode de travail comme décrit précédemment. La concentration de monuron était  $C = 19,67 \mu g mL^{-1}$  et les voltamogrammes (représentés dans la figure 2-7) ont été tracés dans le domaine du potentiel  $E = [0,5 \text{ à } 1,2 V]$ , à une vitesse de balayage de potentiel  $v = 0,8 V s^{-1}$ .



**Figure 2- 7 :** Voltampérogrammes cycliques de l'oxydation du monuron à différentes valeurs de pH.  $[monuron] = 19,67 \mu g mL^{-1}$  ;  $[PBS] = 0,2 M$ ;  $v = 0,8 V s^{-1}$ .

La figure 2-8 montre l'effet du pH de la solution électrolyte sur l'intensité et sur le potentiel du pic d'oxydation du monuron. L'intensité de ce pic d'oxydation ( $I_p$ ) augmente en augmentant le pH de  $pH = 4,18$  jusqu'à ce qu'il à atteindre un maximum à  $pH = 6,55$ . La diminution du courant du pic observée à un pH supérieur à  $6,55$  pourrait être attribuée à la diminution de la concentration en protons dans le système tampon ( $pK_a \approx 7,2$ ). Le pH  $6,55$  était donc la valeur de pH sélectionnée pour étudier le comportement électrochimique du monuron.



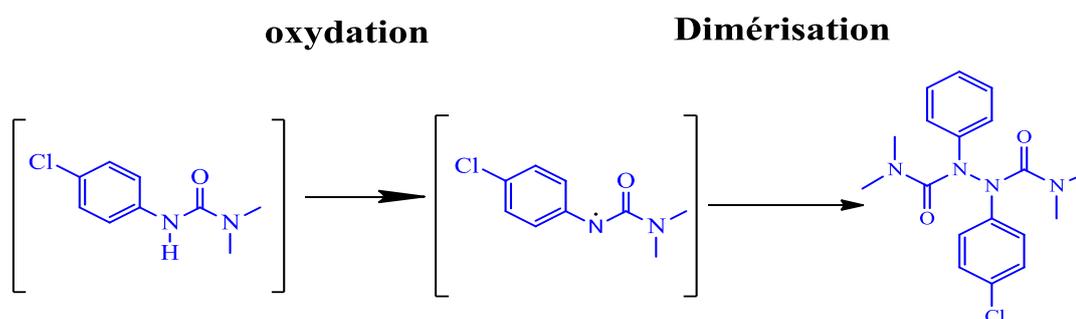
**Figure 2- 8:** Effet du pH sur le potentiel et sur l'intensité du pic d'oxydation du monuron. [monuron] = 19,67  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , [PBS] = 0,2 M;  $\nu = 0,8\text{Vs}^{-1}$ .

Le potentiel du pic du monuron ( $E_p$ ) s'est déplacé vers des potentiels moins positifs avec l'augmentation des valeurs de pH comme illustré à la figure 2-8, ce qui indique l'intervention de protons dans le processus électrochimique de l'oxydation du monuron. La relation entre  $E_p$  et pH est décrite par l'équation suivante :

$$E_p = -0,0583 \text{ pH} + 1,232 \quad , R^2 = 0,996 \quad \text{Équation 2- 1}$$

La valeur de la pente dans l'équation (2-1) est 0,0583, ce qui correspond presque à l'équation théorique de Nernst, montrant que le même nombre de protons et d'électrons est impliqué dans l'oxydation électrochimique du monuron.

Ce résultat est cohérent avec le mécanisme d'oxydation proposé pour des molécules de structure similaires le diuron et le fenuron [40,48,49], ainsi l'oxydation suit une voie d'élimination d'un électron et d'un proton pour produire un radical cationique intermédiaire avec dimérisation subséquente (Figure 2-9).



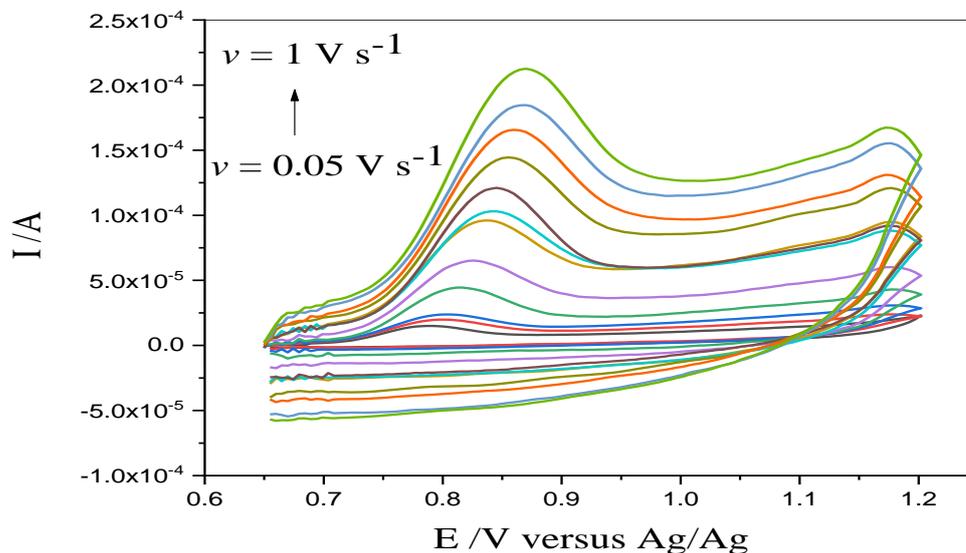
**Figure 2- 9 :** Le mécanisme proposé pour l'oxydation du monuron.

Le mécanisme d'oxydation proposé explique le rôle catalytique de l'activation de l'électrode de carbone. L'oxydation agressive de la surface carbonée conduit à la profilation des fonctionnalités carboxyles, générant une variété d'oxydes de surface [49]; les fonctionnalités hydroxyles sont responsables de l'attaque nucléophile (élimination des protons), puis une dimérisation forme le produit final.

#### 2.6.4. Effet de la vitesse de balayage ( $\nu$ ) sur le pic d'oxydation

La figure 2-10 présente les voltamogrammes cycliques (CVs) de l'oxydation du monuron à différentes vitesses de balayage de potentiel ( $\nu$ ) compris entre 50 et 1000  $\text{mV s}^{-1}$ , sur une électrode à pâte de carbone pré-activée, sans accumulation, dans un tampon phosphaté ( $\text{pH} = 6,55$ ) contenant  $9,83 \mu\text{g mL}^{-1}$  de monuron.

Comme le montre la figure 2-10, le pic d'oxydation du monuron est observé dans la plage de potentiel de 0,75-0,90 V (versus Ag/AgCl), et se déplaçant davantage vers le potentiel positif avec l'augmentation de la vitesse de balayage de potentiel ( $\nu$ ). L'intensité de pic d'oxydation du monuron augmente régulièrement avec l'augmentation de la vitesse de balayage de potentiel.



**Figure 2- 10** : CV de l'électrode en pâte de carbone activée à des vitesses de balayage de 0,05, 0,08, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 1  $\text{Vs}^{-1}$  dans un tampon phosphate ( $\text{pH} 6,55$ ) contenant  $9,83 \mu\text{g mL}^{-1}$  de monuron.

La figure 2-11 présente la variation de l'intensité du courant ( $I_p$ ) en fonction de la vitesse de balayage de potentiel  $v$  (a) et en fonction de la racine carrée  $v^{(1/2)}$  (b).  $I_p$  vs.  $v$  montre une meilleure linéarité ( $R^2 = 0,998$ ) en comparaison avec la courbe  $I_p$  vs.  $v^{(1/2)}$  ( $R^2 = 0,971$ ), ce qui indique que le processus électrochimique implique un phénomène d'adsorption du monuron à la surface de l'électrode de travail [50]. Et le fait que le tracé de  $I_p$  en fonction du  $v^{1/2}$  ne passe pas par l'origine indiquer que cette oxydation anodique est suivie d'une réaction chimique homogène (dans notre cas : la dimérisation) [51].

$$I_p = 0,128v + 5,27 \quad , R^2 = 0,998 \quad \text{Équation 2- 2}$$

$$I_p = 4,926 v^{1/2} - 33,46 \quad , R^2 = 0,973 \quad \text{Équation 2- 3}$$

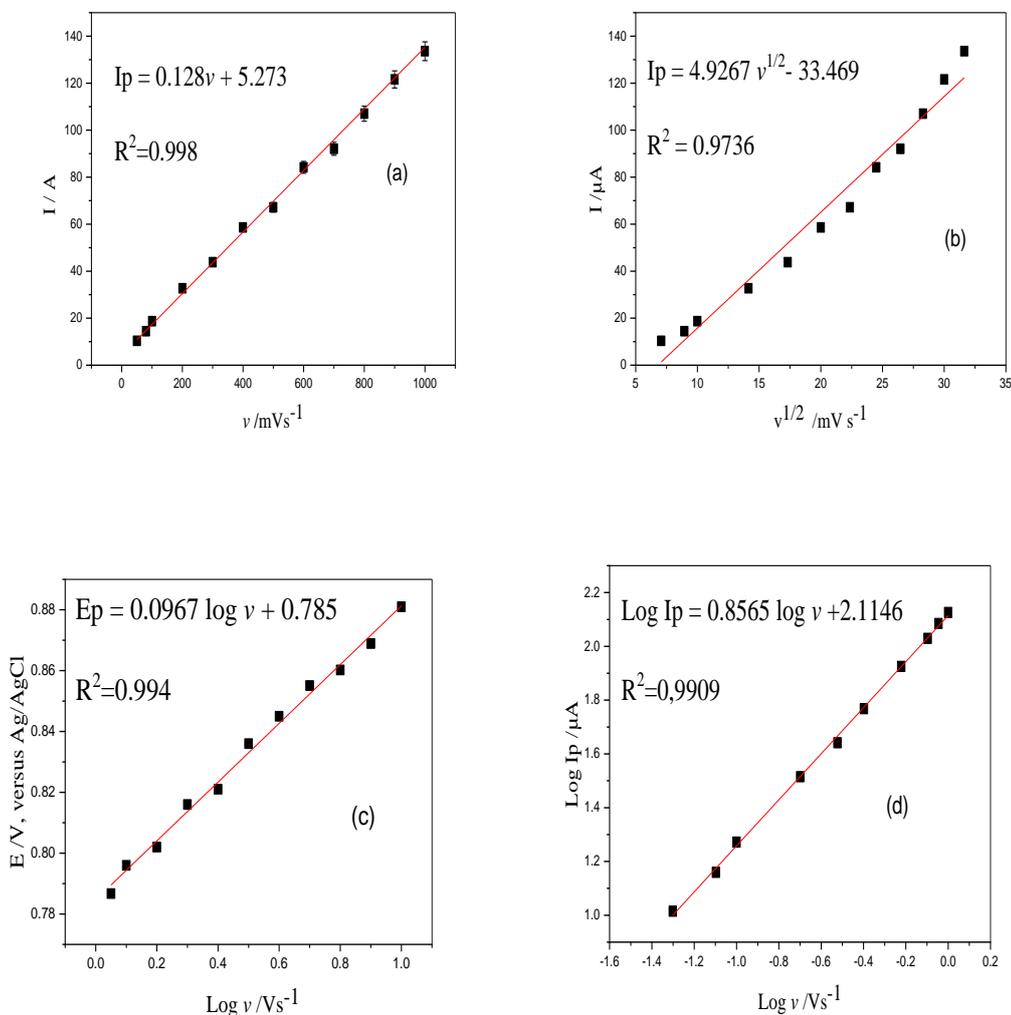


Figure 2- 11 : (a)  $I_p$  vs  $v$ , (b)  $I_p$  vs  $v^{1/2}$ , (c)  $E_p$  vs.  $\log v$ ,  $\log I_p$  vs.  $\log v$ , [monuron]=  $9,83 \mu g mL^{-1}$ , pH=6,55

La courbe Log  $I_p$  vs. Log  $v$  présentait une corrélation linéaire ; la valeur de la pente de 0,856 est attendue pour une réaction de l'électrolyte et de la surface de l'électrode (adsorption).[52,53]

$$\log I_p = 0,856 \log v + 2,11 \quad , R^2 = 0,991 \quad \text{Équation 2- 4}$$

Le changement du potentiel du pic observé lors de l'augmentation de la vitesse de balayage confirme l'irréversibilité de la réaction d'oxydation. Une relation linéaire entre le potentiel du pic  $E_p$  et le logarithme de la vitesse de balayage est exprimée par l'équation (2-5).

$$E_p = 0,097 \log v + 0,785 \quad , R^2 = 0,994 \quad \text{Équation 2- 5}$$

Cette linéarité est caractéristique d'un processus d'électrode totalement irréversible, contrôlé par adsorption [53]. Selon Laviron,  $E_p$  est défini par l'équation suivante :

$$E_p = E^{0'} + \left( \frac{2.303RT}{anF} \right) \text{Log} \left( \frac{RTk^0}{anF} \right) + \left( \frac{2.303RT}{anF} \right) \text{Log} v \quad \text{Équation 2- 6}$$

Où  $\alpha$  est le coefficient de transfert,  $k^0$  la constante de vitesse hétérogène standard de la réaction,  $n$  le nombre d'électrons transférés,  $v$  la vitesse de balayage de potentiel, et  $E^{0'}$  est le potentiel redox formel. Ainsi, la valeur de  $an$  peut être facilement calculée à partir de la pente de  $E_p$  vs. Log  $v$  (Equation 2-5), avec  $T = 298$  K,  $R = 8,314$  J / K mole et  $F = 96480$  C / mole.  $an$  a été calculé à 0.608. Pour une réaction irréversible, le coefficient de transfert anodique  $\alpha$  peut être compris entre 0,4 et 0,6 [54], de sorte que  $n$  et  $\alpha$  sont égaux à 1 et 0,608, respectivement.

D'après Bard et Faulkner [55] (page 252) pour une réaction à une seule étape, totalement irréversible, à un électron ( $n = 1$ ), telle que proposée pour l'oxydation du monuron,  $\alpha$  est donnée dans l'équation (6) :

$$a = \frac{0.047}{E_p - E_p^{1/2}} \quad \text{Équation 2- 7}$$

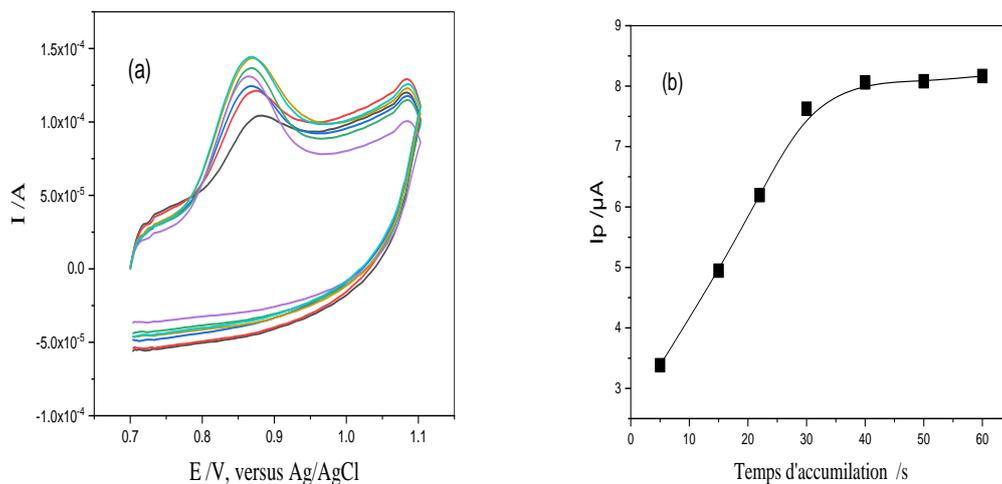
Où,  $E_p^{(1/2)}$  est le potentiel où le courant est à la moitié de la valeur du pic. Par conséquent, la valeur obtenue est  $\alpha$  compris entre 0,66 et 0,71, elle est cohérente avec  $\alpha$  calculé à partir de l'équation 2-5, et confirme le mécanisme d'oxydation à un électron ( $n = 1$ ).

Dans cette étude, la valeur de  $v = 0,8$  V s<sup>-1</sup> a été choisie comme une vitesse de balayage optimale car à cette valeur, la sensibilité était relativement élevée.

### 2.6.5. Effet du temps et du potentiel d'accumulation

Comme il est confirmé que le monuron s'adsorbe à la surface de l'électrode de travail, l'influence du temps et du potentiel d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation a été examinée, pour une solution de concentration de  $29,80 \mu\text{g mL}^{-1}$ , après activation anodique ( $E_{\text{activation}} = 1.7\text{V}$ , temps d'activation = 60s). Le temps d'accumulation a été testé juste après l'activation de l'électrode, sous agitation continue et en condition de circuit ouvert dans une plage de  $t = 5$  à 60 s, D'après la figure 2-11,  $t = 40$  s était le meilleur temps d'accumulation après lequel la surface de l'électrode est saturée et l'intensité du pic est devenue constante.

En changeant le potentiel d'accumulation, le courant du pic a légèrement varié, le potentiel d'accumulation n'a eu aucun effet notable sur le courant du pic d'oxydation du monuron. Par conséquent, l'accumulation a été effectuée dans des conditions de circuit ouvert, pour un temps  $t = 40\text{s}$ .



**Figure 2- 12 :** (a) Voltampérogrammes cyclique de l'oxydation de monuron pour différents temps d'accumulation à potentiel libre (b) effet du temps d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation du monuron.  $[\text{monuron}] = 29,80 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,55$ .

### 2.7. Analyse du monuron par voltampérométrie à onde carrée (SWV)

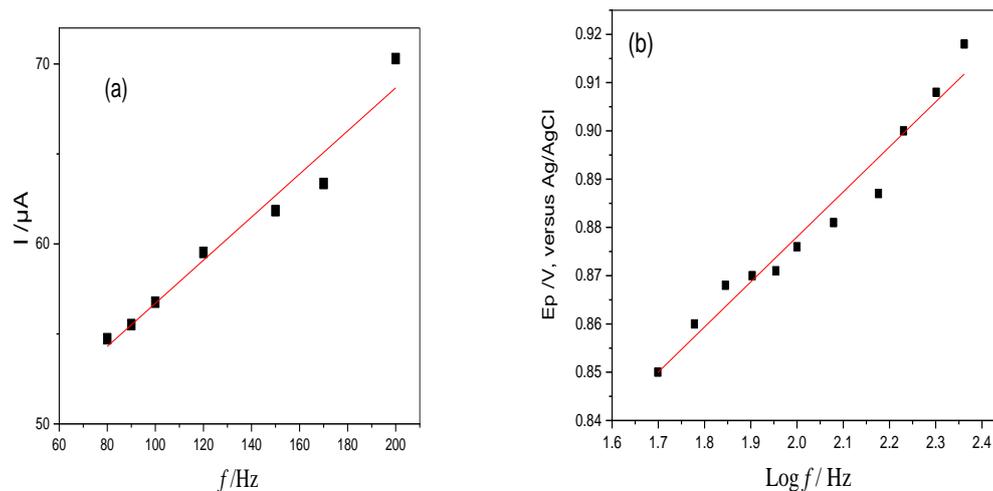
La voltampérométrie à ondes carrées après adsorption (Ad-SW) était la méthode voltammétrique utilisée pour déterminer la concentration de monuron dans les échantillons

d'eau. Les paramètres importants de la technique SWV sont la fréquence ( $f$ ) et la hauteur d'impulsion ( $\Delta E_a$ ) ont été étudiés.

### 2.7.1. Effet de la fréquence ( $f$ )

La fréquence est un paramètre important dans la voltampérométrie à ondes carrées. La dépendance de l'intensité du pic sur la fréquence dans la gamme de 80-250 Hz en fixant l'amplitude à  $\Delta E_a = 50$  mV et la vitesse de balayage a  $\nu = 0,8$  V s<sup>-1</sup> été examinée.

Une relation linéaire a été obtenue entre le courant du pic et la fréquence entre 100 et 230 Hz en raison de l'augmentation du taux de balayage effectif, mais à des valeurs de fréquence plus élevées, les hauteurs des pics ont diminué (figure 2-13). Ce comportement est caractéristique d'un processus totalement irréversible contrôlé par adsorption. Par conséquent, la fréquence de 200 Hz avec une meilleure intensité du pic et forme de voltampérogramme a été choisie pour d'autres expériences.



**Figure 2- 13:** Effet de la fréquence sur l'intensité (a) et le potentiel (b) ( $E_p$  vs  $\log f$ ) de pic d'oxydation du monuron.  $[\text{monuron}] = 1,59 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $\Delta E_a = 50$  mV,  $\nu = 0,8$  V s<sup>-1</sup>.

La dépendance du potentiel du pic ( $E_p$ ) sur le logarithme de la fréquence a également été examinée. Pour une réaction d'adsorption irréversible, la courbe de  $E_p$  par rapport à  $\log f$  montre une droite qui pourrait être donnée par l'équation suivante:  $\frac{\Delta E}{\Delta \log f} = \frac{2,3RT}{anF}$  [56]:

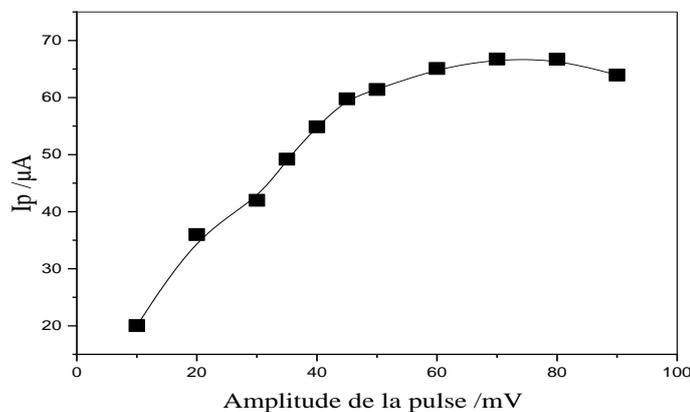
$$E_p = 0,0933 \log f + 0,6915, \quad R^2 = 0,9841$$

Équation 2- 8

$\alpha n = 0,632$ , cette valeur de  $\alpha n$  est en bon accord avec la valeur obtenue par voltampérométrie cyclique.

### 2.7.2. Effet de la hauteur d'impulsion ( $\Delta E_a$ )

La hauteur de l'impulsion ( $\Delta E_a$ ) a été examinée dans la gamme de 10 à 100 mV (figure 2-14). Les intensités des pics augmentés avec l'augmentation de la hauteur de l'impulsion en régression linéaire jusqu'à  $\Delta E_a=50$  mV, et atteignent un plateau compris entre 60 et 90 mV, avec une valeur maximale à  $\Delta E_a = 70$  mV sans aucune déformation de la forme du pic. Ainsi,  $\Delta E_a = 70$  mV a été choisi comme amplitude d'impulsion optimale pour toutes les expériences ultérieures.



**Figure 2- 14:** Effet de  $\Delta E_a$  sur l'intensité du pic d'oxydation du monuron, [monuron]= 1,59 $\mu\text{g mL}^{-1}$ , pH= 6,55,  $f=200$  Hz,  $v=0,8\text{V s}^{-1}$ .

### 2.7.3. Détermination analytique du monuron

La détermination quantitative du monuron utilisant une l'électrode de pâte de carbone est basée sur la relation linéaire entre l'intensité du courant du pic obtenu par voltammétrie à onde carrée (SWV) (figure 2-15) et la concentration du monuron. Tous les voltammogrammes à onde carré ont été corrigés en utilisant la moyenne mobile avec une fenêtre de pas de 3 mV inclus dans le logiciel GPES version 4.9. Ce traitement mathématique améliore la visualisation et l'identification des pics sur la ligne de base sans introduire aucun changement [57]. Néanmoins, ce traitement des voltampérogrammes originaux a été utilisé dans la présentation de tous les voltampérogrammes expérimentaux pour une meilleure et plus claire identification des pics. Les valeurs des hauteurs des pics présentées dans tous les graphiques ont été déterminées à partir des voltampérogrammes non traités d'origine.

La figure 2-16 représente la corrélation linéaire entre la hauteur du pic d'oxydation du monuron et sa concentration dans les conditions expérimentales optimales. Elle montre deux gammes linéaires de concentrations allant de 1,986 à 0,39  $\mu\text{g mL}^{-1}$  ( $8 \times 10^{-6}\text{M}$  -  $1,98 \times 10^{-6}\text{M}$ ) et de 0,357 à 0,079  $\mu\text{g mL}^{-1}$  ( $1,9 \times 10^{-6}\text{M}$  -  $3,5 \times 10^{-7}\text{M}$ ), (tableau 2-3).

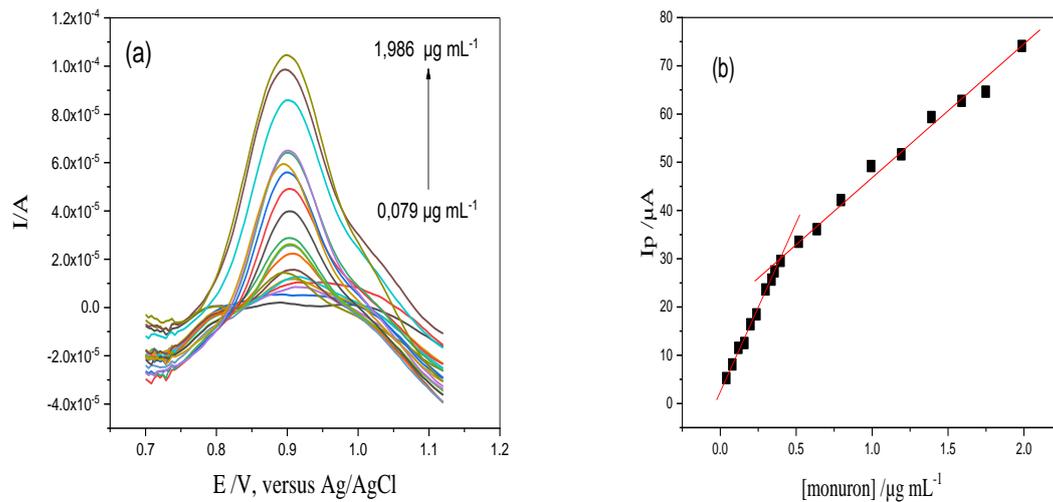
L'écart-type de l'échantillon SD, et l'ordonnée à l'origine b ont été utilisés pour calculer la limite de détection ( $LD = 3SD / b$ ) et la quantification ( $LQ = 10SD / b$ ). Où (SD) est l'écart-type de l'interception de la courbe d'étalonnage linéaire d'au moins trois courbes indépendantes et b est la pente de la courbe d'étalonnage. Les limites de détection et de quantification calculées sont respectivement de 0,016  $\mu\text{g mL}^{-1}$  et 0,054  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

La répétabilité des résultats a été évaluée quatre fois pour une concentration de 0,397  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Les résultats ont été excellents, pour la répétabilité la mesure de courant était de 1,85% RSD. Pour la stabilité de l'électrode de travail, les expériences ont été établies à des jours différents, et différentes solutions étalons, la mesure actuelle était de 3,64%. Les faibles valeurs de RSD montrent une bonne stabilité de la pâte de carbone et une bonne précision de la méthode proposée pour la détermination du monuron par ad-SWV.

**Tableau 2- 3** : Paramètres analytiques de la courbe d'étalonnage du monuron.

Parameters analytiques	Ad-SWV	
Intervalle de concentration [ $\mu\text{g mL}^{-1}$ ]	<b>1,986-0,39</b>	<b>0,357-0,079</b>
interception [ $\mu\text{A}$ ]	19,837	2,518
Pente [ $\mu\text{A}/\mu\text{g mL}^{-1}$ ]	27,095	69,103
Coefficient de corrélation $R^2$	0,9903	0,9938
Precision [SD%] de l'intercepte <sup>1</sup>	0,372	
Limite de détection (LD) [ $\mu\text{g mL}^{-1}$ ]	<b>0,0163</b>	
Limite de quantification (LQ) [ $\mu\text{g mL}^{-1}$ ]	<b>0,0541</b>	

<sup>1</sup>: l'écart type d'interception de la courbe d'étalonnage de 4 courbes indépendantes



**Figure 2- 15:** (a) Voltampérogrammes de l'oxydation de monuron sur l'électrode en pate de carbone à différentes concentrations : 1.986, 1.74, 1.59, 1.40, 1.20, 1.00, 0.80, 0.63, 0.52, 0.39, 0.35, 0.33, 0.29, 0.23, 0.19, 0.159, 0.12, 0.079 µg mL<sup>-1</sup>. (b) Intensité du pic d'oxydation du monuron en fonction de sa concentration. pH =6,55,  $\nu = 0,8 \text{ V s}^{-1}$ ,  $t_{\text{accumulation}} = 40 \text{ s}$ ,  $f = 200 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_a = 70 \text{ mV}$ .

#### 2.7.4. Effet des interférents sur l'intensité du pic d'oxydation du monuron

Le courant d'oxydation ( $I_p$ ) du monuron a été évalué, en utilisant des rapports de monuron à 1: 1000. L'interférence des ions inorganiques ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) sur l'intensité  $I_p$  a été testée pour une concentration de 1,748 µg mL<sup>-1</sup> ( $8.8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ). Aucune de ces molécules et éléments n'a eu d'influence significative sur l'intensité du pic. L'applicabilité de la méthode proposée pour quantifier des molécules organiques susceptibles d'interférer avec la mesure des courants des pics a été évaluée pour le phénol, le bisphénol, le 1 naphthol, et le résorcinol à un rapport de 1: 1 (monuron : interférent). Les ions et les molécules organiques énumérées ci-dessus n'ont pas eu d'effet sur la quantification du monuron (tableau 2-4).

**Tableau 2- 4:** Influence des interférents sur le taux de recouvrement du monuron.

<b>Ion</b>	<b>Intensité du pic [<math>\mu\text{A}</math>]<sup>a</sup></b>	<b>Erreur relative%</b>	<b>Récupéré %</b>
<b>Monuron</b>	64.3	/	/
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	63.9	-0.4	99.37
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	64.1	-0.2	99.60
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	63.03	-1.27	98.02
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	63.8	-0.5	99.22
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	63.71	-0.59	99.08
<b>NaCl</b>	65.1	+0.8	101.24
<b>NaSO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	63.41	-0.89	98.61
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	62.75	-1.55	97.58

<sup>a</sup>: la moyenne de trois déterminations

## 2.8. Application de la méthode proposée pour l'analyse du monuron dans l'eau

Pour évaluer la méthode, des échantillons d'eau du robinet et d'eau distillée ont été enrichis de quantités suffisantes de monuron pour produire des concentrations de 0,795 et 0.298  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Ces quantités ont été déterminées par ad-SWV dans les conditions expérimentales optimales, à l'aide de la méthode d'ajout standard. L'eau distillée a été utilisée pour son absence d'interférences potentielles avec l'intensité des pics d'oxydation du monuron.

Les taux de récupération (R%) varient de 90,83% à 101,58% et l'écart-type relatif (RSD) varie de 1,98% à 5,76%. ces bons résultats en plus de la simplicité de la méthode indiquent l'efficacité de la méthode développée pour déterminer le monuron dans l'eau avec une bonne précision et des résultats satisfaisants.

**Tableau 2- 5:** Détermination de la concentration du monuron dans des échantillons d'eau distillée et d'eau du robinet (n = 4).

Echantillon	Ajouté [ $\mu\text{g mL}^{-1}$ ]	Trouvé [ $\mu\text{g mL}^{-1}$ ]	R%	RSD% <sup>1</sup>
Eau distillée	0,7946	0,7890	99,29	1,98
	0,2979	0,2846	95,53	4,81
Eau de robinet	0,7946	0,8072	101,5	5,76
	0,2979	0,2706	90,83	5,6

<sup>1</sup>: n=4

## 2.9. Conclusion

Ce chapitre a étudié l'analyse d'un pesticide, le monuron, par une méthode électrochimique, volt - ampérométrie utilisant une électrode à pâte de carbone confectionnée in situ au laboratoire. Celle – ci constitue une originalité scientifique et technologique. Cette méthode a permis, pour la première fois, une analyse sensible et précise du monuron dans l'eau (distillée et eau de robinet).

Les résultats de cette étude montrent, à la fois, le comportement électrochimique et la détermination quantitative de l'herbicide monuron par voltampérométrie cyclique (CV), utilisant une électrode à pâte de carbone non modifiée, et activée électrochimiquement à un potentiel anodique. Les résultats démontrent que le monuron s'oxyde à un seul pic à  $E=+0,85\text{V}$  (versus Ag/AgCl), ce pic est bien meilleur après l'activation électrochimique anodique de l'électrode.

L'oxydation électrochimique du monuron à la surface de l'électrode à pâte de carbone est interprétée comme un mécanisme de surface. Ainsi le monuron est adsorbé à la surface de l'électrode avant d'être oxydé ; on a déduit à un mécanisme et mono électron mono proton suivi d'une dimérisation homogène de la molécule analysée.

Les conditions optimales pour la détermination quantitative du monuron par voltampérométrie à onde carrée (SWV) ont aussi été déterminées. La méthode proposée était linéaire dans deux gammes de concentrations de 0,98 à 0,4  $\mu\text{g mL}^{-1}$  et de 0,08 à 0,35  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . La limite de détection LD = 0,0163  $\mu\text{g mL}^{-1}$  (82,05 ng / L) et la limite de quantification LQ = 0,054 (272,33 ng / L). L'écart type relatif dans l'eau distillée et naturelle n'a pas dépassé 5,7%.

La méthode proposée est très sensible et rapide ne nécessitant aucune dérivation ou l'utilisation de réactifs organiques. Elle pourrait être une alternative viable aux méthodes chromatographiques, lourdes, sophistiquées et coûteuses.

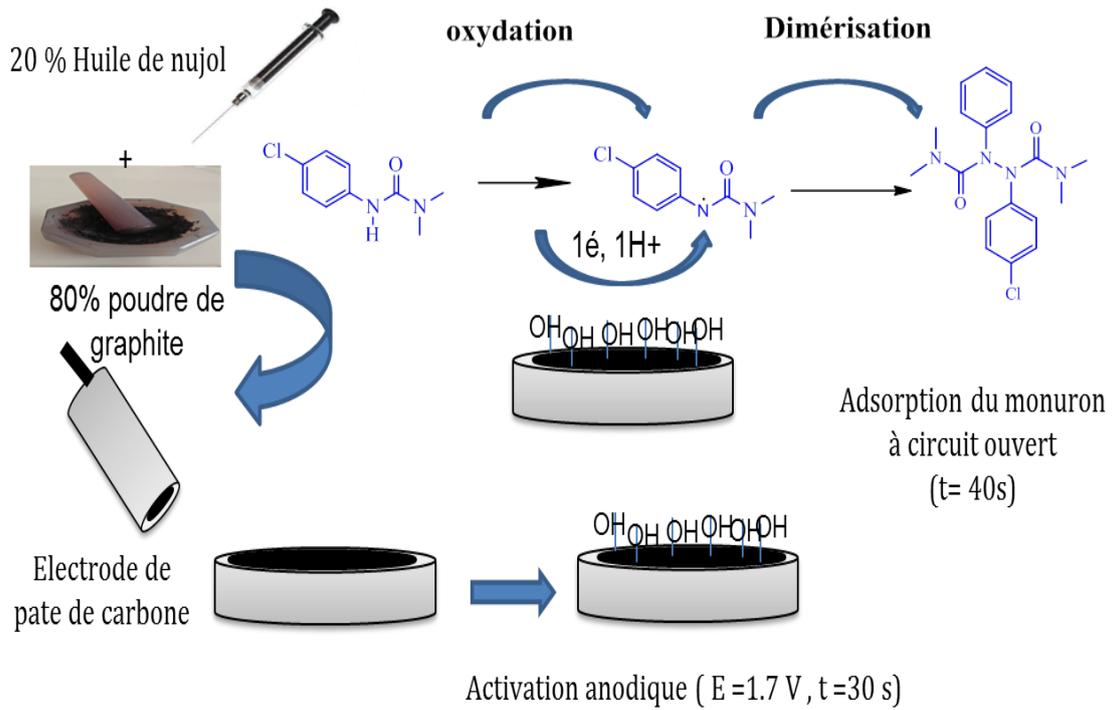


Figure 2- 16 : Résumé graphique du chapitre II.

## Références bibliographiques

- [1] R.L. Mccreery, Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry, Am. Chem. Soc. 108 (2008) 2646–2687.
- [2] I. Corb, F. Manea, C. Radovan, A. Pop, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, Carbon-based composite electrodes: Preparation, characterization and application in electroanalysis, Sensors. 7 (2007) 2626–2635.
- [3] A.M. Ashrafi, L. Richtera, Preparation and characterization of carbon paste electrode bulk-modified with multiwalled carbon nanotubes and its application in a sensitive assay of antihyperlipidemic simvastatin in biological samples, Molecules. 24 (2019).
- [4] P. Taylor, I. Švancara, K. Vyt, I. Svancara, Critical Reviews in Analytical Chemistry Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis Electroanalysis, Crit. Rev. Anal. Chem. 31 (2010) 37–41.
- [5] J. Zima, I. Švancara, J. Barek, K. Vytřas, Recent advances in electroanalysis of organic compounds at carbon paste electrodes, Crit. Rev. Anal. Chem. 39 (2009) 204–227.
- [6] K. Kalcher, Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis, Electroanalysis. 2 (1990) 419–433.
- [7] A. Wong, M. Scontri, E.M. Materon, M.R.V. Lanza, M.D.P.T. Sotomayor, Development and application of an electrochemical sensor modified with multi-walled carbon nanotubes and graphene oxide for the sensitive and selective detection of tetracycline, J. Electroanal. Chem. (2015).
- [8] K. Kuśmierk, M. Sankowska, K. Skrzypczyńska, A. Świątkowski, The adsorptive properties of powdered carbon materials with a strongly differentiated porosity and their applications in electroanalysis and solid phase microextraction, J. Colloid Interface Sci. 446 (2015) 91–97.
- [9] K. Skrzypczyńska, K. Kuśmierk, A. Świątkowski, Carbon paste electrodes modified with various carbonaceous materials for the determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by differential pulse voltammetry, J. Electroanal. Chem. (2016).
- [10] F. Li, J. Li, Y. Feng, L. Yang, Z. Du, Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid, Sensors Actuators, B Chem. (2011).
- [11] T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, G. Milczarek, Kraft lignin and silica as precursors of advanced composite materials and electroactive blends, J. Mater. Sci. (2014).
- [12] K. Ravichandran, R.P. Baldwin, Enhanced Voltammetric Response by Electrochemical Pretreatment of Carbon Paste Electrodes, Anal. Chem. 56 (1984) 1744–1747.
- [13] M. Richardson, Pesticides - friend or foe?, Water Sci. Technol. 37 (1998) 19–25.
- [14] A. Navaratne, N. Priyantha, Chemically Modified Electrodes for Detection of Pesticides, Methods. (n.d.) 453–464.
- [15] S. Morais, M. Correia, V. Domingues, C. Delerue-Matos, Urea Pesticides, Pestic. - Strateg. Pestic. Anal. (2012).
- [16] V. Concialini, M.T. Lippolis, G.C. Galletti, Preliminary studies for the differential-pulse polarographic determination of a New Class of Herbicides: Sulphonylureas, Analyst. 114 (1989) 1617–1619.
- [17] J.W. Eichelberger, J.J. Lichtenberg, Persistence of Pesticides in River Water, Environ. Sci. Technol. 5 (1971) 541–544.
- [18] H. Cederlund, E. Börjesson, K. Öneby, J. Stenström, Metabolic and cometabolic degradation of herbicides in the fine material of railway ballast, Soil Biol. Biochem. (2007).
- [19] M.E. Leon-Gonzalez, A. Townshend, Determination of organophosphorus and carbamate pesticide

- standards by liquid chromatography with detection by inhibition of immobilized acetylcholinesterase, *J. Chromatogr. A.* 539 (1991) 47–54.
- [20] G. Matthews, *The Pesticide Manual, Crop Prot.* 17 (1998) 613. doi:10.1016/s0261-2194(97)00118-x.
- [21] M.L. Schmatz, *Phenylurea Herbicides in the Aquatic Environment - Sources and Elimination Processes A*, 57 (1998) 483–502.
- [22] L.-G. Kong, Z.-C. Tan, J.-T. Mei, L.-X. Sun, X.-H. Bao, *Thermodynamic studies of monuron*, *Thermochim. Acta.* 414 (2004) 131–135.
- [23] U. States, E. Protection, *Federal Register*, (2002).
- [24] World Health Organization, *The Who Recommended Classification of Pesticides By Hazard and Guidelines To Classification 2009*, World Heal. Organ. (2010) 1–60.
- [25] T. Yarita, T. Otake, Y. Aoyagi, Y. Kuroda, M. Numata, H. Iwata, M. Watai, H. Mitsuda, T. Fujikawa, H. Ota, *Development of soybean certified reference material for pesticide residue analysis*, *Talanta.* 119 (2014) 255–261.
- [26] F. Peña, S. Cárdenas, M. Gallego, M. Valcárcel, *Analysis of phenylurea herbicides from plants by GC/MS*, *Talanta.* 56 (2002) 727–734.
- [27] R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, E. Herrero-Hernández, J. Hernández-Méndez, *Simultaneous determination of phenyl- and sulfonylurea herbicides in water by solid-phase extraction and liquid chromatography with UV diode array or mass spectrometric detection*, *Anal. Chim. Acta.* 517 (2004) 71–79.
- [28] H. Katsumata, H. Asai, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, *Determination of linuron in water samples by high performance liquid chromatography after preconcentration with octadecyl silanized magnetite*, *Microchem. J.* 85 (2007) 285–289.
- [29] D.S. Farrington, R.G. Hopkins, *Determination of Residues of Substituted Phenylurea Herbicides in Grain , Soil and River Water by Use of Liquid Chromatography*, 102 (1977) 377–381.
- [30] C. Lourencetti, M.R.R. de Marchi, M.L. Ribeiro, *Determination of sugar cane herbicides in soil and soil treated with sugar cane vinasse by solid-phase extraction and HPLC-UV*, *Talanta.* 77 (2008) 701–709.
- [31] A.M. Rodrigues, V. Ferreira, V.V. Cardoso, E. Ferreira, M.J. Benoliel, *Determination of several pesticides in water by solid-phase extraction, liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry*, *J. Chromatogr. A.* 1150 (2007) 267–278.
- [32] S.R. Ruberu, W.M. Draper, S.K. Perera, *Multiresidue HPLC methods for phenyl urea herbicides in water*, *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000) 4109–4115.
- [33] M.B. Barroso, L.N. Konda, G. Morovjan, *Multiresidue analysis of phenylurea herbicides in environmental and drinking water by capillary electrophoresis*, *HRC J. High Resolut. Chromatogr.* 22 (1999) 171–176.
- [34] M. Chicharro, E. Bermejo, A. Sánchez, A. Zapardiel, A. Fernandez-Gutierrez, D. Arraez, *Multiresidue analysis of phenylurea herbicides in environmental waters by capillary electrophoresis using electrochemical detection*, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 519–526.
- [35] J. Barek, J. Fischer, T. Navr?til, K. Peckov??, B. Yosypchuk, J. Zima, *Nontraditional electrode materials in environmental analysis of biologically active organic compounds*, *Electroanalysis.* 19 (2007) 2003–2014.
- [36] R.J. Hance, *Polarography of herbicides—A preliminary survey*, *Pestic. Sci.* 1 (1970) 112–113.
- [37] J.S. Đorđević, A.M. Kalijadis, K.R. Kumrić, Z.M. Jovanović, Z. V Laušević, T.M. Trtić-petrović, *Glassy carbon and boron doped glassy carbon electrodes for voltammetric determination of linuron herbicide in the selected samples*, 10 (2012) 1271–1279.

- [38] K. Zarei, A. Khodadadi, Very sensitive electrochemical determination of diuron on glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide–gold nanoparticle–Nafion composite film, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 144 (2017) 171–177.
- [39] M.J. González de la Huebra, P. Hernández, Y. Ballesteros, L. Hernández, Determination of linuron in soil by stripping voltammetry with a carbon fiber microelectrode, *Talanta.* 54 (2001) 1077–1085.
- [40] V. Mani, R. Devasenathipathy, S.M. Chen, T.Y. Wu, K. Kohilarani, High-performance electrochemical amperometric sensors for the sensitive determination of phenyl urea herbicides diuron and fenuron, *Ionics (Kiel).* 21 (2015) 2675–2683.
- [41] L.R. Siara, F. De Lima, C.A.L. Cardoso, G.J. Arruda, Electrochemically pretreated zeolite-modified carbon-paste electrodes for determination of linuron in an agricultural formulation and water, *Electrochim. Acta.* 151 (2015) 609–618.
- [42] J. Dordević, Z. Papp, V. Guzsvány, I. Švancara, T. Trtić-Petrović, M. Purenović, K. Vytřas, Voltammetric determination of the herbicide linuron using a tricresyl phosphate-based carbon paste electrode, *Sensors.* 12 (2012) 148–161.
- [43] F. De Lima, F. Gozzi, A.R. Fiorucci, C.A.L. Cardoso, G.J. Arruda, V.S. Ferreira, Determination of linuron in water and vegetable samples using stripping voltammetry with a carbon paste electrode, *Talanta.* 83 (2011) 1763–1768.
- [44] I. Švancara, K. Vytřas, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang, Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis, *Electroanalysis.* 21 (2009) 7–28.
- [45] L.R. Siara, F. De Lima, C.A.L. Cardoso, G.J. Arruda, Electrochemically pretreated zeolite-modified carbon-paste electrodes for determination of linuron in an agricultural formulation and water, *Electrochim. Acta.* 151 (2015) 609–618.
- [46] P. Hernandez, J. Vicente, M. Gonzalez, L. Hernandez, Voltammetric determination of linuron at a carbon-paste electrode modified with sepiolite, *Talanta.* 37 (1990) 789–794.
- [47] N.S. Lawrence, E.L. Beckett, J. Davis, R.G. Compton, Advances in the voltammetric analysis of small biologically relevant compounds., *Anal. Biochem.* 303 (2002) 1–16.
- [48] P. Sharma, V. Bhalla, S. Tuteja, M. Kukkar, C.R. Suri, Rapid extraction and quantitative detection of the herbicide diuron in surface water by a hapten-functionalized carbon nanotubes based electrochemical analyzer, *Analyst.* 137 (2012) 2495.
- [49] T. Mugadza, T. Nyokong, Facile electrocatalytic oxidation of diuron on polymerized nickel hydroxo tetraamino-phthalocyanine modified glassy carbon electrodes, *Talanta.* 81 (2010) 1373–1379.
- [50] A.J. Bard, C.G. Zoski, *Electroanalytical chemistry*, 2010.
- [51] H. Nady, M.M. El-Rabiei, G.M.A. El-Hafez, Electrochemical oxidation behavior of some hazardous phenolic compounds in acidic solution, *Egypt. J. Pet.* 26 (2017) 669–678.
- [52] A. Arranz, S. Fdez De Betoño, J.M. Moreda, J.F. Arranz, Study of the electro-adsorptive behaviour of the herbicide nitrilin by means of voltammetric techniques, *Talanta.* 45 (1997) 417–424.
- [53] E. Laviron, Surface linear potential sweep voltammetry. Equation of the peaks for a reversible reaction when interactions between the adsorbed molecules are taken into account, *J. Electroanal. Chem.* 52 (1974) 395–402.
- [54] S. Luo, Y. Wu, H. Gou, A voltammetric sensor based on GO – MWNTs hybrid nanomaterial-modified electrode for determination of carbendazim in soil and water samples, (2013) 673–680.
- [55] A.J. Bard, L.R. Faulkner, N. York, C. abullet, W. Brisbane, S.E. Toronto, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, 1944.
- [56] M. Lovrić, Š. Komorsky-Lovrić, R.W. Murray, Adsorption effects in square-wave voltammetry of

totally irreversible redox reactions, *Electrochim. Acta.* 33 (1988) 739–744.

- [57] T.A. Enache, A.M. Oliveira-Brett, Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways, *J. Electroanal. Chem.* 655 (2011) 9–16.

### **CHAPITRE III :**

## **Analyse du bisphénol A dans l'eau par une électrode à pâte de carbone en présence du surfactant CTAB**

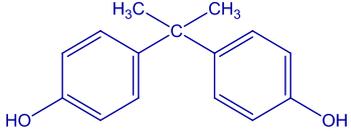
### 3.1. Introduction

Le bisphénol A (BPA) est l'un des produits chimiques les plus consommés au monde. La demande mondiale pour Le BPA devrait passer de 7,7 millions de tonnes en 2015 à environ huit millions de tonnes en 2016 et devrait atteindre 10,6 millions de tonnes métriques en 2022 à un taux de croissance annuel composé de 4,8 % entre 2016 et 2022 [1]. Ces données indiquent une augmentation significative et continue de la consommation de BPA malgré le fait qu'un certain nombre de pays, tels que les États-Unis, le Canada et l'Union européenne, ont interdit l'utilisation du BPA dans certains produits.

### 3.2. Définition du bisphénol A (BPA)

Bisphénol A (BPA), 2,2-bis (4-hydroxyphényl) propane, C'est un composé organique de la famille des aromatiques, obtenue par réaction entre deux équivalents de phénol et un équivalent d'acétone, il est aussi dénommé 4,4'-(propan-2-ylidène) diphénol ou p, p'-isopropylidènebisphénol. Sa molécule comporte deux cycles phénoliques liés par un pont méthyle qui, à son tour, est attaché à deux groupements méthyles. Sa réactivité élevée est due à la présence du groupe hydroxyle [2]. La structure chimique du BPA et ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau 3 -1.

Tableau 3 - 1 : Propriétés physico-chimiques du bisphénol A [2]

Structure chimique	Formule chimique	Masse moléculaire /g mol <sup>-1</sup>	Solubilité dans l'eau/ mg L <sup>-1</sup>	Log K <sub>ow</sub> <sup>1</sup>	pKa	H Donneur/ accepteur
	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	227	89	3,25	9.59–11.3	2

#### 3.2.1. Présence dans l'eau

Le bisphénol A (BPA) est utilisé comme intermédiaire dans la production de plastique en polycarbonate (PC) et de résines d'époxy. Le PC est utilisé dans les emballages plastiques de stockage des aliments tels que biberons, bouteilles d'eau... ; les résines époxy sont utilisées dans le revêtement interne des canettes pour protéger les aliments du contact direct avec du

<sup>1</sup> Logarithme du coefficient de partition octanol-eau.

métal. Le BPA peut migrer des récipients en plastique PC vers l'eau, en particulier à des températures élevées[3]. L'utilisation extensive de polymères à base de BPA, avec des liaisons esters soumises à l'hydrolyse et des résidus de monomères non polymérisés, a conduit à une contamination environnementale généralisée. Les concentrations de BPA dans les plages et de 5 à 320 ng L<sup>-1</sup>, dans les eaux de rivière, 20 à 700 ng L<sup>-1</sup> dans les effluents d'eaux usées, 2 à 208 ng m<sup>-3</sup> dans l'air, 0,2 à 199 ng g<sup>-1</sup> dans la poussière et 0,1 à 384 ng g<sup>-1</sup> dans les aliments ont été signalées [2]. Sa présence dans l'eau est particulièrement préoccupante puisqu'elle constitue une des principales voies d'exposition humaine.

### **3.2.2. Risques sur la santé**

En raison de son très large champ d'utilisation, les êtres humains peuvent être régulièrement exposés au BPA dans leur vie quotidienne. Le BPA est un perturbateur endocrinien typique, en raison de sa structure similaire à l'hormone œstrogène. Il montre une activité oestrogénique même à des concentrations aussi faibles que le niveau 10<sup>-25</sup> nM, il imite l'activité hormonale et fonctionne comme un perturbateur endocrinien en se liant aux récepteurs des œstrogènes, ce qui entraîne de nombreux effets néfastes sur les systèmes biologiques des êtres humains et des animaux.

De nombreuses études ont montré que les expositions au BPA induisent une augmentation du nombre de cellules graisseuses et provoquent une prise de poids chez les êtres humains et les souris de laboratoire. En plus de cet effet, il est connu que le BPA peut entraîner des problèmes tels que la diminution de la fertilité, la résistance à l'insuline, les difficultés cardiovasculaires et thyroïdiennes, le diabète, et le cancer [4]. Par conséquent, pour protéger la santé, l'utilisation du BPA dans les biberons a été interdite dans de nombreux pays et sa teneur en résidus dans les emballages alimentaires est limitée à 3 mg / kg [4].

### **3.2.3. Méthodes analytiques du bisphénol A**

Dans la littérature, de nombreuses méthodologies analytiques basées sur des techniques colorimétriques [5], spectroscopiques [5], d'électrophorèse capillaire [4] et les méthodes chromatographiques ont été développées pour l'analyse du BPA [6]. La chromatographie en phase gazeuse peut être une technique sensible pour l'analyse du BPA, mais elle nécessite que le BPA subisse une dérivatisation avant l'analyse. Par conséquent, la HPLC précédée d'une étape de micro extraction sur phase solide (SPME) est considérée

comme la technique analytique la plus adaptée pour analyser le BPA dans les échantillons d'eau.

Bien que donnant une bonne limite de détection, les inconvénients de ces techniques, tels que la lenteur et la grande consommation de solvant, ont entraîné la mise au point d'autres techniques. La technique de la SPME couplée à une chromatographie en phase gazeuse est la technique la plus utilisée actuellement pour détecter le BPA dans l'eau [7].

Bien que ces méthodes constituent un moyen très efficace d'analyse sélective et sensible du BPA, elles présentent certains inconvénients. Le schéma général de l'analyse comprend l'isolement des échantillons par l'extraction, les étapes de nettoyage et la détermination en utilisant une technique analytique sensible. Les problèmes majeurs associés à l'analyse sont les pertes ou les possibles contaminations pendant l'échantillonnage et le stockage, le besoin de préconcentration et, éventuellement, de nettoyage, ainsi que le besoin de procédures de séparation très efficaces et de techniques de détection sélective.

Récemment, d'autres méthodes analytiques avancées telles que la fluorimétrie, le dosage immun-enzymatique et l'empreinte moléculaire ont également été adaptés à la détermination du BPA [8,9,10].

Les méthodes électrochimiques montrent également un grand potentiel pour la surveillance environnementale in situ en raison d'avantages inhérents tels qu'une réponse rapide, un faible coût, une facilité de miniaturisation et une sensibilité et une sélectivité élevées [11]. Cela constitue l'objet de la recherche de ce chapitre.

### **3.2.3.1. Analyse du bisphénol A par voie électrochimique**

Les méthodes électrochimiques ont des caractéristiques remarquables qui se présentent comme une alternative aux autres méthodes. Cependant, sur les électrodes de travail traditionnelles, le BPA présente une mauvaise réponse électrochimique [12]. Pour résoudre ce problème, divers matériaux tels que le chitosan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [13], les enzymes [14], double hydroxyde en couches de Mg-Al-CO<sub>3</sub>[15], les matériaux à base de carbone, y compris la pâte de carbone modifiée [16,17], le carbone vitreux modifié [18], les nanotubes de carbone et le graphène chimiquement modifié avec des nanoparticules métalliques [19,20,21] ont été choisis pour la modification des électrodes afin d'améliorer la cinétique lente des processus d'électrodes. Bien que des résultats satisfaisants aient été obtenus, c'est toujours un défi pour développer de nouveaux capteurs électrochimiques simples et hautement sensibles.

**Tableau 3 - 2 :** Quelques méthodes et configurations d'électrode utilisées pour l'analyse du bisphénol A par voie électrochimique.

Electrode modifiée	Méthode d'analyse	Domaine de linéarité	LD	Reference
<b>Electrode de diamant dopée au bore</b>	Voltamétrie impulsionnelle différentielle	0,44-5,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,21 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[22]
<b>Électrode en carbone vitreux modifiée SDS / double hydroxyde</b>	Amperometrie	$8 \times 10^{-9}$ à $2,808 \times 10^{-6} \text{M}$	0,02 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[23]
<b>GCE modifié au complexe MWCNT / mélamine</b>	Amperometrie	10,0 nM à 40,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$	5,0 nmol $\text{L}^{-1}$	[20]
<b>POLY (CTAB)/MWCNTs MODIFIED PENCIL GRAPHITE ELECTRODES</b>	Voltamétrie à ondes carrées	2–808 nmol $\text{L}^{-1}$	134 pmol $\text{L}^{-1}$	[4]
<b>GCE modifié par nanocomposite Chitosan-Fe3O4</b>	Ampérométrie	$5,0 \times 10^{-8}$ à $3 \times 10^{-5}$ mole $\text{L}^{-1}$	0,008 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[13]
<b>électrode en pâte de carbone modifiée à la thionine</b>	Ampérométrie	/	0,15 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[16]
<b>électrode en pâte de carbone modifiée avec des nano fibres de carbone</b>	Voltamétrie à ondes carrées	5-400 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,55 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[24]
<b>phtalocyanine de cobalt (CoPc)/CPE</b>	Voltamétrie impulsionnelle différentielle	$8,75 \times 10^{-8}$ - $1,25 \times 10^{-5}$ mole $\text{L}^{-1}$	0.01 $\mu\text{mol L}^{-1}$ .	[17]

Le but de ce chapitre a étudié l'analyse du bisphénol A (BPA) par voie électrochimique utilisant une électrode à pâte de carbone en présence d'un surfactant cationique : le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).

### 3.3. Les surfactants (agents tensioactifs)

Les surfactants ou les tensioactifs trouvent, en général, plusieurs applications, par exemple dans l'industrie textile, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, les produits ménagers, la blanchisserie et les usages généraux du nettoyage...etc. Ces tensioactifs, ont un

très grand impact sur la chimie [25,26], et les applications de ces agents tensioactifs dans l'électrochimie et la chimie électroanalytiques sont bien documentées depuis quelques décennies [27].

### 3.3.1. Définition

Les surfactants sont généralement des composés organiques amphiphiles, ce qui signifie qu'ils contiennent à la fois des groupes hydrophobes (leurs queues) et des groupes hydrophiles (leur tête). Les surfactants ou les tensioactifs sont des molécules amphiphiles aux propriétés hydrophiles et lipophiles qui, grâce à l'adsorption à la surface de l'électrode, sont capables de modifier l'interface électrode/solution et le processus électrochimique qui s'y déroule [28].

### 3.3.2. Classification des surfactants

Les surfactants sont classés généralement selon, le groupe de têtes hydrophiles (figure 3-1). Un surfactant non ionique n'a pas de groupes chargés dans sa tête (ils ont des groupes hydrophiles contenant de l'oxygène liés par covalence, qui sont liés à des structures parentales hydrophobes, ex ethoxylates). La tête d'un surfactant ionique porte une charge nette positive ou négative. Si la charge est négative, le tensioactif est plus spécifiquement appelé anionique (les sulfates, sulfonâtes et esters de phosphate et les carboxylates); si la charge est positive, elle est dite cationique (les ammoniums quaternaires). Si un tensioactif contient une tête avec deux groupes de charges opposées, il s'appelle amphotère ou zwitterionique (Les tensioactifs zwitterioniques les plus courants ont un anion phosphaté avec une amine ou de l'ammonium, ex : betaine).

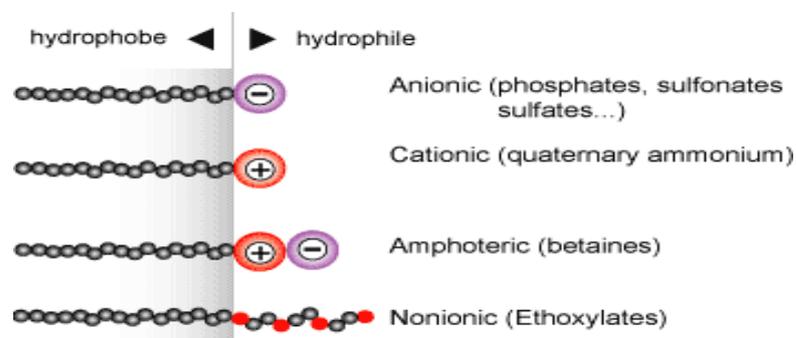
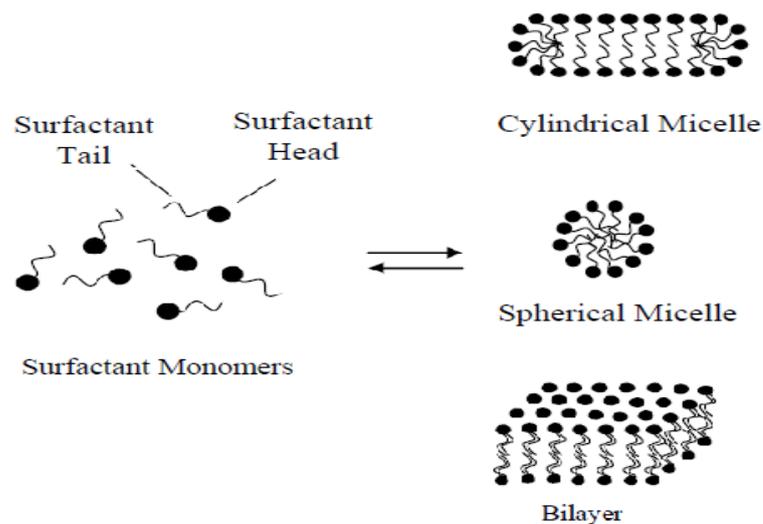


Figure 3 - 1 : Classification des surfactants, selon la nature de la tête hydrophile : non ionique, anionique, cationique, amphotère.

### 3.3.3. Les surfactants dans l'analyse électrochimique

Deux propriétés principales des surfactants, l'agrégation dans les structures supramoléculaires et l'adsorption à l'interface, sont avantageusement utilisées en électrochimie [25].

Au-dessus de la concentration micellaire critique (CMC), les surfactants dans les solutions aqueuses forment des agrégats, tels que des micelles, où les queues hydrophobes forment le cœur de l'agrégat et les têtes hydrophiles sont en contact avec le liquide environnant. D'autres types d'agrégats peuvent également être formés, tels que des micelles sphériques ou cylindriques. La forme des agrégats dépend de la structure chimique des tensioactifs, à savoir l'équilibre de taille entre la tête hydrophile et la queue hydrophobe (figure 3 -2) [29]. Les surfactant réduisent la tension superficielle de l'eau en s'adsorbant à l'interface liquide-air. La relation de la tension de surface est connue sous le nom d'isotherme de Gibbs.<sup>2</sup>



**Figure 3 - 2 :** Représentation schématique de l'équilibre thermodynamique monomère-micelle et les trois formes géométriques les plus observés des micelles de surfactant en solution aqueuse [30].

Ayant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, les tensioactifs peuvent s'adsorber à la surface de l'électrode grâce à l'interaction hydrophobe de leurs longues chaînes hydrophobes C – H. Ils peuvent non seulement modifier les propriétés de la surface de

<sup>2</sup> Pour les systèmes à plusieurs composants, l'isotherme d'adsorption de Gibbs est une équation utilisée pour relier les changements de concentration d'un composant en contact avec une surface avec des changements de tension superficielle, ce qui entraîne un changement correspondant d'énergie de surface.

l'électrode, mais aussi affecter grandement le processus électrochimique et de changer la tension interfaciale ( $\gamma$ ), ce qui améliore les propriétés de surface [31].

Les surfactants peuvent ainsi modifier et contrôler les propriétés des surfaces des électrodes. L'adsorption d'agrégats tensioactifs à la surface d'une électrode pourrait modifier les potentiels redox, les coefficients de transfert de charge ou les coefficients de diffusion, améliorer les taux des réactions, contrôler les voies des réactions, ou influencer la cinétique des réactions de transfert d'électrons aux électrodes [32], ainsi que de modifier la stabilité des produits intermédiaires ou des produits chimiques d'origine électrochimique [33].

Il a également été signalé que les tensioactifs pouvaient augmenter considérablement la capacité d'enrichissement de capteurs électrochimiques aux composés organiques non ioniques, tels que le nonylphénol[34], le phénol [34], et bisphénol A [35]. Par conséquent, des surfactants ont été introduits dans cette méthode pour augmenter la sensibilité du capteur.

#### **3.3.4. Interaction surfactant électrode de pâte de carbone**

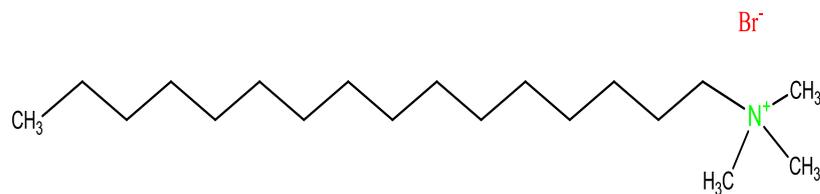
Contrairement aux électrodes solides courantes, comme l'électrode de carbone vitreux (GC) et une variété d'électrodes métalliques, l'électrode de pâte de carbone est composée d'adhésifs et de particules de carbone. En général, les adhésifs des électrodes de pâte de carbone sont hydrophobes et peuvent accumuler des substrats moins solubles à partir de solutions aux surfaces des électrodes par des interactions hydrophobes.

Ce processus d'accumulation peut être renforcé par les effets d'amélioration des tensioactifs sur les substrats. Hu et Bard [16] ont caractérisé l'adsorption du dodécylsulfate de sodium (SDS) sur des substrats régulés en charge et hydrophobes, par des observations au microscope à force atomique ou AMF. Ils ont constaté que l'interaction entre la SDS et la surface de l'électrode chargée positivement dépendait fortement de la concentration de la SDS ; le SDS a montré différents types de comportements adsorptifs sur la surface hydrophobe, y compris le monomère et l'adsorption monocouche. L'électrode de pâte de carbone modifiée Triton X-100 montre une augmentation du signal de la dopamine [17]. Ces résultats concordaient avec les conclusions tirées par Montgomery et Wirth [18] à l'aide de méthodes spectroscopiques.

La caractérisation électrochimique de l'électrode à pâte de carbone modifiée au bromure de cetyltriméthylammonium CTAB a été étudiée, montrant le comportement adsorptif du CTAB sur cette électrode. Ils ont révélé que le CTAB formait une monocouche

compacte sur la surface de l'électrode avec une forte densité de charges positives dirigées à l'extérieur de l'électrode.

Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) est une sorte de surfactant cationique qui a été largement utilisé pour améliorer la sensibilité des capteurs électrochimiques. Il a une tête hydrophile d'un côté et une longue queue hydrophobe de l'autre côté (figure 3-3) [34]. Ainsi, le CTAB peut non seulement doter l'interface électrode / solution de propriétés électriques différentes, mais également être adsorbé à la surface de l'électrode ou être agrégé en structures super moléculaires pour changer le processus électrochimique.



**Figure 3 - 3 :** Structure du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).

## **3.4. Partie expérimentale**

### **3.4.1. Equipements et réactifs**

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un Potentiostat / galvanostat Autolab PGSTAT30 (Ecochemie, Pays-Bas) piloté par un logiciel GPES. Les expériences ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes à la température ambiante ( $25 \pm 1$  °C), en utilisant un fil de platine comme contre-électrode, Ag / AgCl / KCl (3M) comme électrode de référence et une électrode de pâte de carbone (CPE) comme une électrode de travail.

Une solution mère du bisphénol A (Sigma-Aldrich ; 99,8 %) de  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  est préparée quotidiennement en le dissolvant de l'éthanol absolu.

Une solution de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) d'une concentration de  $0,05\text{M}$  a été préparée en dissolvant une quantité de CTAB dans l'éthanol.

Des solutions tampons au phosphate ( $0,1 \text{ M}$ ) allant de pH 4,30 à pH 10,00 ont été utilisées comme électrolytes support. Ces solutions tampons ont été préparées en mélangeant différentes proportions de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Tous les autres réactifs étaient des réactifs de qualité analytique, utilisés sans aucun prétraitement.

La voltampérométrie cyclique (CV) et la voltampérométrie à onde carrée (SWV) ont été utilisés pour étudier le comportement électrochimique du bisphénol A et puis l'analyser.

### **3.4.2. Préparation de l'électrode de travail (CPE)**

La pâte du carbone a été préparée en mélangeant du graphite de qualité spectroscopique (taille de particule  $<50 \mu\text{m}$ ) et de l'huile de silicone (Sigma-Aldrich) à 80 % : 20 % (w: w). Le mélange a été homogénéisé dans un mortier pendant 15 min et inséré dans un tube en plastique muni d'un contact électrique. La surface de la pâte a été polie avec délicatesse sur un papier-filtre humide. En cas de besoin, une nouvelle surface est obtenue en poussant la pâte hors du tube, en enlevant soigneusement l'excès et en polissant à nouveau la surface, et enfin rincée plusieurs fois à l'eau distillée.

### **3.4.3. Procédure expérimentale pour la détermination du BPA**

La première étape la préconcentration du BPA à la surface de l'électrode de travail. L'électrode de travail est placée dans une cellule de mesure de 20 mL contenant : une certaine concentration de surfactant ( $C = 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) en plus du bisphénol A, et de l'électrolyte support (PBS  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 6,00), et l'accumulation se fait en circuit ouvert et sous agitation constante est continue pendant 3 min (180s). Après, l'agitation est arrêté pendant 10 s (temps de repos) et l'électrode soumise à un balayage de potentiel de  $E = 0.40$  à  $0,8\text{V}$ , en mode onde carrée pour assurer l'oxydation du bisphénol A adsorbé à la surface de l'électrode à pâte de carbone. Les voltampérogrammes SWV ont été enregistrés à température ambiante et répétés trois fois.

## **3.5. Etude du comportement électrochimique du BPA par méthode électrochimique en présence du CTAB**

### **3.5.1. Voltampérométrie cyclique (CV)**

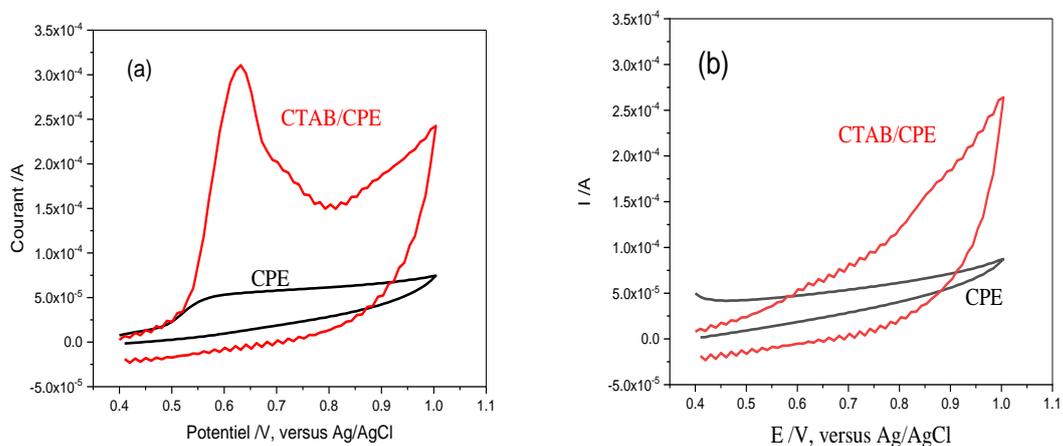
Le comportement électrochimique du BPA à l'électrode CTAB / CPE a été examiné en utilisant la voltampérométrie cyclique (CV) à pH = 6,0 PBS ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), après accumulation, en présence et en absence du CTAB, dans des conditions de circuit ouvert pendant 180s.

En absence du BPA, le voltammogramme cyclique d'une électrode à pâte de carbone dans un tampon phosphate de pH 6,00 et en présence de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de CTAB a été

enregistré (figure 3 -4 b). Aucun pic redox n'est observé, ce qui suggère que le pic d'oxydation à  $E = 0,581 \text{ V}$  dans la figure 3-4 (a) est sans doute attribué au bisphénol A.

A l'électrode à pâte de carbone, en absence de CTAB, et en présence de  $100 \mu\text{M}$  de BPA, on obtient un faible pic anodique d'intensité  $I_p = 21,31 \mu\text{A}$ , situé à  $E_p = 0,581\text{V}$  (versus Ag/AgCl), (figure 3 - 4 a). Bien contrastée avec la courbe en absence du surfactant, en présence de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  CTAB et de la même concentration en BPA, l'électrode CPE donne un pic d'oxydation beaucoup plus grand ( $I_p = 231,1 \mu\text{A}$ ) (figure 3 - 4 a), indiquant que la présence de CTAB peut améliorer l'oxydation de BPA à l'électrode CPE.

Aucun pic de réduction n'a été observé lors du balayage inverse, ce qui indique que le processus électrochimique de BPA est une réaction totalement irréversible.



**Figure 3 - 4:** Voltampérogrammes cyclique (CV) en présence (a) et en absence (b) de BPA,  $[\text{BPA}] = 100 \mu\text{M}$ . CVs d'une électrode à pâte de carbone en absence et en présence de  $0,005 \text{ mol/L}$  CTAB mais sans bisphénol A.  $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,00$ ,  $t_{\text{accum}} = 180\text{s}$ .

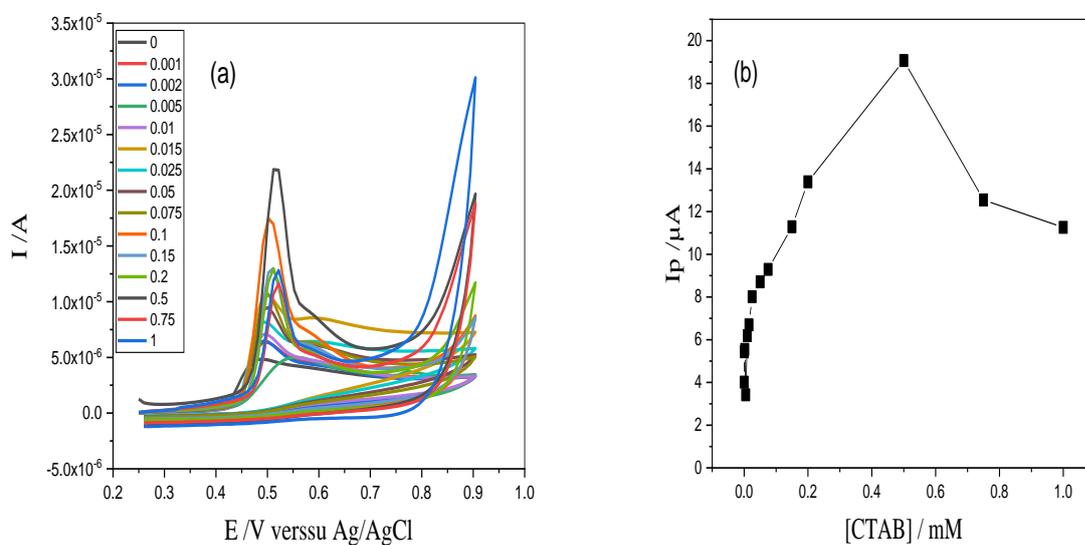
### 3.6. Effet de la concentration du surfactant sur l'intensité du pic d'oxydation du BPA

La dépendance des réponses voltampérométriques pour  $100 \mu\text{M}$  de bisphénol A, à la concentration de CTAB est présentée dans la figure 3-5. Évidemment, l'ajout de CTAB peut efficacement promouvoir les signaux de bisphénol A, même pour une quantité infime de CTAB.

La figure 3-5 montre clairement que le CTAB a un effet d'amélioration remarquable sur le courant du pic d'oxydation de bisphénol A. On remarque aussi que le courant du fond

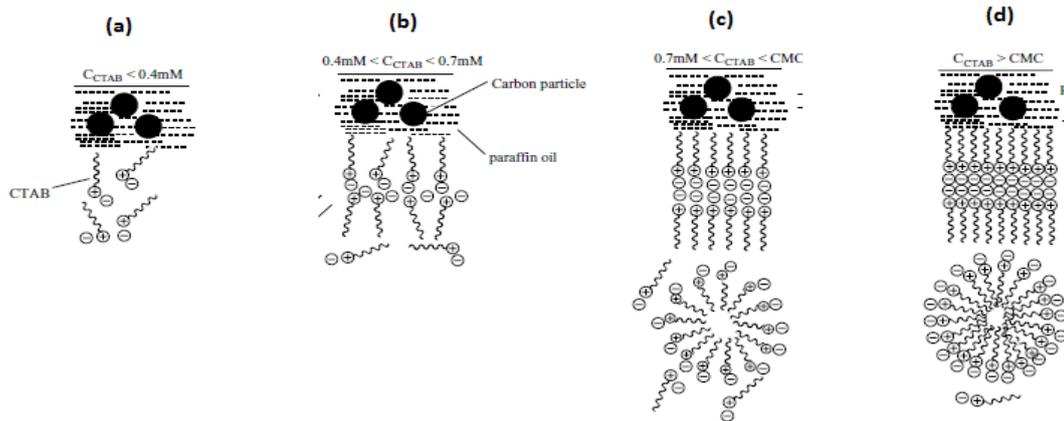
augmente progressivement tout en augmentant la concentration de CTAB. Toutefois, le courant du pic d'oxydation du bisphénol A est étroitement lié à la concentration de CTAB.

La figure 3-5 (b) illustre la relation entre le courant du pic d'oxydation du bisphénol A et la concentration de CTAB. Le courant du pic d'oxydation du BPA a augmenté progressivement en augmentant la concentration du CTAB de  $0,001 \text{ mmol L}^{-1}$  à  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ . Puis, il a subitement diminué à la concentration de  $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ , ce qui indique qu'un changement notable de la forme du film de surfactant à la surface de l'électrode de pâte de carbone, a eu lieu entre ces deux valeurs de concentrations.



**Figure 3 - 5 :** Voltammogrammes cycliques de l'effet de la concentration du surfactant sur le pic d'oxydation du BPA (a). Dépendance de l'intensité du pic d'oxydation du Bisphénol A sur la concentration du CTAB (b).  $[BPA]=100\mu M$ ,  $pH=7,0$ ,  $[PBS]=0,2M$ ,  $v=100mV s^{-1}$ .

Tel que mentionné ci-dessus, le CTAB pouvait être fortement adsorbé sur la surface de l'électrode CPE via des interactions hydrophobes entre la longue chaîne hydrophobe des molécules CTAB et la surface de la pâte de carbone. On sait que la concentration du CTAB détermine sa forme existant dans la solution aqueuse (figure 3-6) [36], ainsi que sa disposition à l'interface électrode à pâte de carbone /solution électrolyte, ce qui influence certainement la réponse électrochimique du bisphénol A [36].

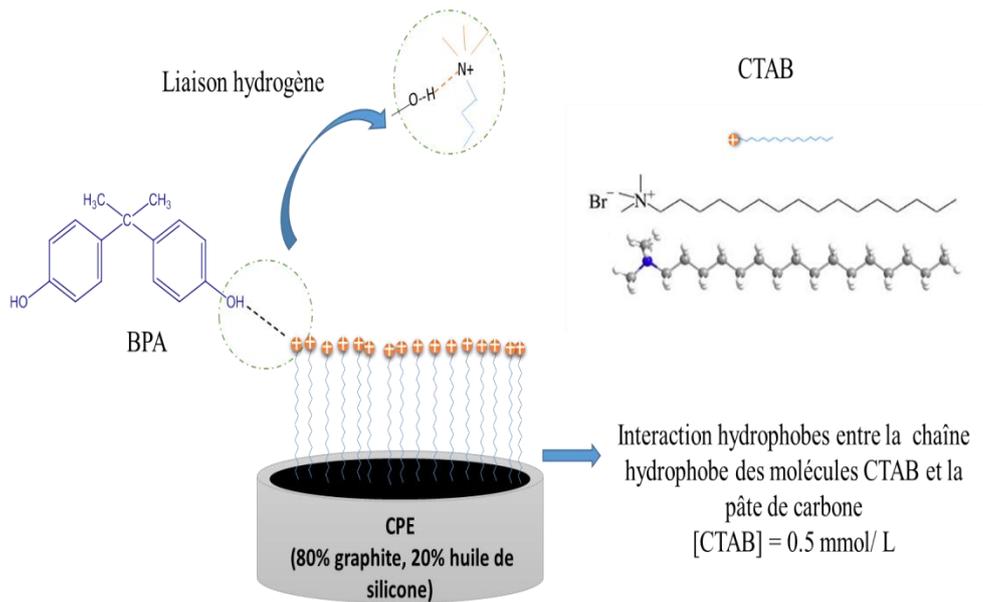


**Figure 3 - 6 :** Représentation schématique des différents comportements d'adsorption de CTAB sur CPE en présence de différentes concentrations de CTAB : (a)  $0,2\text{mM} < [\text{CTAB}] < 0,4\text{mM}$ ; (b)  $0,4\text{mM} < [\text{CTAB}] < 0,7\text{mM}$ ; (c)  $0,7\text{mM} < [\text{CTAB}] < \text{CMC}$  (CTAB,  $25^\circ\text{C}$ ); (d)  $C_{\text{CTAB}} > \text{CMC}$  (CTAB,  $25^\circ\text{C}$ ).

Chengguo Hu et al. [36] ont mentionné que pour de très faibles concentrations de surfactant, les molécules du CTAB s'adsorbent individuellement et ont peu d'interactions entre eux. Elles pourraient former une monocouche dans la plage de concentration 0,2 à 0,4mM, et en augmentant la concentration du CTAB une double couche fragile se forme (figure 3-6 b); présentant un comportement partiellement hydrophobe; jusqu'à la concentration  $0,7\text{ mmol L}^{-1}$ , puis cette double couche se condense en se rapprochant à la valeur de la  $\text{CMC}^3$  (figure 3-6 b). On rappelle que dans notre travail nous avons choisi l'huile de silicone comme huile de collage pour construire la pâte de carbone. La forte diminution dramatique du courant du pic d'oxydation après la concentration du CTAB ;  $C = 0,75\text{ mmol L}^{-1}$ ; peut être attribuée au début d'une formation d'une double couche compacte de surfactant, où la face extérieure de l'électrode devient complètement hydrophobe.

Ce comportement peut être expliqué par le fait que le bisphénol A est attaché à la surface de l'électrode principalement par une liaison hydrogène entre la tête hydrophile du surfactant et les deux groupements hydroxyles du bisphénol A (figure 3-7). Dans ce travail, la concentration de CTAB a été choisie pour être de  $0,5\text{ mmol L}^{-1}$ . Pour un courant de pic plus intense.

<sup>3</sup>  $0,95\text{ mmol L}^{-1}$  pour le CTAB à  $25^\circ\text{C}$ .

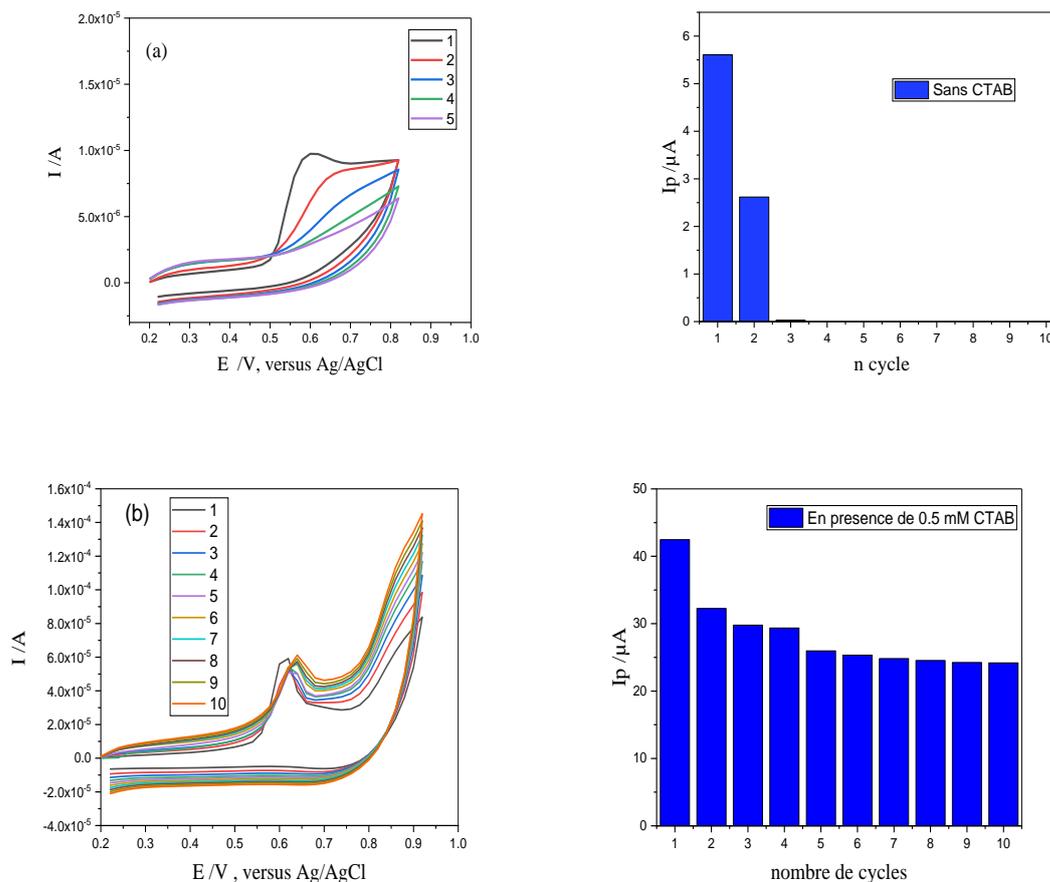


**Figure 3 - 7 :** Mécanisme d'interaction : bisphénol A – CTAB, utilisant une électrode à pâte de carbone (80% graphite, 20% huile de silicone), en présence du CTAB à pH < pKa du BPA.

### 3.7. Étude de la passivation de la surface de l'électrode de pâte de carbone en absence et en présence de surfactant

La passivation de la surface de l'électrode (fooling effect) c'est l'un des principaux inconvénients de l'utilisation des électrodes non modifiées. C'est un phénomène dans lequel une adsorption ou une polymérisation d'une molécule oxydée se produit à la surface de l'électrode de travail.

La figure 3-8 représente des voltampérogrammes cycliques successifs (dix cycles) de l'oxydation du bisphénol A ( $C_{\text{BPA}}=100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), dans une solution PBS 0,1M à pH = 6,00 en absence (a) et en présence (b) de 0,5 mmol L<sup>-1</sup> de surfactant (CTAB). La gamme de potentiel est de + 0,2 V à +0,9 V à une vitesse de balayage de potentiel  $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$ . L'agitation a été effectuée en mode circuit ouvert pendant un temps d'accumulation  $t = 30 \text{ s}$  entre deux cycles consécutifs.



**Figure 3 - 8:** Etude de l'effet de passivation de la surface de la pâte de carbone, (a) en absence et (b) en présence de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  CTAB. PBS  $0,1\text{M}$ ,  $\text{pH} = 6,0$ ,  $[\text{BPA}] = 100 \mu\text{M}$ ,  $\nu = 200 \text{mV s}^{-1}$ .

Les résultats obtenus ont montré que l'intensité du pic d'oxydation du BPA a diminué cycle après cycle, en absence et en présence du surfactant CTAB (figure 3 -8 a et b). Ces résultats confirment clairement la présence de phénomènes de passivation de la surface, due à la formation d'un film polymérique phénolique après l'oxydation du BPA, qui s'est adsorbé à la surface active de l'électrode de travail [37]. Le film polymérique bloque l'accès du BPA à la surface de l'électrode et diminue ainsi le signal d'oxydation.

En absence du surfactant le signal du pic d'oxydation du bisphénol A disparaît complètement après le troisième cycle, indiquant la désactivation complète de la surface de l'électrode (passivation de l'électrode).

Par contre, en présence de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de surfactant on remarque une stabilisation de l'intensité du pic d'oxydation après le cinquième cycle. Ce qui signifie que le phénomène de passivation est réduit et le signal d'oxydation du BPA est stabilisé. Ainsi, la présence d'agents

tensioactifs dans la solution d'électrolyte pourrait désorber les produits d'oxydation du bisphénol A et ainsi diminuer fortement les phénomènes de passivation [37].

A cause de la diminution du courant du pic et pour obtenir des pics d'oxydation du bisphénol A similaires après le premier cycle, il est nécessaire de renouveler la surface de l'électrode à pâte de carbone par un polissage mécanique entre deux cycles successifs. Dans les études suivantes, le courant du pic d'oxydation du premier balayage est enregistré pour l'analyse du bisphénol A, afin d'acquérir une sensibilité plus élevée et une meilleure reproductibilité.

### **3.8. Effet du pH sur le pic d'oxydation du BPA**

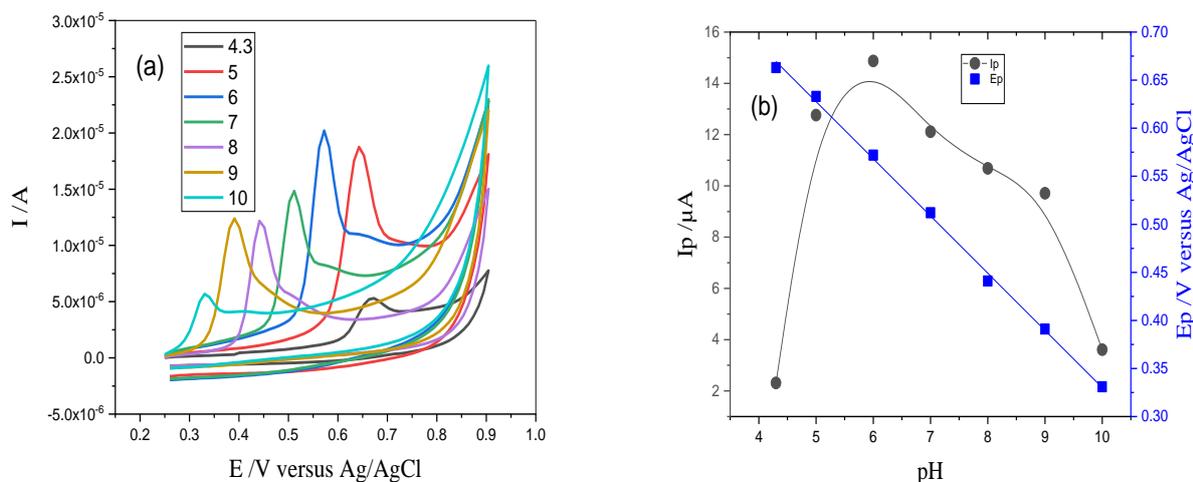
L'acidité du milieu de détection est un paramètre clé, qui peut affecter le transport de masse de l'espèce à analyser vers la surface de l'électrode de travail, en particulier lorsque le processus redox implique certains protons comme dans le cas présent. L'effet de la concentration de l'électrolyte support était également étudié et la meilleure réponse a été observée dans un tampon phosphate (PBS 0,1 M).

L'effet du pH sur l'intensité ( $I_p$ ) et sur le potentiel ( $E_p$ ) du pic d'oxydation anodique, d'une solution contenant  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  BPA a été étudié, et les résultats sont présentés dans la figure 3 - 9. L'intensité du pic d'oxydation ( $I_p$ ) a progressivement augmenté on augmentant le pH de 4,3 à 10,0, elle atteint un maximum à pH 6,0. Au-delà de cette valeur, l'augmentation du pH a fait diminuer la réponse. La valeur du pH de la solution affecte la forme existante du bisphénol A, à pH 6,00 toutes les molécules du bisphénol A se trouvent sous la forme non ionisés, que diffuse plus facilement vers la surface de l'électrode de travail. L'intensité du pic d'oxydation maximum a été observé à pH 6,0, cette valeur est inférieure à la valeur  $pK_a$  du BPA (Le  $pK_a$  du bisphénol A est compris entre 9,5 et 11,3). Cette situation a prouvé que la forme non dissociée du BPA peut être bien mieux adsorbée sur la surface de l'électrode de pâte de carbone recouverte par la monocouche de surfactant.

De plus, le potentiel du pic s'est déplacé négativement avec l'augmentation de la valeur du pH. Une corrélation linéaire a été obtenue entre les valeurs de  $E_p$  (V/ versus Ag/AgCl) et du pH (illustrés à la figure 3 -8 b), pour un pH compris entre 4,3 et 10,0 l'équation linéaire était la suivante :

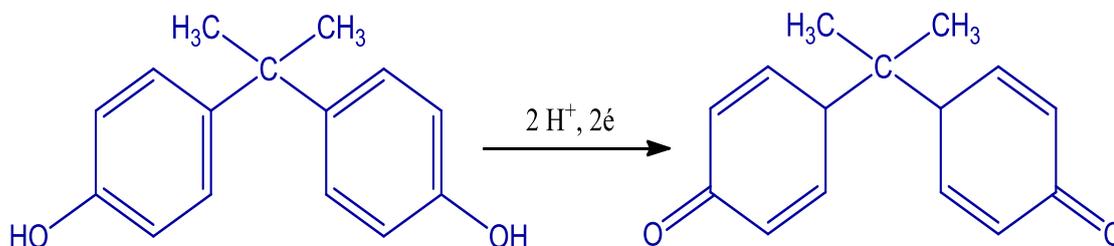
$$E_p(V) = -0.0595 \text{ pH} + 0.925 \quad (R^2 = 0.998) \quad \text{Équation 3 - 1}$$

Une pente de  $-59,5 \text{ mV pH}^{-1}$  a été trouvée, proche de la valeur théorique de  $57,6 \text{ mV pH}^{-1}$ , indiquant que des nombres égaux d'électrons et de protons étaient impliqués dans l'électro-oxydation du bisphénol A. Dans la section 4-10, le nombre d'électrons transférés ( $n$ ) était égal à 2. Par conséquent, l'électro-oxydation du bisphénol A sur l'électrode à pâte de carbone en présence de CTAB était un processus à deux électrons et deux protons, et le mécanisme d'oxydation électrochimique du bisphénol A pouvait être exprimé comme indiqué dans la figure 3 – 10.



**Figure 3 - 9:** Voltampérométries cycliques représentant l'effet du pH sur l'intensité et le potentiel du pic d'oxydation du bisphénol A en présence de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  CTAB, PBS  $0,1 \text{ M}$ .

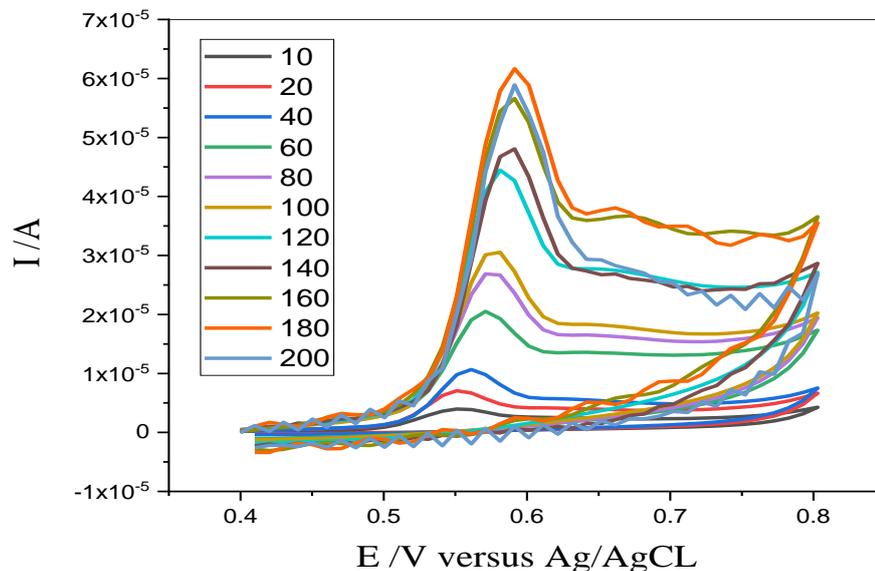
Le mécanisme proposé implique l'oxydation du cycle aromatique dans le BPA et la formation d'ions phénoxonium par un processus de transfert à deux électrons et à deux protons. Ce comportement est bien cohérent avec les mécanismes d'oxydation d'autres structures phénoliques rapportés dans la littérature [4].



**Figure 3 - 10 :** Mécanisme d'oxydation électrochimique du bisphénol A (BPA).

### 3.9. Effet de la vitesse de balayage du potentiel ( $\nu$ ) sur le pic d'oxydation du BPA

Des informations utiles impliquant le mécanisme électrochimique peuvent généralement être acquises à partir de la relation entre le courant du pic ( $I_p$ ) et la vitesse de balayage de potentiel ( $\nu$ ). L'influence de la vitesse de balayage ( $\nu$ ) sur la réponse électrochimique de 50  $\mu\text{M}$  du bisphénol A dans du PBS 0,1 M (pH = 6,0) utilisant une électrode à pâte de carbone en présence de 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$  de CTAB, a été étudiée par voltamétrie cyclique, dans la gamme de vitesse de 10 à 200  $\text{mVs}^{-1}$ . Comme le montre la figure 3-11, le courant du pic d'oxydation du bisphénol a ( $I_p$ ), augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage de potentiel. A partir des voltampérogrammes cycliques obtenus aux vitesses de balayage 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 et 200  $\text{mV s}^{-1}$ , nous pouvons examiner la variation du courant du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage de potentiel.



**Figure 3 - 11 :** Voltampérogrammes d'oxydation du bisphénol A, PBS 0,1 M, pH=6,00, [BPA]=50 $\mu\text{M}$ , à différentes vitesses de balayage de potentiel  $\nu$  (de 10 à 200 $\text{mVs}^{-1}$ ).

Le courant du pic d'oxydation du bisphénol A ( $I_p$ ) (figure 3-12) était proportionnel à la vitesse de balayage de potentiel ( $\nu$ ). La courbe intensité du pic d'oxydation ( $I_p$ ) en fonction de la vitesse de balayage ( $\nu$ ) s'est révélée être linéaire dans la gamme de 10 à 200  $\text{mVs}^{-1}$ , suggérant un processus contrôlé par adsorption [4].

$$I_p(\mu A) = 0,272 v (mV S^{-1}) - 1,474 \quad (R^2 = 0,994) \quad \text{Équation 3 - 2}$$

$$I_p(\mu A) = 4,63 v^{1/2} (mV^{1/2} S^{-1/2}) - 17,96 \quad (R^2 = 0,935) \quad \text{Équation 3 - 3}$$

Afin de mieux comprendre le processus d'oxydation du bisphénol A, le tracé a été construit entre le logarithme du courant du pic (Log  $I_p$ ) et le logarithme de la vitesse de balayage de potentiel (Log  $v$ ). Comme on peut le voir dans l'équation 3-4, la pente (0,996) est proche de 1,0, qui est la valeur théorique du procédé contrôlé par adsorption. Par conséquent, l'oxydation du bisphénol A sur l'électrode modifiée est certainement un procédé de surface contrôlé par adsorption.

$$\log I_p(\mu A) = 0,996 \log v - 0,593 \quad (R^2 = 0,991) \quad \text{Équation 3 - 4}$$

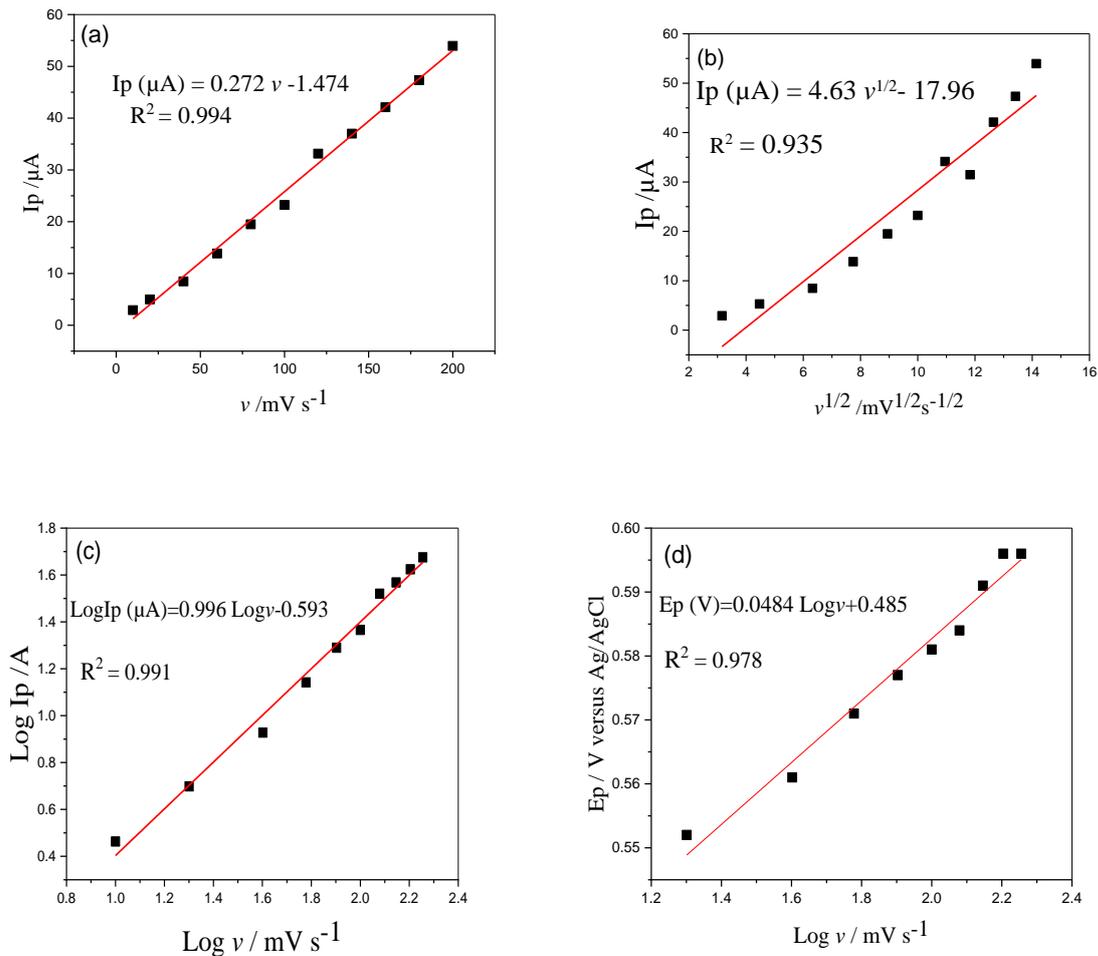
L'effet de la vitesse de balayage de potentiel sur le potentiel du pic d'oxydation du bisphénol A a été étudié. Comme on peut l'observer sur la figure 3-12 (d), en augmentant la vitesse de balayage du potentiel, le potentiel du pic d'oxydation s'est déplacé vers des potentiels plus positifs, confirmant la limitation cinétique (irréversibilité) dans la réaction électrochimique.

$$E_p(V) = 0,0484 \log v + 0,485 \quad (R^2 = 0,978) \quad \text{Équation 3 - 5}$$

Selon Laviron, pour une oxydation électrochimique irréversible, contrôlée par adsorption, le nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique ( $n$ ) et le coefficient de transfert anodique ( $\alpha$ ) peuvent être calculé expérimentalement à l'aide de la pente du potentiel de pic par rapport au logarithme de la vitesse de balayage (équation 3-5) :

$$E_p = E^{0'} + \left(\frac{2.303RT}{anF}\right) \log \left(\frac{RTk^0}{anF}\right) + \left(\frac{2.303RT}{anF}\right) \log v \quad \text{Équation 3 - 6}$$

Où  $k^0$  est la constante de vitesse hétérogène standard de la réaction,  $n$  le nombre d'électrons transférés,  $v$  la vitesse de balayage potentiel et  $E^0$  est le potentiel standard d'oxydo-réduction. Ainsi, la valeur de  $\alpha n$  peut être facilement calculée à partir de la pente de la figure. 3-12 (c), la pente est 0,0484 (équation 3-5), avec  $T = 298$  K,  $R = 8,314$  J / K mole et  $F = 96480$  C / mole,  $\alpha n$  s'établit à 1.22. Pour la réaction  $\alpha n$  irréversible  $\alpha$ , le coefficient de transfert anodique peut être compris entre 0,4 et 0,6 [38],  $n$  et  $\alpha$  étant respectivement égal à 2 et 0,61, ce qui est en accord avec la littérature pour des électrodes modifiées avec le même surfactant (CTAB).



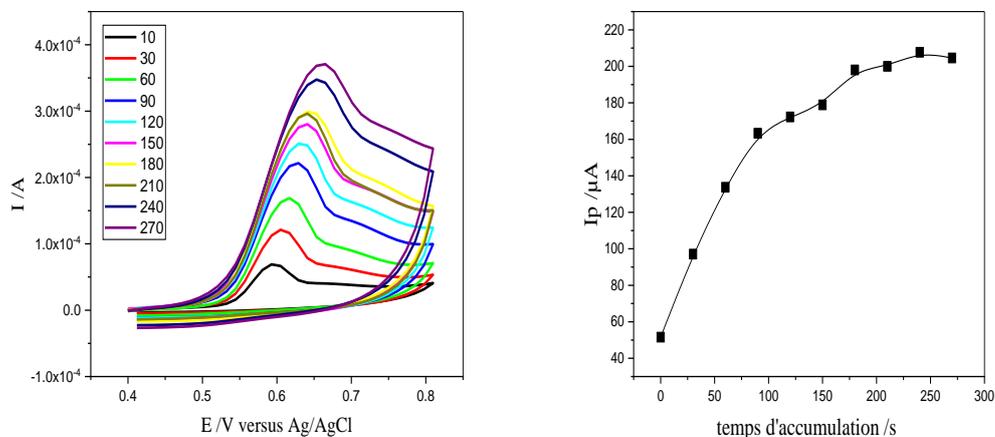
**Figure 3 - 12:** Variation de l'intensité des pics d'oxydation du BPA ( $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) en fonction de la vitesse de balayage de potentiel (a) et en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage (b), logarithme du courant du pic en fonction du logarithme de la vitesse balayage (c) et variation du potentiel du pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage (d).

### 3.10. Effet du temps et du potentiel d'accumulation du BPA

Étant donné que le processus d'oxydation comprend des phénomènes d'adsorption, une étape de pré-accumulation pourrait influencer sur l'électro-oxydation du bisphénol A par CPE en présence de  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  CTAB. Le temps et le potentiel d'accumulation ont été étudiés dans une solution de  $50 \mu\text{M}$  de bisphénol A par voltampérométrie cyclique dans les conditions optimales (temps de pré-accumulation,  $0 \text{ s} \leq t_{\text{acc}} \leq 270 \text{ s}$ ; potentiel de pré-accumulation,  $-0,2 \text{ V} \leq E_{\text{acc}} \leq 1 \text{ V}$ ).

Il s'est avéré que le courant d'oxydation de bisphénol A augmenté visiblement avec l'augmentation du temps d'accumulation de  $t=0 \text{ s}$  jusqu'à  $t = 100\text{s}$ , puis l'augmentation se ralentit jusqu'à  $t = 180\text{s}$ , ou le courant stabilise à environ  $200\mu\text{A}$ , ( $I_p = 51,58 \mu\text{A}$  pour  $t=0 \text{ s}$  et

$I_p=198\mu A$  pour un temps d'accumulation de  $t= 180$  s). Cependant, le potentiel d'accumulation n'a aucun effet sur le courant du pic dans la fenêtre de potentiel de  $-0,20$  à  $+1,00$  V.



**Figure 3 - 13 :** Effet du temps d'accumulation sur le courant du pic d'oxydation de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  BPA.  $\text{pH} = 6,00$ ,  $\text{PBS } 0,1 \text{ M}$ ,  $[\text{CTAB}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

### 3.11. Optimisation des conditions opératoires de la SWV

Les performances analytiques de l'électrode à pâte de carbone en présence du surfactant cationique le CTAB ont été caractérisé par la méthode de voltampérométrie à onde carrée (SWV). Les mesures SWV ont été enregistrées pour déterminer la relation entre les fréquences, l'intensité des pulsation et les concentrations de BPA sur l'intensité du pic d'oxydation anodique.

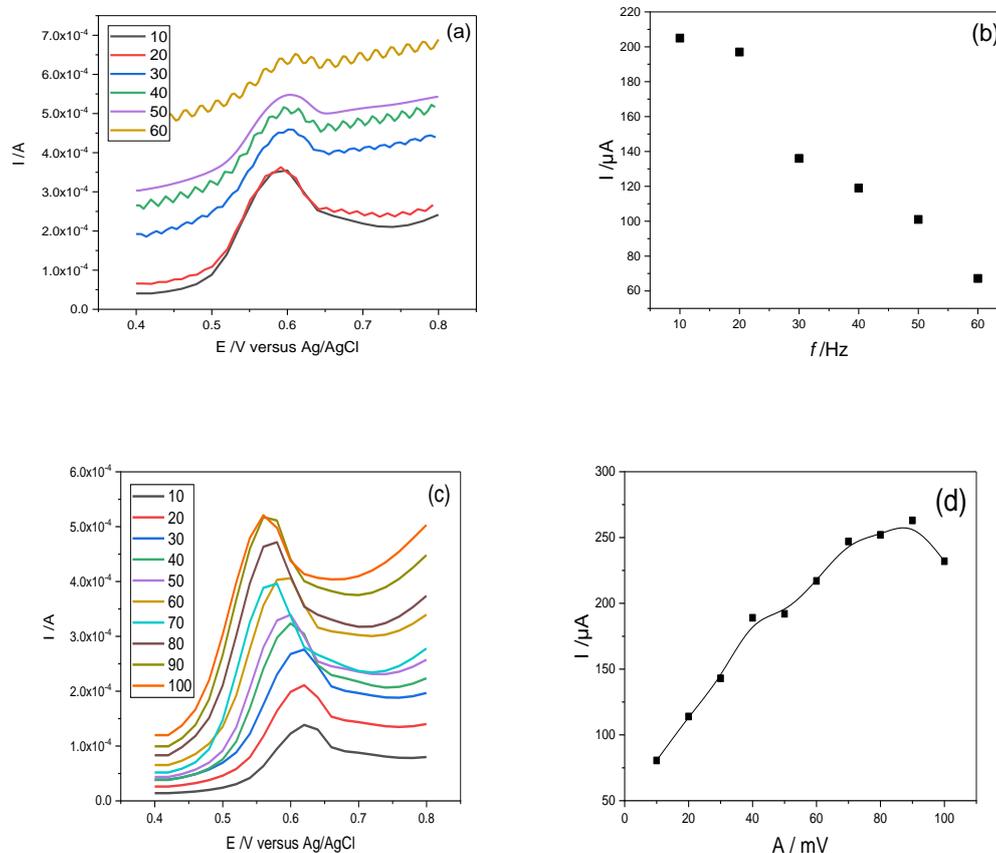
#### 3.11.1. Effet de la fréquence ( $f$ )

L'influence des paramètres de voltamétrie à onde carrée (SWV) a été étudiée. La fréquence variait entre 10 et 100 Hz, en fixant l'amplitude à  $\Delta E_a = 50$  mV. L'intensité du courant d'oxydation diminuait lorsque la fréquence augmentait à partir de 10 Hz. Pour des valeurs de fréquence supérieures à 60 Hz, une déformation de la forme voltammétrique du pic du bisphénol a s'est produite. Ainsi, une fréquence de 10 Hz a été choisie.

#### 3.11.2. Effet de la hauteur de l'amplitude ( $\Delta E_a$ )

En fixant la fréquence à  $f = 10$  Hz, l'effet de l'amplitude a été étudié. L'amplitude ( $\Delta E_a$ ) variait entre 10 et 100 mV et le courant du pic augmentait avec l'augmentation de l'amplitude jusqu'à  $\Delta E_a = 90$  mV, dans cet intervalle aucune déformation du pic n'a été

observée, même pour des amplitudes supérieures à 90 mV. Par conséquent, 90 mV ont été choisis comme amplitude d'onde carrée.



**Figure 3 - 14:** Effet de la variation de la fréquence  $f$  (a), (b) et de de l'amplitude  $A$  (c) et (d) sur l'intensité du pic d'oxydation du BPA en présence de  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $v=200\text{mV s}^{-1}$ ,  $C_{\text{BPAA}}=50\mu\text{M}$ ,  $\text{pH}=6.00$ .

### 3.11.3. Effet de la concentration du bisphénol A sur l'intensité du pic

Des voltampérométries à onde carrée ont été réalisées pour différentes concentrations de bisphénol A dans une solution PBS  $0,1\text{M}$ , à un  $\text{pH}=6,00$  et en présence de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  CTAB. Après adsorption à circuit ouvert ; sous agitation constante ; pour pendant un temps  $t = 180 \text{ s}$ , l'agitation est arrêtée ( $t_{\text{repos}} = 10\text{s}$ ), est un balayage de potentiel de  $E=0,4\text{V}$  à  $E=0,8\text{V}$  est effectué à une vitesse de balayage de potentiel  $v= 200\text{mV s}^{-1}$ .

Tous les voltampérométries à onde carrée (SWV) ont été corrigées en utilisant la moyenne mobile avec une fenêtre de pas de  $3 \text{ mV}$  inclus dans le logiciel GPES version 4.9. Ce traitement mathématique améliore la visualisation et l'identification des pics sur la ligne de base sans introduire aucun artefact [39]. Néanmoins, ce traitement des voltampérométries

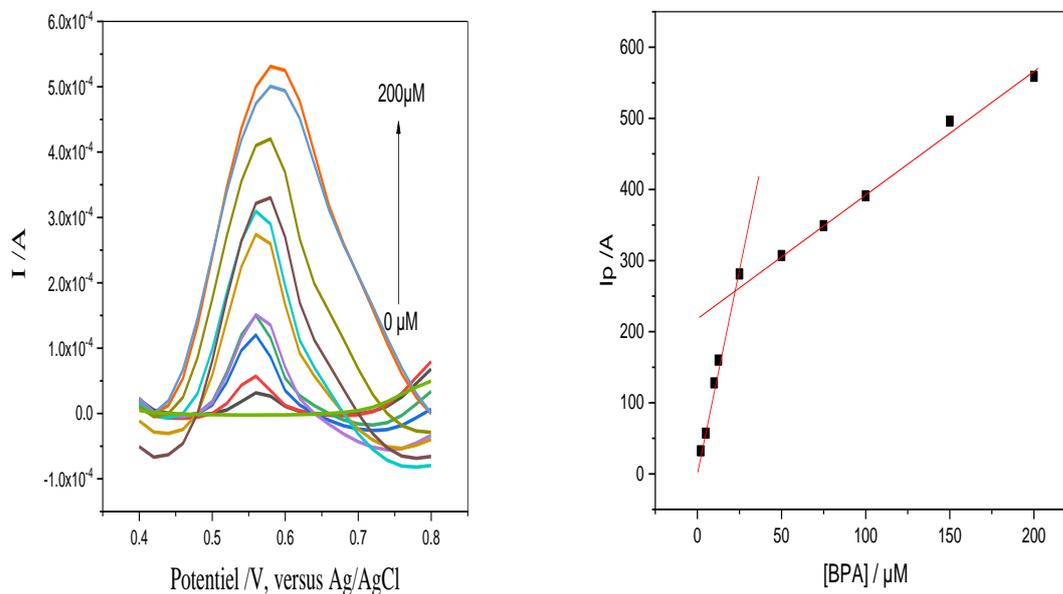
originaux a été utilisé dans la présentation de tous les voltampérogrammes expérimentaux pour une meilleure et plus claire identification des pics. Les valeurs des hauteurs des pics ( $I_p$ ) présentées dans tous les graphiques ont été déterminées à partir des voltampérogrammes non traités.

les résultats ont été présentés dans les figures 3-15. Deux gammes de linéarités ont été observées pour des concentrations de 2 à 25  $\mu\text{M}$  (équation 3-7) et de 50 à 200  $\mu\text{M}$  (équation 3-8).

$$I_p (\mu\text{A}) = 10,99 \times C_{\text{BPA}} (\mu\text{M}) + 11,86 \quad (R^2 = 0,992) \quad \text{Équation 3 - 7}$$

$$I_p (\mu\text{A}) = 1,73 \times C_{\text{BPA}} (\mu\text{M}) + 221,37 \quad (R^2 = 0,993) \quad \text{Équation 3 - 8}$$

La limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) ont été calculées à partir des équations suivantes :  $\text{LOD} = 3\text{SD} / b$  et  $\text{LOQ} = 10\text{SD} / b$ . où (SD) est l'écart type de l'interception de la courbe d'étalonnage linéaire pour les courbes indépendantes ( $n=3$ ) et (b) est la pente de la courbe d'étalonnage [40]. La limite de détection et de quantification calculées sont respectivement de  $1,547 \mu\text{mol L}^{-1}$  et  $5,159 \mu\text{mol L}^{-1}$  (tableau 3-3).



**Figure 3 - 15 :** Voltampérogrammes d'oxydation du bisphénol A à différentes concentrations de 2 à 200  $\mu\text{M}$  (A), variation du courant du pic en fonction de la concentration du bisphénol A (B) de 2 à 25  $\mu\text{M}$  et (D) de 50 à 200  $\mu\text{M}$ , [PBS]= 0,1 M, pH=6,00,  $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $t_{\text{acc}}=180\text{s}$ , [CTAB]=0,5mmol  $\text{L}^{-1}$ .

**Tableau 3 - 3 :** Paramètres analytiques de l'analyse voltampérométriques du bisphénol A sur l'électrode à pate de carbone en présence de 0,5mM CTAB.

<b>Paramètres</b>	<b>SWV</b>	
Interval de concentration /μM	2-25	50-200
Interception /μA	11,86 ± 7,34	221,37± 10,81
Pente (sensibilité) / μA μM <sup>-1</sup>	10,99 ± 0,544	1,73± 0,085
Coefficient de corrélation R <sup>2</sup>	0,9922	0,993
Limite de détection LD /μM	<b>1,548</b>	
Limite de quantification LQ/μM	<b>5,159</b>	

<sup>1</sup>: n=3

### **3.12. Etude de la reproductibilité et stabilité de l'électrode de travail**

La reproductibilité et la stabilité sont des paramètres clés pour l'évaluation de la performance d'un capteur. Huit essais successifs appliqués selon la même procédure mentionnée dans section précédente ont été effectués pour une concentration de bisphénol A  $C_{BPA} = 75 \mu\text{M}$ .

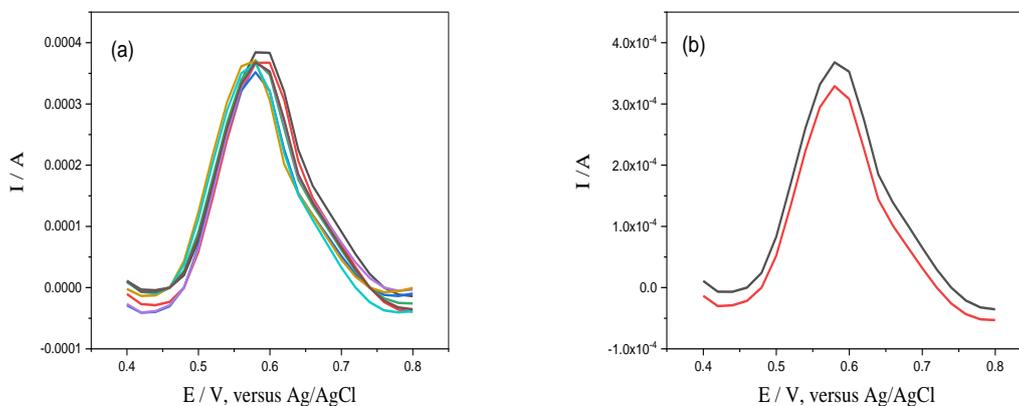
Les résultats en intensité des pics enregistrés sont égaux à  $I_p (\mu\text{A}) = 350 \mu\text{A}$  ;  $353\mu\text{A}$  ;  $343\mu\text{A}$  ;  $344\mu\text{A}$  ;  $351\mu\text{A}$  ;  $348\mu\text{A}$  ;  $345\mu\text{A}$  ;  $342\mu\text{A}$  et de l'écart type relatif du courant était de 1,17%<sup>4</sup>. Les résultats ont révélé que la procédure d'analyse avait une très bonne reproductibilité (voir figure 3-16 a).

L'analyse du BPA a été effectuée utilisant une électrode à pâte de carbone et répété après un mois (utilisant la même électrode, après renouvellement mécanique de sa surface) et

---

<sup>4</sup> Nombre totale : 8  
 Valeur moyenne : 347.0  
 L'écart type : 4.07  
 L'écart type relatif : 1.17%

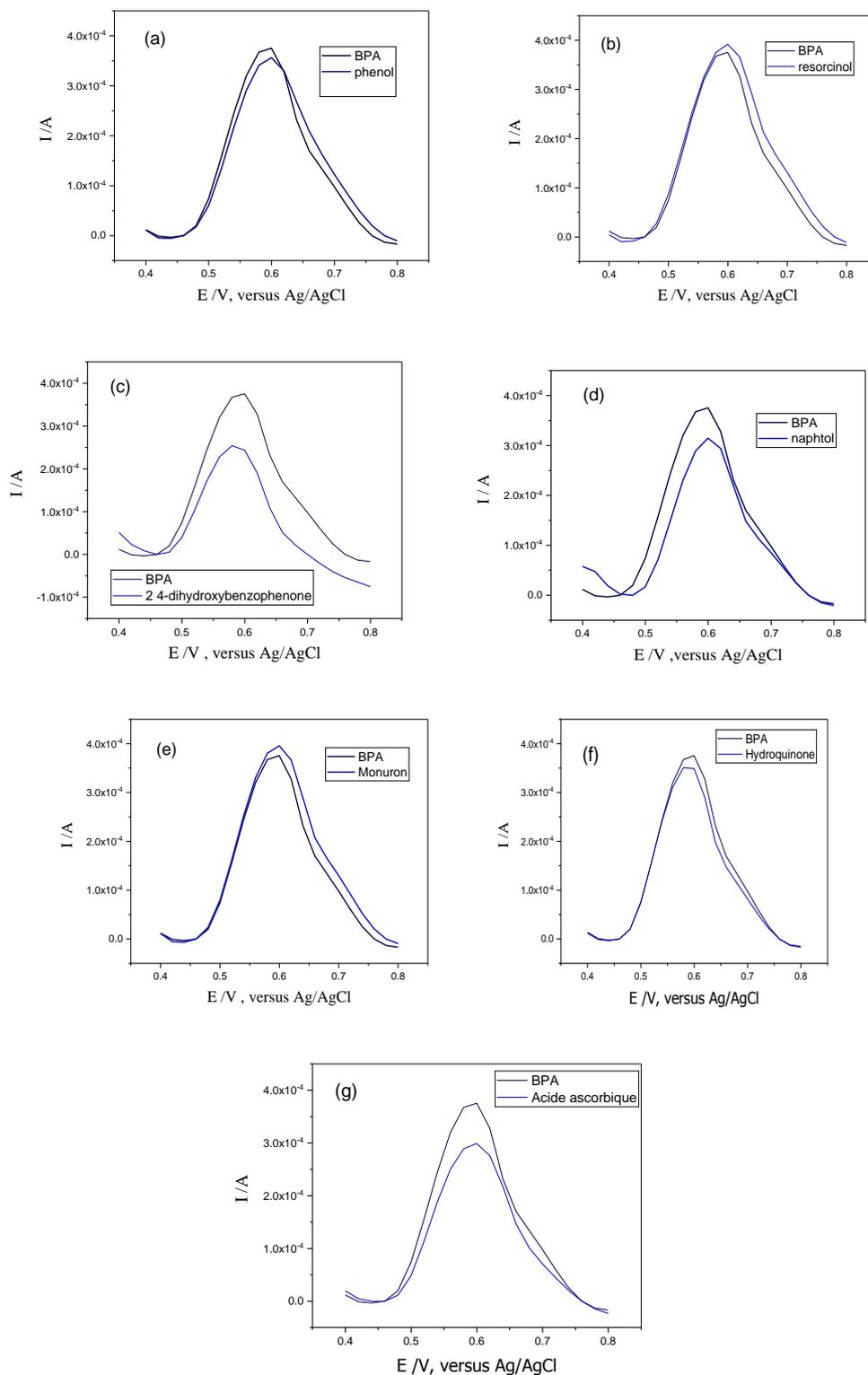
la réponse en courant de 75  $\mu\text{M}$  de bisphénol A atteint 95,02% (350 et 347  $\mu\text{A}$ ) (voir figure 3-16 b).



**Figure 3 - 16 :** Reproductibilité de l'analyse du phénol sous les conditions optimisé pour 8 essais (a), la stabilité de l'électrode après un mois (b),  $C_{\text{BPA}} = 75 \mu\text{M}$ , PBS 0,1 M, pH=6,00,  $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $t_{\text{acc}} = 180\text{s}$ ,  $[\text{CTAB}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

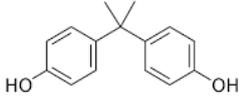
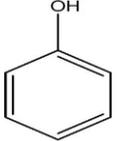
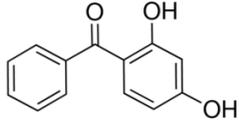
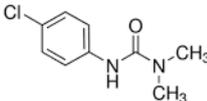
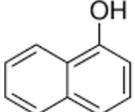
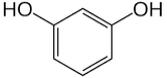
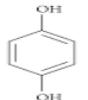
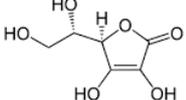
### 3.13. Effet des interférents

L'influence de certaines substances coexistantes potentielles a été étudiée dans du PBS 0,1 M (pH 6,0) contenant  $75 \mu\text{mol L}^{-1}$  de bisphénol afin d'évaluer la sélectivité de l'électrode modifiée (voir le tableau 3-4). Les résultats ont indiqué que la plupart des molécules n'interféraient pas dans la détection. Bien que les composés phénoliques aient une structure similaire, la plupart d'entre eux ne présentaient pas de processus d'oxydation dans la plage de potentiel choisie, tels que le monuron, l'hydroquinone, l'urée, l'acide ascorbique. Ces résultats ont montré que l'électrode préparée avait une bonne capacité anti-interférence.



**Figure 3 - 17:** Influence de la présence de quelques molécules organiques sur l'intensité du pic d'oxydation du BPA, (a) phénol, (b) résorcinol, (c) 2-4 dihydroxybenzophenone, (d) 1-naphtol, (e) monuron, (f) hydroquinone et (g) l'acide ascorbique,  $C_{CTAB} = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $C_{BPA} = 75 \mu\text{M}$ ,  $C_{\text{Interférant}} = 75 \mu\text{M}$ . PBS  $0,1\text{M}$ ,  $\text{pH} = 6,0$ ,  $f = 10\text{Hz}$ ,  $\Delta E_a = 90 \text{ mV}$ ,  $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ .  $t_{\text{accumulation}} = 180\text{s}$ .

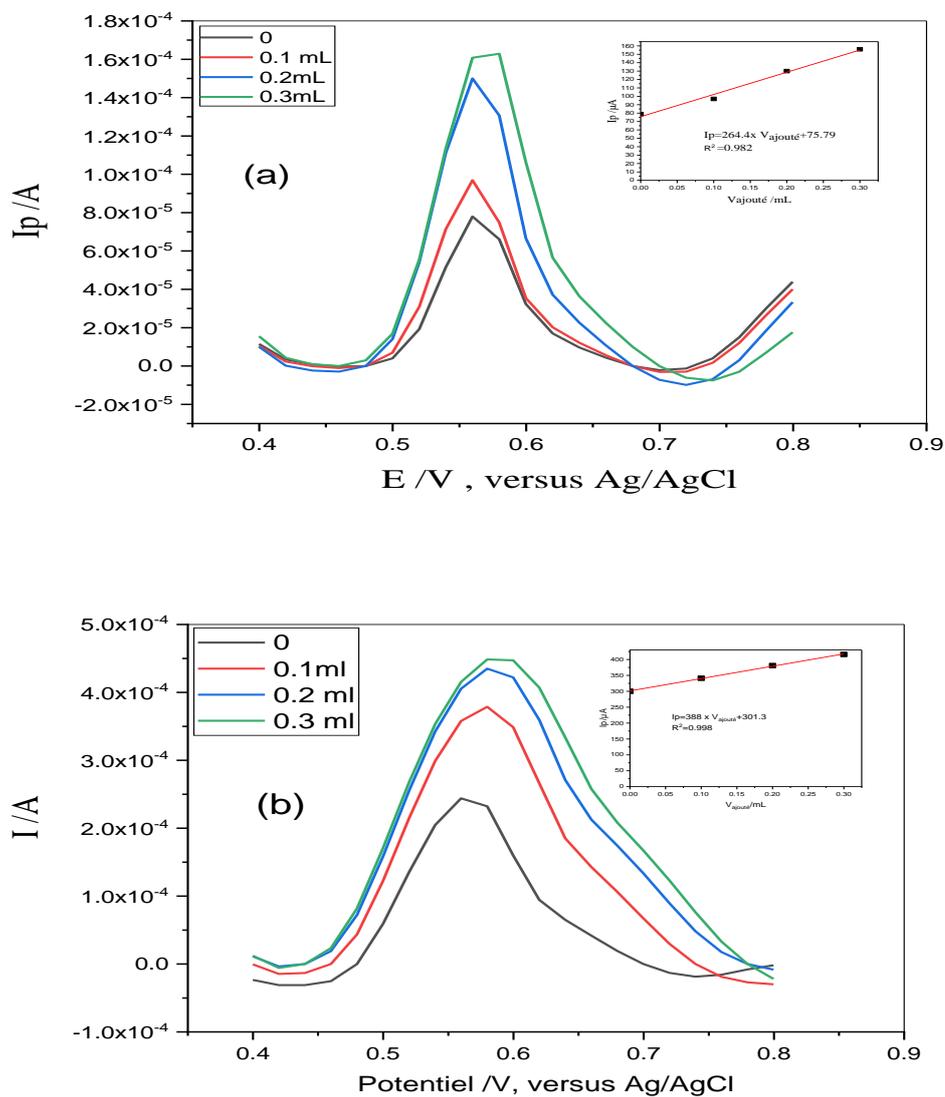
Tableau 3 - 4 : Influence de quelque interférant organique sur l'intensité du pic d'oxydation du bisphénol A ( $C=75\mu\text{M}$ ) sur l'électrode de pate de carbone en présence de  $0,5\text{ mmol L}^{-1}$ .

Interférant	Structure	Ip de BPA/ $\mu\text{A}$	Récupéré %
Bisphénol A		350	
Phénol		331	95.57
2,4 - Dihydroxibenzophénon		300	85.71
Monuron		344	98.28
1-Naphtol		318	90.85
Résorcinol		360	102.85
Hydroquinone		339	96.85
Acide ascorbique		302	86.28

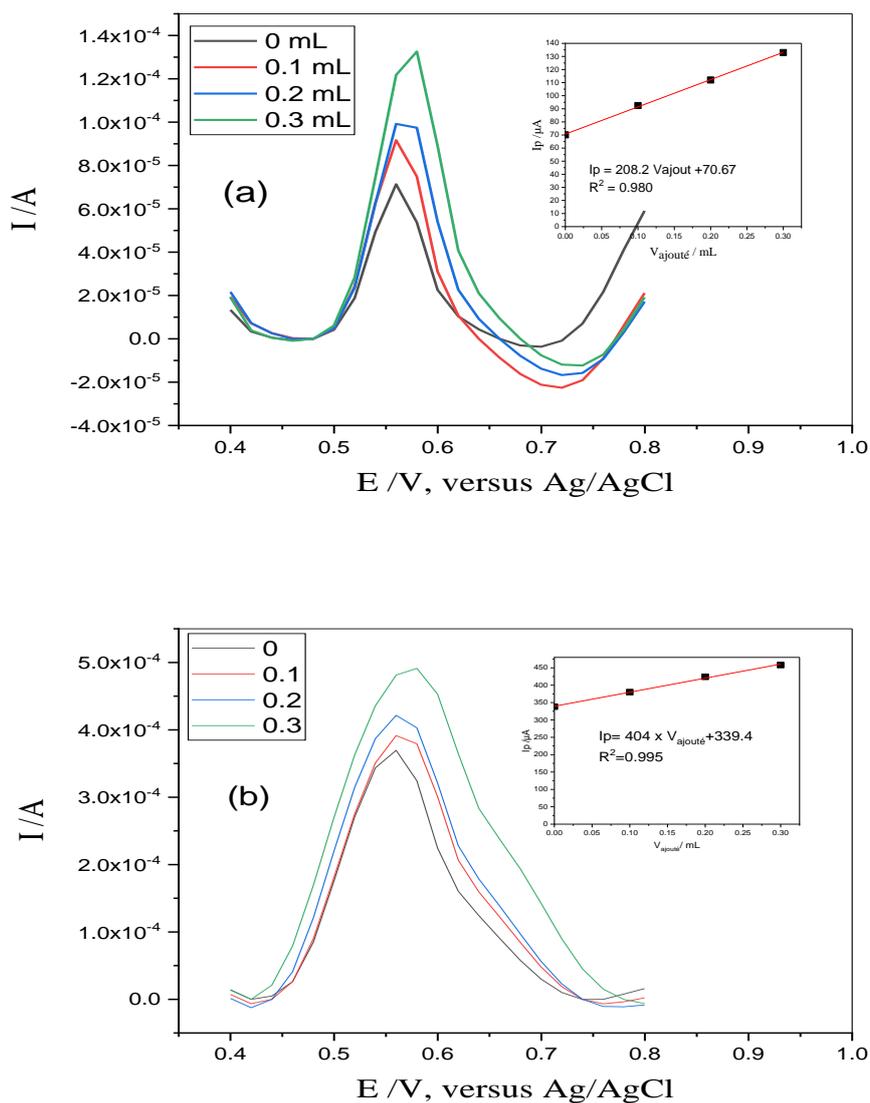
Chaque essais est répéter 3 fois, R : rapport [interférant]/ [bisphénol A]= 1.

### 3.14. Application de la méthode proposée pour l'analyse du bisphénol A dans l'eau

Afin d'évaluer l'applicabilité de la méthode proposée le bisphénol A, a été analysé avec l'électrode à pâte de carbone en présence de  $0,5\text{ mmol L}^{-1}$  de CTAB, deux types d'échantillons d'eau : eau distillée et eau minérale ont été enrichies par des taux de BPA connus  $15$  (figure 3-17 a) et (figure 3-17 b), et  $100\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$  (figure 3-18 b) et (figure 3-18 b) et analysés en utilisant la méthode d'addition standard. Les résultats sont cités dans le tableau 3-7. Les taux de récupération des échantillons enrichis ont été étudiés et se situaient entre 98,8% et 104,23%, ce qui indique que la méthode proposée est adaptée à une application pratique.



**Figure 3 - 18 :** Analyse du bisphénol A par voltampérométrie a onde carré (SWV) de l'eau distillée sous les conditions optimales utilisant CPE. Ou la concentration de l'étalon ajouté pour  $C_{ajouté} = 0,001M$  (a) et  $0,0025 M$  (b) et le volume totale de l'échantillon  $V=20mL$ .



**Figure 3 - 19** : Analyse du bisphénol A par voltampérométrie a onde carré (SWV) de l'eau minérale sous les conditions optimales utilisant CPE. Ou la concentration de l'étalon ajouté pour  $C_{ajouté} = 0,001M$  (a) et  $0,0025 M$  (b) et le volume totale de l'échantillon  $V=20mL$ .

**Tableau 3 - 5:** Détermination de la concentration du bisphénol A dans des échantillons d'eau distillée et d'une eau minérale (n = 3).

Eéchantillon	C ajouté/ $\mu\text{M}$	C trouvé/ $\mu\text{M}$	Rendement %	RSD% (n=3)
Eau distillée	0	IL	/	/
	15	14,33	98,88	4,48
	100	97,07	103,34	1,82
Eau minérale	0	IL	/	/
	15	16,97	98,80	9,79
	100	105,01	104,23	2,13

IL : limite inférieure de détection

### 3.15. Conclusion

Ce chapitre a étudié l'analyse d'un perturbateur endocrinien bien connu : le bisphénol A (BPA) par voie électrochimique, utilisant une électrode à pâte de carbone en présence d'un surfactant cationique : le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).

L'influence du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) sur le comportement électrochimique du bisphénol A à l'électrode à pâte de carbone (CPE) a été étudiée. Le CTAB, avec une chaîne C-H hydrophobe à une concentration de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  est adsorbé à la surface du CPE via une interaction hydrophobe, formant une monocouche compacte de surfactant de telle façon qu'il change l'interface électrode / solution, et affecte la réponse électrochimique du bisphénol A ; cette hypothèse s'est confirmée par la remarquable amélioration du courant du pic d'oxydation du BPA. Ce comportement peut être expliqué par le fait que le bisphénol A est adsorbé à la surface de l'électrode principalement par une liaison hydrogène entre la tête hydrophile du surfactant orienté vers l'extérieur de la surface d'électrode et les deux groupements hydroxyles du bisphénol A.

Non seulement que CTAB fournit des sites d'adsorption du BPA à la surface de l'électrode de travail, mais il a été révélé aussi que l'ajout du CTAB à la solution d'électrolyte joue un rôle important dans la réduction du problème de passivation de la surface active de l'électrode de pâte de carbone.

### Chapitre III : Analyse du Bisphénol A par une électrode à pâte de carbone en présence d'un surfactant cationique

L'étude de l'effet du pH de la solution électrolyte et de la vitesse de balayage de potentiel sur le pic d'oxydation nous a permis de déterminer le mécanisme de l'oxydation électrochimique. L'oxydation du BPA sur une électrode de pâte de carbone en présence du CTAB est un processus d'interface totalement irréversible contrôlé par l'adsorption, à deux électrons et deux protons.

Enfin, une méthode voltampérométriques sensible et simple a été développée pour la détermination de la concentration du bisphénol A dans l'eau. Dans les conditions optimales, le courant d'oxydation du bisphénol A variait linéairement avec sa concentration sur la plage de 2 à 200  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , et la limite de détection était de 1,548  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Cette méthode a été utilisée avec succès pour déterminer le bisphénol A dans des échantillons d'eau.

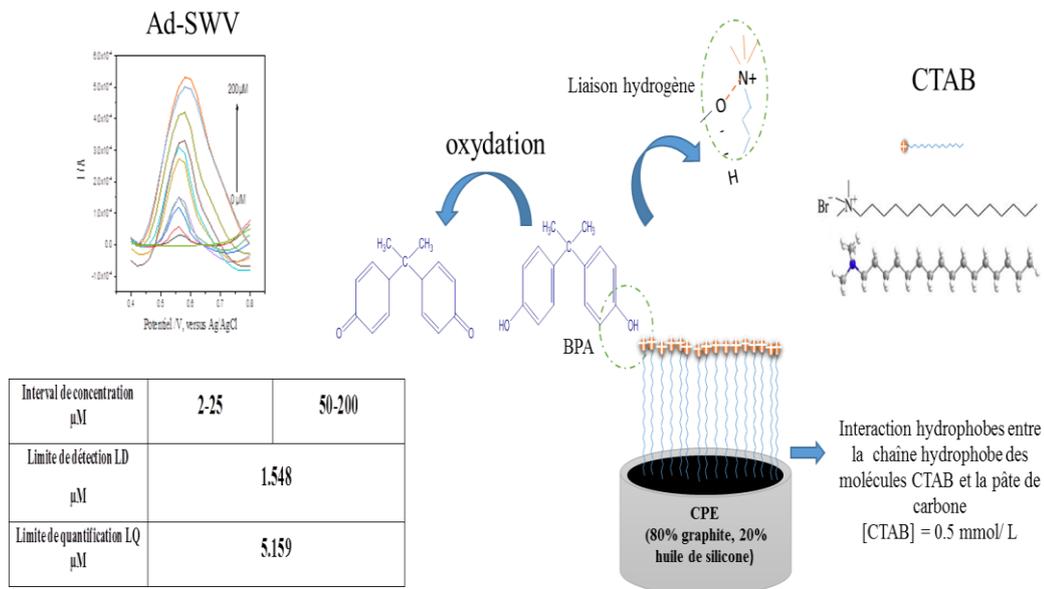


Figure 3 - 20 : Résumé graphique du chapitre III.

### *Références bibliographiques*

- [1] S. Almeida, A. Raposo, M. Almeida-González, C. Carrascosa, Bisphenol A: Food Exposure and Impact on Human Health, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 17 (2018) 1503–1517.
- [2] A. Ballesteros-Gómez, S. Rubio, D. Pérez-Bendito, Analytical methods for the determination of bisphenol A in food, *J. Chromatogr. A.* 1216 (2009) 449–469.
- [3] X. Cao, J. Corriveau, Survey of bisphenol A in bottled water products in Canada, 1 (2008) 161–164.
- [4] G. Bolat, Y.T. Yaman, S. Abaci, Highly sensitive electrochemical assay for Bisphenol A detection based on poly (CTAB)/MWCNTs modified pencil graphite electrodes, *Sensors Actuators, B Chem.* 255 (2018) 140–148.
- [5] D. Zhang, J. Yang, J. Ye, L. Xu, H. Xu, S. Zhan, B. Xia, L. Wang, Colorimetric detection of bisphenol A based on unmodified aptamer and cationic polymer aggregated gold nanoparticles, *Anal. Biochem.* (2016).
- [6] A. Ballesteros-Gómez, S. Rubio, D. Pérez-Bendito, Analytical methods for the determination of bisphenol A in food., *J. Chromatogr. A.* (2009).
- [7] I. Limam, A. Guenne, M.R. Driss, L. Mazéas, Simultaneous determination of phenol, methylphenols, chlorophenols and bisphenol-A by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry in water samples and industrial effluents, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (2010).
- [8] J. Zhang, X. Xu, L. Chen, SC, An ultrasensitive electrochemical bisphenol A sensor based on hierarchical Ce-metal-organic framework modified with cetyltrimethylammonium bromide, *Sensors Actuators B. Chem.* (2018).
- [9] M.P. Zhao, Y.Z. Li, Z.Q. Guo, X.X. Zhang, W.B. Chang, A new competitive enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for determination of estrogenic bisphenols, *Talanta.* 57 (2002) 1205–1210.
- [10] Y. Kim, J.B. Jeon, J.Y. Chang, CdSe quantum dot-encapsulated molecularly imprinted mesoporous silica particles for fluorescent sensing of bisphenol A, *J. Mater. Chem.* (2012).
- [11] Y. Yang, H. Zhang, C. Huang, N. Jia, MWCNTs-PEI composites-based electrochemical sensor for sensitive detection of bisphenol A, *Sensors Actuators, B Chem.* (2016).
- [12] C. Hou, W. Tang, C. Zhang, Y. Wang, N. Zhu, A novel and sensitive electrochemical sensor for bisphenol A determination based on carbon black supporting ferroferric oxide nanoparticles, *Electrochim. Acta.* 144 (2014) 324–331.
- [13] C. Yu, L. Gou, X. Zhou, N. Bao, H. Gu, Chitosan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite based electrochemical sensors for the determination of bisphenol A, *Electrochim. Acta.*

- (2011). doi:10.1016/j.electacta.2011.05.135.
- [14] R.S.J. Alkadir, M. Ganesana, Y.H. Won, L. Stanciu, S. Andreescu, Enzyme functionalized nanoparticles for electrochemical biosensors: A comparative study with applications for the detection of bisphenol A, *Biosens. Bioelectron.* (2010).
- [15] H. Yin, L. Cui, S. Ai, H. Fan, L. Zhu, Electrochemical determination of bisphenol A at Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide modified glassy carbon electrode, *Electrochim. Acta.* (2010).
- [16] M. Portaccio, D. Di Tuoro, F. Arduini, M. Lepore, D.G. Mita, N. Diano, L. Mita, D. Moscone, A thionine-modified carbon paste amperometric biosensor for catechol and bisphenol A determination, *Biosens. Bioelectron.* 25 (2010) 2003–2008.
- [17] H. shun Yin, Y. lei Zhou, S. yun Ai, Preparation and characteristic of cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode for bisphenol A detection, *J. Electroanal. Chem.* 626 (2009) 80–88.
- [18] M.Y. Shukor, *Bulletin of Environmental Science and Management*, 2 (2014) 53–57.
- [19] N. Ben Messaoud, M.E. Ghica, C. Dridi, M. Ben Ali, C.M.A. Brett, Electrochemical sensor based on multiwalled carbon nanotube and gold nanoparticle modified electrode for the sensitive detection of bisphenol A, *Sensors Actuators, B Chem.* (2017).
- [20] Y. Li, Y. Gao, Y. Cao, H. Li, Electrochemical sensor for bisphenol A determination based on MWCNT/melamine complex modified GCE, *Sensors Actuators, B Chem.* 171–172 (2012) 726–733.
- [21] C. Huang, Y. Wu, J. Chen, Z. Han, J. Wang, H. Pan, M. Du, Synthesis and Electrocatalytic Activity of 3Au-1Pd Alloy Nanoparticles/Graphene Composite for Bisphenol A Detection, *Electroanalysis.* 24 (2012) 1416–1423.
- [22] G.F. Pereira, L.S. Andrade, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S.R. Biaggio, Electrochemical determination of bisphenol A using a boron-doped diamond electrode, in: *Electrochim. Acta*, 2012: pp. 3–8.
- [23] H. Yin, Y. Zhou, L. Cui, double hydroxide modified glassy carbon electrode and its determination Electrochemical oxidation behavior of bisphenol A at surfactant / layered double hydroxide modified glassy carbon electrode and its determination, (2011).
- [24] N. Achargui, W. Chkairi, W. Chafiki, M. Elbasri, S. Alamiyounsi, M. El Rhazi, Electrochemical behavior of carbon paste electrode modified with Carbon Nanofibers: Application to detection of Bisphenol A, *Int. J. Eng. Res. Appl. Wwww.Ijera.Com.* 6 (2016) 23–29. www.ijera.com.
- [25] B. Kronberg, K. Holmberg, B. Lindman, *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*, 2014.
- [26] *Surfactants in Solution*, 1984. doi:10.1007/978-1-4899-2280-9.

- [27] R. Vittal, H. Gomathi, K.J. Kim, Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2006).
- [28] J.G. Manjunatha, Surfactant modified carbon nanotube paste electrode for the sensitive determination of mitoxantrone anticancer drug, 7 (2017) 39–49.
- [29] P. Taylor, Y. Li, J. Hao, G. Li, Y. Li, J. Hao, G. Li, Electrochemical Behavior of Cationic - Anionic Surfactant Solutions by Cyclic Voltammetry Electrochemical Behavior of Cationic-Anionic Surfactant Solutions by Cyclic Voltammetry, (2007) 37–41.
- [30] C.O. Rangel-Yagui, A. Pessoa, D. Blankschtein, Two-phase aqueous micellar systems - An alternative method for protein purification, *Brazilian J. Chem. Eng.* 21 (2004) 531–544.
- [31] H. Yi, C. Li, Voltammetric determination of ciprofloxacin based on the enhancement effect of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) at carbon paste electrode, *Russ. J. Electrochem.* 43 (2007) 1377–1381.
- [32] M.P. Char, E. Niranjana, B.E.K. Swamy, B.S. Sherigara, K. Vasantakumar, Electrochemical Studies of Amaranth at Surfactant Modified Carbon Paste Electrode : A Cyclic Voltammetry, 3 (2008) 588–596.
- [33] M.P. Char, E. Niranjana, B.E. Kumara Swamy, B.S. Sherigara, K. Vasantakumar Pai, Electrochemical studies of Amaranth at surfactant modified carbon paste electrode: A cyclic voltammetry, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 588–596.
- [34] M. Hernández, L. Fernández, C. Borrás, J. Mostany, H. Carrero, Characterization of surfactant/hydrotalcite-like clay/glassy carbon modified electrodes: Oxidation of phenol, *Anal. Chim. Acta.* 597 (2007) 245–256.
- [35] H. Yin, Y. Zhou, L. Cui, X. Liu, S. Ai, L. Zhu, Electrochemical oxidation behavior of bisphenol A at surfactant/layered double hydroxide modified glassy carbon electrode and its determination, *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 167–173.
- [36] C. Hu, S. Hu, Electrochemical characterization of cetyltrimethyl ammonium bromide modified carbon paste electrode and the application in the immobilization of DNA, *Electrochim. Acta.* (2004).
- [37] A. Ghanam, A.A. Lahcen, A. Amine, Electroanalytical determination of Bisphenol A: Investigation of electrode surface fouling using various carbon materials, *J. Electroanal. Chem.* 789 (2017) 58–66.
- [38] A. Arranz, S. Fdez De Betoño, J.M. Moreda, J.F. Arranz, Study of the electro-adsorptive behaviour of the herbicide nitralin by means of voltammetric techniques, *Talanta.* 45 (1997) 417–424.
- [39] T.A. Enache, A.M. Oliveira-Brett, Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways, *J. Electroanal. Chem.* 655 (2011) 9–16.

- [40] O. Benedito da Silva, S. a. S. Machado, Evaluation of the detection and quantification limits in electroanalysis using two popular methods: application in the case study of paraquat determination, *Anal. Methods*. 4 (2012) 2348–2354.

## Chapitre IV

### Synthèse et caractérisation structural d'une organo-zéolite, application : électrode à pâte de carbone modifiée

## 4.1. Introduction

Les nombreuses possibilités de concevoir intelligemment la surface des électrodes conventionnelles, afin d'améliorer leur réponse en combinant les propriétés intrinsèques du modificateur à une réaction électrochimique sélectionnée, ont probablement été le point de départ pour le développement d'une zone d'une recherche qui ne cesse de croître dans divers domaines de la chimie.

Les électrodes peuvent être modifiées principalement par quatre approches : chimie-sorption, liaison covalente, film polymère et mélange composite. Une électrode à pâte de carbone (CPE) modifiée par une zéolite (ZCPE) est une électrode chimiquement modifiée du type composite où le modifiant est un matériau inorganique (une zéolite) mélangé avec le matériau matrice d'une électrode.

## 4.2. Les zéolites

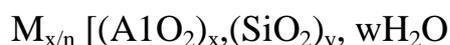
Les zéolites furent découvertes pour la première fois en 1756 par le minéralogiste suédois Cronstedt en observant que le chauffage de la minéral stilbite semblait bouillir ; il proposa alors l'appellation « zéolite » qui provient du grec « zéo: Bouillir » et « lithos: Pierre ». A l'heure actuelle ce terme peut également s'écrire comme « zéolithe » plus proche du mot exprimé en Anglais [1].

### 4.2.1. Définition

Les zéolites sont des minéraux aluminosilicates hydratés construits à partir de tétraèdres interconnectés d'alumine ( $\text{AlO}_4$ ) et de silice ( $\text{SiO}_4$ ). En termes simples, ce sont des solides avec une structure cristalline tridimensionnelle relativement ouverte, construite à partir des éléments aluminium, oxygène et silicium, avec des métaux alcalins ou alcalino-terreux (tels que le sodium, le potassium et le magnésium) plus des molécules d'eau piégées dans les lacunes entre eux [2].

### 4.2.2. Structure des zéolites

La formule de base pour les zéolithes cristallines peut être représentée comme suit [3] :



De telle sorte que (M) se réfère au cation alcalino-terreux, tandis que la valence du cation est exprimée en (n). Le nombre de molécules d'eau par unité de cellule est représenté par (w), x et y connotent le nombre total de tétraèdres par unité de cellule.

Structurellement, les zéolithes consistent en un cadre tridimensionnel de  $\text{SiO}_4$  et Tétraèdres  $\text{AlO}_4$  réticulés par partage d'atomes d'oxygène. L'électrovalence de chaque tétraèdre contenant de l'aluminium au lieu de silicium, est équilibrée par un cation métallique dans les interstices de la structure (figure 4-1).

Les zéolithes sont à la fois poreuses et cristallines ; elles fournissent des sites d'adsorption accessibles par les pores de dimensions connues. Avant la déshydratation du cristal, les espaces sont occupés par des molécules d'eau et des cations.

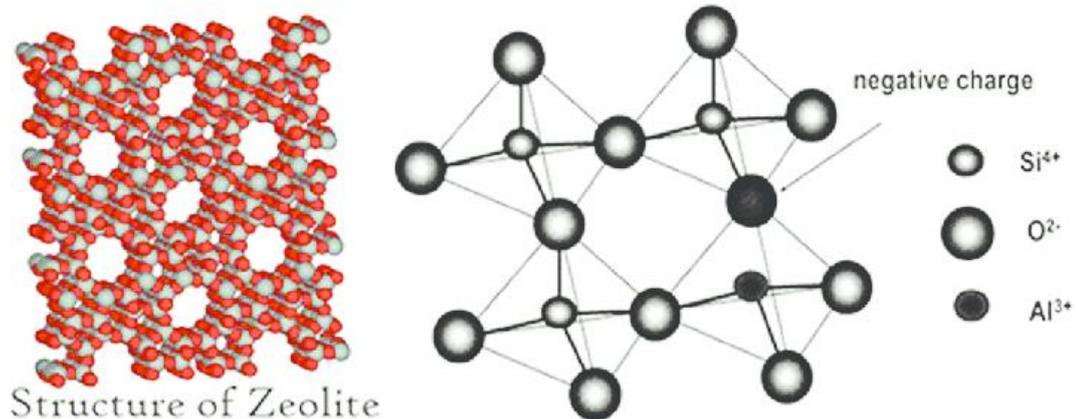


Figure 4 - 1 : Structure de la zéolite.

### 4.2.3. Propriété des zéolithes

Les zéolithes sont des solides très stables qui résistent aux types de conditions environnementales qui défient de nombreux autres matériaux. Les températures élevées ne les dérangent pas car ils ont un point de fusion relativement élevé (supérieur à 1000 °C) et ne brûlent pas. Ils résistent également aux pressions élevées, ne se dissolvent pas dans l'eau ni dans d'autres solvants inorganiques et ne s'oxydent pas dans l'air. On ne pense pas qu'ils causent des problèmes de santé, par exemple par contact avec la peau ou par inhalation, bien qu'ils puissent avoir des effets cancérigènes (cancérogènes) sous forme fibreuse. Étant donné qu'ils ne sont pas réactifs et basés sur des minéraux naturels, ils ne sont pas considérés comme ayant un impact négatif sur l'environnement.

#### 4.2.4. Classification des zéolites

Les zéolites sont naturelles ou synthétiques, à ce jour, plus de 170 types de zéolites ont été synthétisées et 55 zéolites naturelles sont connues [1]. Il existe environ 55 zéolithes naturelles qui se forment dans les roches volcaniques et sédimentaires, selon l'US Geological Survey, les formes les plus couramment exploitées incluent la chabazite, la clinoptilolite et la mordenite. Des dizaines d'autres zéolites synthétiques artificielles (environ 170) ont été conçues pour des objectifs spécifiques. Les plus connues d'entre elles sont la zéolite A (couramment utilisée comme détergent à lessive), les zéolites X et Y (deux types de faujasites différents, utilisés pour le craquage catalytique), et le catalyseur pétrolier ZSM-5 (nom de marque de la zéolite pentasil).

#### 4.2.5. Méthodes de synthèse des zéolites

Les zéolites naturelles sont très rarement pures. Elles sont donc exclues de nombreuses applications industrielles où la pureté est essentielle et sont remplacées par des zéolites synthétiques. Les deux principales voies de synthèse des zéolites sont [1]:

##### 4.2.5.1. La synthèse par voie hydrothermale

En résumé, les zéolites sont synthétisées par voie hydrothermale à une température inférieure à 250 °C et une pression autogène inférieure à 20 bars, pendant une durée allant de quelques heures à quelques jours. Le mélange réactionnel appelé « hydrogel » ou plus communément « gel précurseur », doit contenir :

- les réactifs, sources des éléments T (Si, Al...) formant la charpente zéolitique
- un agent structurant qui peut être un cation alcalin ou alcalino-terreux entouré de sa sphère naturelle d'hydratation ou des cations ou espèces organiques d'autre nature (e.g. cations alkyl ou aryl-ammonium, amines, alcools...)
- un agent minéralisant (ions OH ou F<sup>-</sup>)
- un solvant (le plus souvent l'eau).

##### 4.2.5.2. la synthèse par la méthode « Dry Gel Conversion »

La méthode « DGC » a été rapporté pour la première fois en 1990 par Xu et al. pour la synthèse de la zéolite ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5). C'est une méthode de traitement hydrothermal où le mélange de précurseurs zéolitiques est séché et après

soumettre à la pression de vapeur d'un liquide. Lorsque cette pression atteint la pression de saturation, elle se condense sur les précurseurs séchés et permet leur cristallisation.

### **4.3. Électrodes modifiées par des zéolites (ZME)**

Les électrodes modifiées par zéolites (ZME) sont devenues populaires depuis les années 80 et ont reçu un grand intérêt des électrochimistes au cours des dernières décennies. Ils font partie intégrante des électrodes modifiées chimiquement (CME) pour lesquelles l'agent modificateur est un matériau inorganique [2].

#### **4.3.1. Les électrodes modifiées par les zéolites en électrochimie**

Dans un premier temps, des études impliquant des zéolites en relation avec l'électrochimie ont été consacrées à la description de la réponse électrochimique de diverses espèces incorporées dans les zéolites par échange d'ions, et à comprendre comment ces espèces situées à l'intérieur d'un matériau isolant électronique peuvent subir une réaction de transfert d'électrons.

Plusieurs travaux ont ensuite été orientés vers l'optimisation de procédures de préparation susceptible de fournir des ZME présentant des caractéristiques reproductibles, et de nombreuses investigations fondamentales ont été réalisées afin d'expliquer les mécanismes de transfert d'électrons impliqués dans le processus redox d'espèces échangeables ou de complexes encapsulés.

Plus récemment, l'électrochimie des ZME a été exploitée dans plusieurs applications, principalement en électroanalyse mais aussi en électrocatalyse et comme nouvel outil de caractérisation des zéolites et tamis moléculaires zéolitiques.

#### **4.3.2. Pourquoi les électrodes sont modifiées par les zéolites ?**

Pourquoi une zéolite est-elle un matériau inorganique d'un intérêt particulier dans un environnement électrochimique ? Il y a trois raisons principales pour lesquelles les ZME sont intéressants :

##### **a- échange d'ions / tamis moléculaire**

La première est qu'elles combinent les avantages de la voltampérométrie par échange d'ions (commune à toutes les électrodes modifiées avec des échangeurs d'ions solides) avec les propriétés uniques de tamisage moléculaire de la zéolite.

### **b- les capteurs électrochimiques à base de zéolite**

La deuxième raison est liée au développement de nouveaux appareils électro-analytiques (capteurs). En combinant les propriétés attractives des zéolites (sélectivité granulométrique, capacité d'échange ionique, stabilité thermique et chimique élevée) avec la sensibilité élevée des techniques électrochimiques modernes, des améliorations doivent être observées par rapport aux d'autres capteurs basés sur des électrodes chimiquement modifiées.

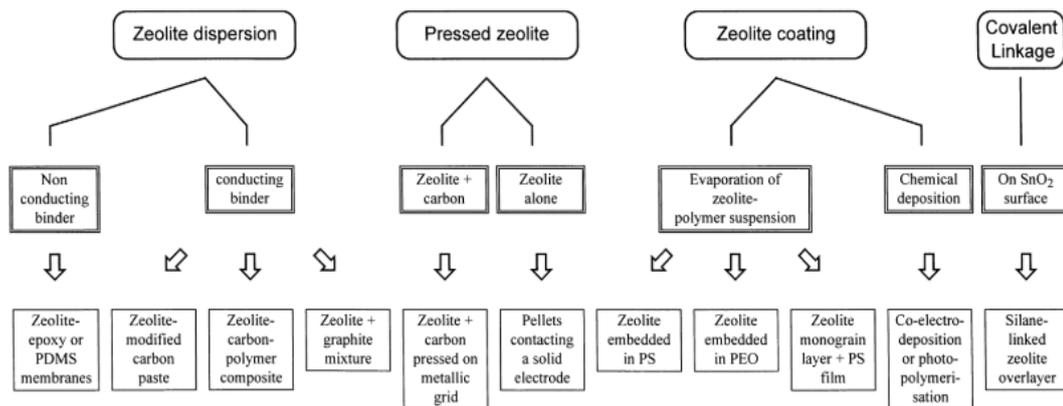
### **c- propriétés catalytiques des zéolites**

La troisième raison pour enquêter sur les ZME est liée à leur utilisation possible en électrocatalyse. Les zéolites suscitent l'intérêt pour cette application car elles offrent une sélectivité basée sur la taille (et la forme) des réactifs, ainsi qu'un réseau tridimensionnel composé de cages interconnectées de dimension moléculaire venant dans une variété de sites de support pour divers catalyseurs.

### **4.3.3. Modification des électrodes par les zéolites**

Les zéolites étant des isolants électroniques, elles doivent être couplées à une source / puits électrique pour étudier leur influence sur les processus d'électrodes [4]. Dans le domaine de l'analyse électrochimique toutes les approches d'électrodes modifiées par zéolite reposent sur des composites pour former un revêtement durable sur une surface d'électrode [3]. La figure 1 résume les différentes manières rapportées à ce jour pour la préparation des ZME. On a tenté de classer les différentes stratégies en quatre groupes principaux [2]:

- a- la dispersion des particules de zéolite au sein de la matrice solide de l'électrode,
- b- la compression de zéolites sur des substrats conducteurs,
- c- le revêtement de zéolithe noyée dans des films polymères sur des électrodes solides,
- d- la liaison covalente de particules de zéolite à une surface d'électrode.



**Figure 4 - 2 :** Stratégies couramment appliquées pour préparer des électrodes modifiées par zéolite (PDMS: polydiméthylsiloxane; PS: polystyrène; PEO: oxyde de polyéthylène) [3]

#### 4.3.4. Electrodes à pâte de carbone modifiée par une zéolite (Z-CPE)

Les électrodes modifiées par les zéolites (ZME) présentent une bonne sensibilité, une reproductibilité, sélectivité, durabilité, capacité d'échange d'ions, résistance thermique élevée, longue durée de vie, limite de détection basse et stabilité chimique élevée [5]. L'électrode en pâte de carbone modifiée par zéolithe naturelle (Z-CPE) a été étudiée extensivement ces dernières années dans le domaine de l'analyse électrochimique et pour le développement des capteurs[6]. Ils sont généralement basés sur la dispersion des particules de zéolites dans le corps d'une matrice de pâte de carbone contenant de l'huile minérale comme liant. D'autres configurations d'électrodes plus récentes sont reportées ; elles sont basées sur la dispersion des particules de zéolite dans une matrice de pâte de carbone contenant de la paraffine solide comme liant, ou basées sur la collision des particules de zéolite à la surface de la pâte de carbone solide (dont la viscosité peut être réglée par changement de température ou dissolution contrôlée par un solvant organique) [7].

#### 4.4. Synthèse de la zéolite LTA à partir de matière première naturelle : le kaolin

Milton (1953) a synthétisé des zéolites dans des conditions hydrothermales, à faible températures en utilisant des composants très réactifs. Les méthodes standards de synthèse et de préparation des tamis moléculaires, tels que les types A et X, utilisent couramment des réactifs commerciaux purs, y compris les solutions de silicate de sodium et d'aluminate de sodium en milieu alcalin. Bien que les processus soient satisfaisants d'un point de vue technique, une méthode plus économique est souhaitable [8].

Les procédés utilisant des matières réactives moins coûteuses gagnent donc en intérêt. La recherche de matériaux de départ rentables, respectueux de l'environnement et durables nécessaires à la production de zéolite conduit à l'étude sur la modification des minéraux de kaolinite pour la production de zéolite [9]. À part les argiles de type kaolin, plusieurs argiles naturelles minérales du type smectite, c'est-à-dire la montmorillonite ou la bentonite, ont reçu une attention pour la synthèse de zéolites[8].

#### 4.4.1. Définition du kaolin

Les kaolins sont des roches composées en grande partie de la kaolinite, l'halloysite, la dickite et la nacrite, le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite [1] La kaolinite est un minéral argileux de formule chimique  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui a une structure de couche dioctaédrique 1: 1 non chargée où chaque couche est constituée d'une seule feuille tétraédrique de silice et d'une seule feuille octaédrique d'alumine (figure 4-3) [3].

#### 4.4.2. Synthèse de la zéolite à partir du kaolin

Les premiers travaux de Barrer [10] fournissent l'essence de l'utilisation de la kaolinite comme matière première pour la production de zéolite. Depuis lors, des recherches très appréciées ont été menées sur la transformation du kaolin en zéolite. Fondamentalement, il y a deux étapes pour la production de zéolite à partir de kaolinite :

- a- Métakaolinisation** : elle implique l'activation thermique de l'argile dans la plage de températures de 500–900 °C par laquelle la déshydroxylation a lieu donnant un produit amorphe plus réactif (métakaolinite). Cependant, les températures de calcination les plus basses et les plus élevées sont cruciales pour la formation de zéolite A [9].
- b- Zéolisation (cristallisation)** : traitement du métakaolin avec une solution alcaline aqueuse pour former de la zéolite.

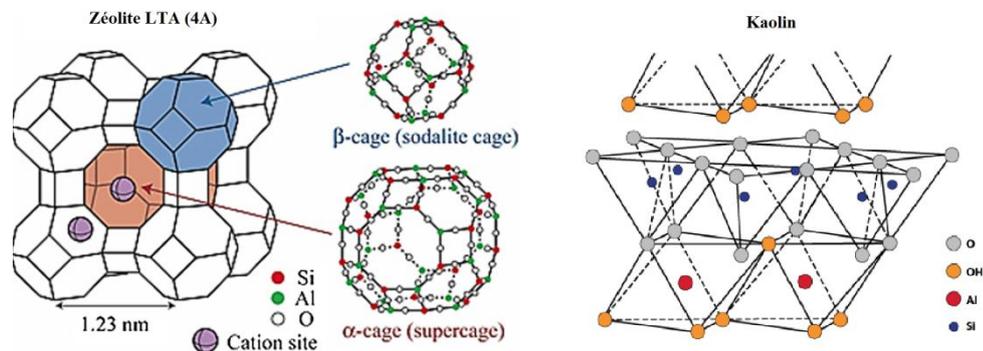
Le kaolin est commodément utilisé comme matériau de départ pour la synthèse de la zéolite LTA depuis son rapport Si / Al est proche de l'unité et convient parfaitement à celle de la zéolite LTA [9].

#### 4.4.3. Zéolite LTA (Linde type A zéolite)

##### 4.4.3.1. Définition

La zéolite LTA ou 4A est un aluminosilicate de sodium synthétique. C'est une zéolite à faible teneur en silice représentée par la formule :  $\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12}] 27\text{H}_2\text{O}$ . La structure cristalline est cubique avec un paramètre de réseau de 12,32 Å. La zéolite A est

caractérisée par un réseau de trois dimensions constitué de cavités sphériques de 11,4 Å° séparés par des ouvertures circulaires de 4,2 Å de diamètre [11] (voir figure 4-3).



**Figure 4 - 3 :** Représentation schématique de la structure de la zéolite LTA et du kaolin.[3]

La zéolite LTA a une capacité d'échange de cations que chaque alumine tétraédrique dans la structure, introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation. Cette propriété confère à la zéolite A des propriétés d'adoucisseur d'eau.

#### 4.4.3.2. Modification de la zéolite par des surfactants cationiques

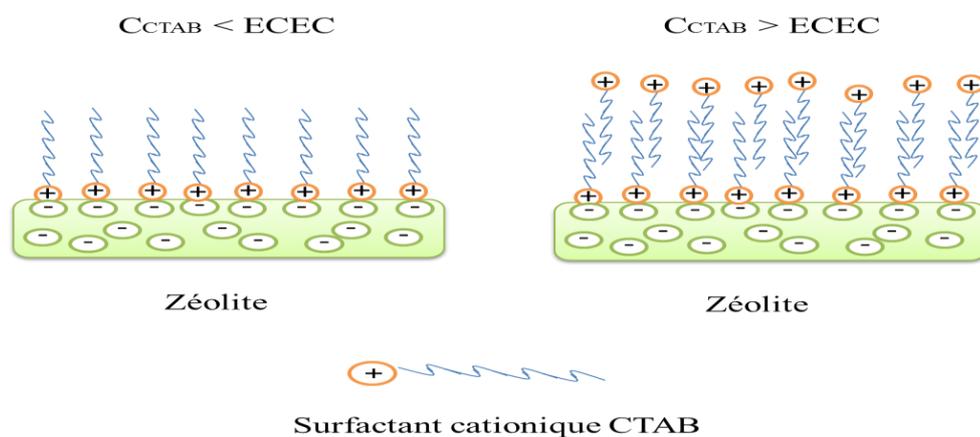
Les zéolites possèdent des charges négatives permanentes dans leurs structures cristallines, ce qui en fait des échangeurs de cations appropriés. Cette charge négative convient également pour la modification de la surface des zéolites à l'aide de grands agents de surface cationiques comme bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium (CTAB) [12]. Les zéolites échangées avec divers surfactants cationiques se sont révélées être des adsorbants efficaces pour divers composés organiques [12].

Les cations d'équilibrage de charge présentent sur la surface de la zéolite peuvent être remplacés par des amines quaternaires de poids moléculaires élevés (surfactant cationique). La modification de la surface d'une zéolite par ces molécules organiques implique à la fois un échange ionique et une liaison hydrophobe.[12]

Sullivan et al. [13] ont étudié la sorption du cetyltriméthylammonium (CTAB) sur la surface d'une zéolite et ont observé qu'à de faibles concentrations, l'agent tensioactif était retenu par échange ionique et formait une monocouche. Si la concentration de l'agent de surface dans la solution dépasse la capacité extérieure d'échange de cations (ECEC), les queues hydrophobes des molécules de surfactant subissent des interactions hydrophobes (queue-queue), formant une double couche (figure 4-4). Cette double couche entraîne un renversement de charge sur la surface extérieure de la zéolite, fournissant des sites où les

anions seront retenus et les cations repoussés, tandis que les espèces neutres peuvent se répartir dans les noyaux hydrophobes.

Li et Bowman ont montré que le CTAB n'est adsorbé que sur les surfaces extérieures de la zéolite, du kaolin et de l'illite et que les doubles couches de CTAB ne diffèrent que par leurs densités à la surface modifiée, en raison des différentes densités de charge superficielle des minéraux examinés [14]. Ce qui implique qu'on peut obtenir une configuration de surfactant désirée à la surface en contrôlant la concentration initiale et finale de surfactant [15].



**Figure 4 - 4 :** Représentation schématique de l'interaction CTAB-zéolite pour une concentration de surfactant inférieure est supérieure à la capacité d'échange de cation extérieur de la zéolite (ECEC).

Dans ce chapitre, une zéolite de type LTA est synthétisée par voie hydrothermale à partir d'un kaolin naturel local (kaolin Djbel Debagh) ; la morphologie de la matière première (kaolin) et de la zéolite préparée est caractérisée par différents techniques. La zéolite synthétisée (zéolite LTA est modifiée par un excès de surfactant cationique (le CTAB), caractérisé puis incorporé dans une pâte de carbone avec des proportions appropriées. L'électrode à pâte de carbone modifiée avec l'organo- zéolite est caractérisée électrochimiquement pour étudier l'effet des modifications sur la surface active de l'électrode, ainsi, sur la vitesse d'échange d'électrons. Le but de toutes ces modifications est d'étudier la possibilité d'utiliser cette électrode pour la détection d'une molécule organique le phénol (chapitre v).

## **4.5. Partie expérimentale**

### **4.5.1. Synthèse de la zéolite LTA à partir d'un kaolin naturel**

La synthèse de la zéolite type LTA a été effectuée par transformation hydrothermale d'une argile kaolinite locale (kaolin Djebbel Debbagh, Guelma, Algérie). La synthèse se fait en deux étapes, la première étant de transformer le kaolin en métakaolin par traitement thermique, et faciliter la cristallisation hydrothermale avec la formation des cristaux zéolitiques qui représente la deuxième étape.

#### **4.5.1.1. Le Kaolin KD (kaolin Djebbel Debbagh)**

Le kaolin utilisé dans cette étude est un kaolin naturel local de nature hydrothermal ; est extrait et exploité d'un gisement situé à Djebel Debbagh dans la wilaya de Guelma. Le gisement du Djebel Debbagh s'étale sur une superficie de 391 hectares. Il se trouve à 17 Km de la ville Hammam Debbagh, chef-lieu de daïra. Les villes de Guelma et d'Annaba sont respectivement à 35 km au sud-est et à 90 Km au Nord-Est. Les kaolins de Djebel Debbagh se trouvent dans des poches (karst). Ils sont très riches en alumine 36 à 40 %, mais contiennent un taux élevé en oxyde de manganèse (MnO) qui varie de 0,56 à 3 % et qui donne une couleur grise pour plus de 80% des réserves du gisement en kaolin.

La qualité du kaolin KD varie beaucoup avec les filons d'extractions. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métalliques inférieurs à 1% en poids et parfois des concentrations inférieures à 0,5% en poids (kaolin KD 1ere nuance) ; ce type de kaolin a une apparence très blanche. Les tailles des grains sont inférieures à 2 $\mu$ m. Il est considéré comme un produit de bonne qualité.

#### **4.5.1.2. Les étapes de synthèse de la zéolite LTA**

Une quantité du kaolin KD brute a été broyée et tamisée à 0,2 mm, et mise en suspension dans de l'eau distillée sous agitation à température ambiante pendant, 2 heures de temps, puis séchée à environ 4 heures à 100 °C. Puis Le matériau est synthétisé en deux étapes selon le protocole proposé par Ugal [11]

### **a- La calcination**

La kaolinite a été exposée à une température élevée d'environ 600 °C pendant environ 1,3 heure où le kaolin est transformé en métakaolinite. Le métakaolin obtenu est broyé et gardé à l'abri de l'humidité afin de l'utiliser comme source d'aluminosilicate pour la synthèse de la zéolite LTA.

### **b- La cristallisation hydrothermale du métakaolin**

Le métakaolin produit ci-dessus a été traité avec une solution d'hydroxyde de sodium avec un rapport de 1: 5 et chauffé au reflux 90 °C sous agitation vigoureuse continue pendant 4 h afin d'insérer l'ion de sodium dans la structure du méta kaolinite. La suspension traitée a été laissée à sédimenter pendant plusieurs heures et a été lavée trois fois avec de l'eau distillée pour enlever l'excès d'hydroxyde de sodium n'ayant pas réagi. Ensuite, il a été filtré et séché dans un four à 100 °C pendant 3 h.

La zéolithe préparée est formulée en sphères, extrudée sous forme de comprimés. La poudre de zéolithe obtenue ci-dessus a été broyée et a été mélangée avec 15% de méta-kaolinite brute et 30% d'eau pour former une pâte qui peut être facilement traitée et ensuite passé à travers une extrudeuse pour obtenir des extrudas d'environ 1,6 · 3 mm; celui-ci a ensuite été séché à 80 °C pendant 3 h et finalement calciné pendant encore 4 h à 600 °C (figure 4-5) [16].

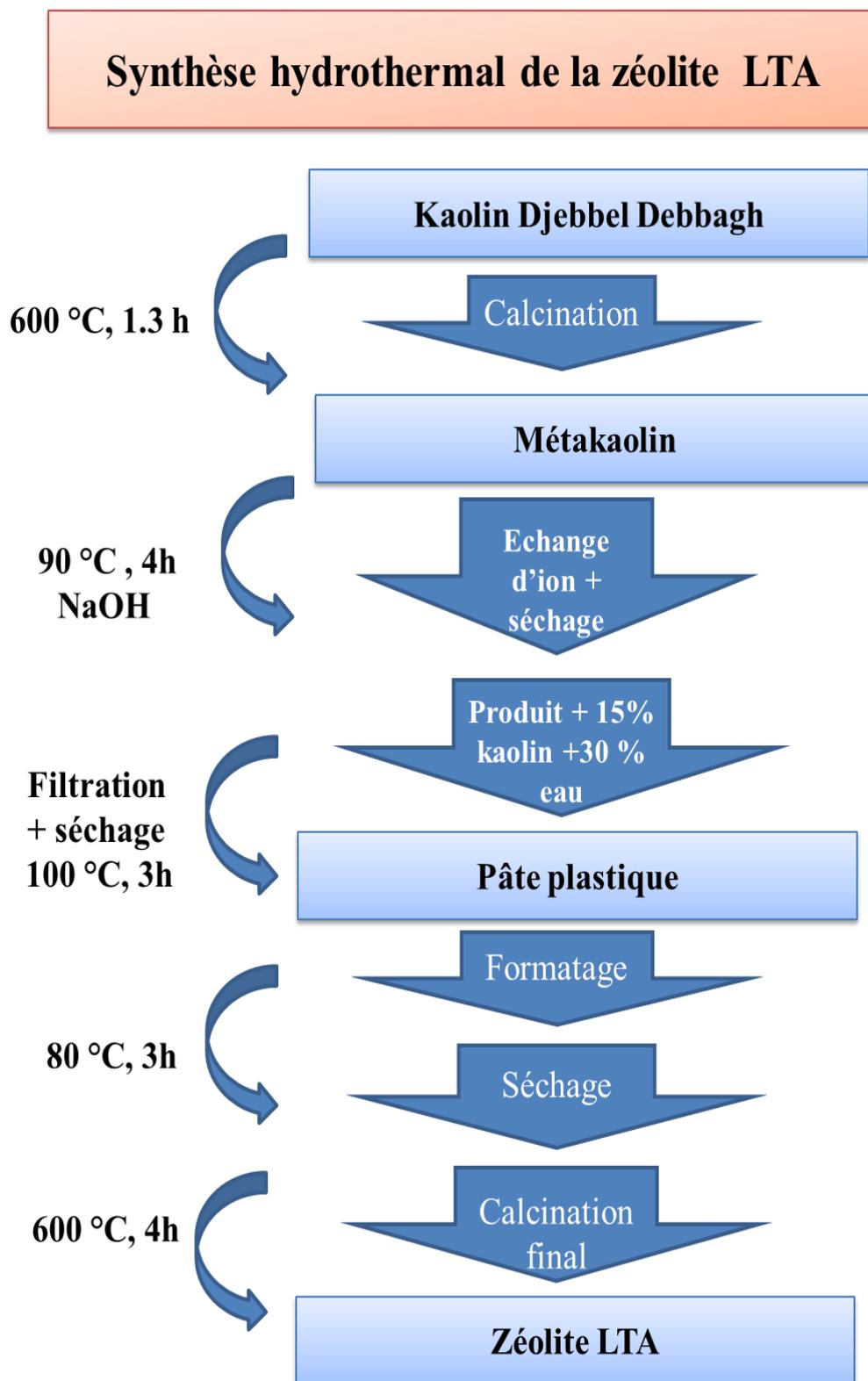


Figure 4 - 5 : Protocole de synthèse de la zéolite LTA à partir du kaolin KD.

## 4.5.2. Caractérisation morphologique de la zéolite LTA

La zéolite LTA obtenu est caractérisée par fluorescence X (FRX), diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), EDS et spectroscopie infra rouge (IR-TF).

### 4.5.2.1. Analyses élémentaire par Fluorescence X (XRF)

La fluorescence aux rayons X est une méthode physique d'analyse ayant pour objet la détermination qualitative des éléments constituant les échantillons donnés et surtout pour avoir les analyses quantitatives à une cadence rapide et avec une précision très appréciable. L'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X produit par le tube, chaque élément constituant l'échantillon émet ses propres radiations de fluorescence. Le faisceau de radiation est ensuite dirigé par le collimateur (deux positions, l'une fine et l'autre large) vers le cristal analyseur qui va diffracter chaque radiation de longueur d'onde donnée dans un angle correspondant de façon à satisfaire la loi de BRAGG.

Dans cette étude la composition chimique des matériaux, kaolin KD et la zéolite LTA, a été déterminée à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X PRO PANalytical Magic équipé d'un tube de chrome et de cinq cristaux d'analyse (LIF 200, LIF 220, GE, PE et PX 65). Les détecteurs sont une combinaison. Le compteur proportionnel de débit de gaz utilise du gaz P10, qui est un mélange d'argon et de méthane à un rapport de 9/1.

Dans le tableau 4-1 sont données les compositions chimiques de la kaolinite KD et de zéolite LTA préparée. La silice, l'alumine et la chaux sont les oxydes constitutifs majoritaires de nos échantillons, ils sont des composés silico-alumineux. Le rapport silice sur alumine ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est égale 1,2 pour le kaolin KD, et 1,28 pour la zéolite LTA. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent ce rapport comme le degré de pureté du kaolin. La teneur en oxyde de magnésium MgO, et oxyde de calcium CaO est assez importante dans notre matériau, Cette teneur en CaO et MgO, très élevée, suggèrerait aussi la présence de calcites ( $\text{CaCO}_3$ ) et de dolomites ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ). Nous remarquons aussi que le rapport Si/Al de la zéolite synthétique est  $\sim 1,28$  proche du rapport théorique Si/Al de la zéolite SZA standard d'après Ayel et al. (2015) [17].

**Tableau 4 - 1:** Composition élémentaire exprimée sous formes d'oxydes (% en masse) du kaolin KD et de la zéolite LTA déterminée par XRF.

<b>Elément</b>	<b>Kaolin KD %</b>	<b>Zéolite LTA %</b>
SiO <sub>2</sub>	46,792	46,117
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,710	35,830
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,208	0,487
CaO	<b>3,463</b>	<b>3,195</b>
MgO	<b>2,234</b>	<b>2,202</b>
K <sub>2</sub> O	0,404	0,340
Na <sub>2</sub> O	0,245	1,991
SiO <sub>2</sub>	0,024	0,107
Cl	0,025	0,024
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>1,208</b>	<b>1,287</b>

#### 4.5.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

Le kaolin (KD) et de la zéolithe synthétisée ont été caractérisés par diffraction de rayons X sur poudre. La mesure a été effectuée sur un diffractomètre STOE STADI P à l'aide d'une source de radiation de Cu K $\alpha$  ( $\alpha=1,5406 \text{ \AA}$ ). La mesure a été effectuée à une tension d'accélération de 30 kV et courant de 40 mA. Les diagrammes de diffraction ont été collectés à des angles  $2\theta$  allant de  $5^\circ$  à  $70^\circ$  avec une vitesse de balayage et une taille de pas de  $1,2^\circ / \text{min}$  et  $0,02^\circ$ , respectivement.

Les diagrammes DRX du kaolin KD et de la zéolite LTA sont présentés sur la figure 4-6. Les diagrammes des échantillons relèvent principalement la présence de la kaolinite comme

en témoignent les réflexions  $2\theta = 11.6^\circ, 20^\circ, 24.59^\circ, 35.88^\circ, 38.24^\circ, 55.4$  et  $62.51$ . Pour le kaolin KD, la kaolinite est la seule phase cristalline des argiles minérales détecté dans ce kaolin, ce qui le rend un matériau brut très approprié pour la synthèse de la zéolite.

Par contre le diffractogramme de la zéolite préparée indique la présence d'une majeure fraction de la zéolite LTA (ou zéolite A4) à des valeurs  $2\theta$  égales à  $7,10, 12,5, 20, 21, 24, 36,5, 30, 34, 36,5, 42, 45,5, 50, 55, 60$  et  $68^\circ$ . Et aussi une diffraction de la phase cristalline de la kaolinite et un peu de la phase du quartz (Annexe). Ceci est en accord avec les spectres standard de la zéolite A (carte JCPDS 430142), et puisque le rapport Si / Al = 1,074 obtenu dans cette étude est inférieur à 1,1 (obtenu à partir des résultats EDS), les résultats confirment que le processus de synthèse produit la zéolite LTA avec succès.

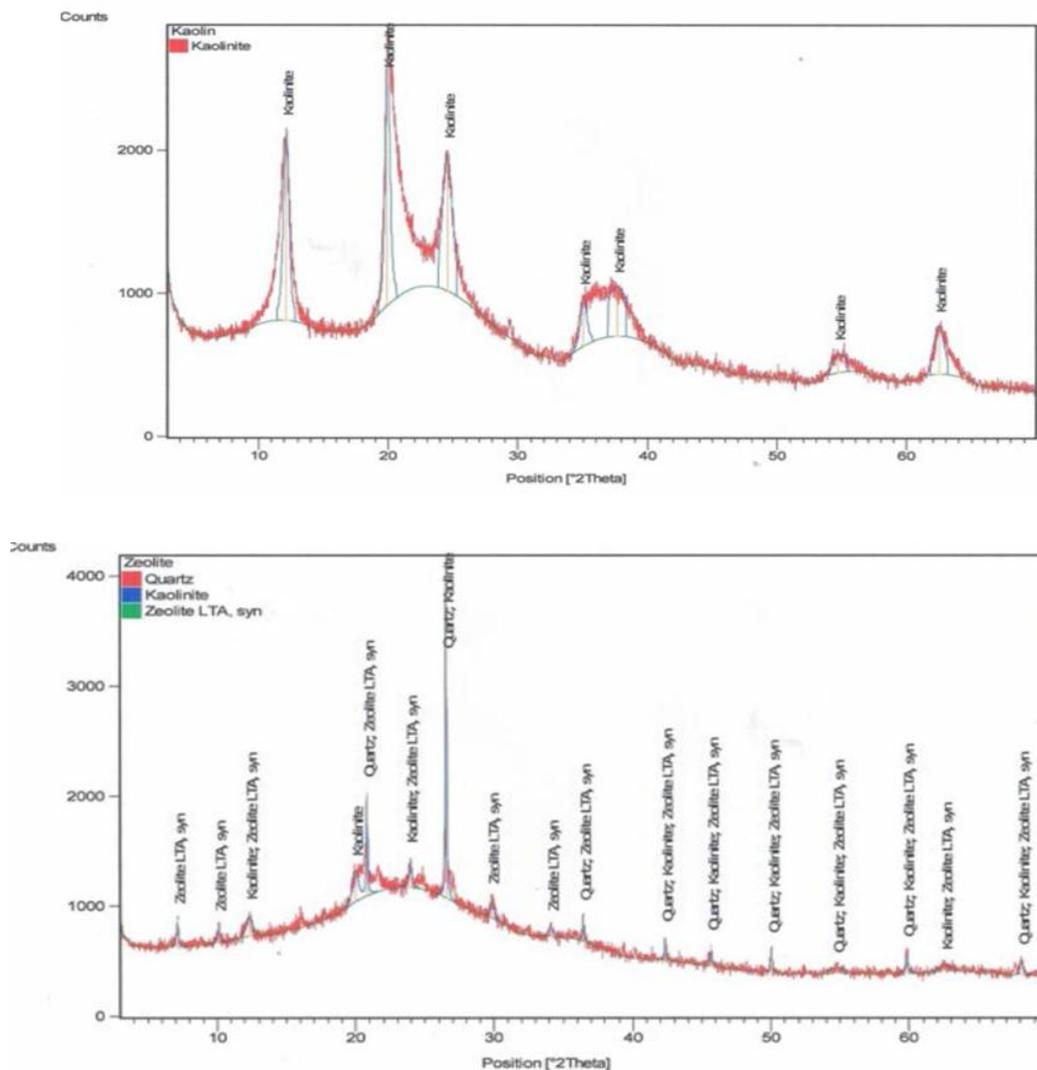


Figure 4 - 6: Diagrammes DRX du kaolin de Djebel Debbagh KD (a) et de la zéolite préparée LTA(b).

**Tableau 4 - 2** : Principales diffractions DRX du kaolin KD et de la zéolite LTA.

Matériaux	Position $2\theta$ Cu K $\alpha$	D (Å $^\circ$ )	Attribution
Le kaolin (KD)	11,6	7,28	Kaolinite
	20	4,44	Kaolinite
	24,59	3,62	Kaolinite
	35,88	2,55	Kaolinite
	38,2	2,38	Kaolinite
	55,4	1,67	Kaolinite
	62,5	1,48	Kaolinite
La zéolite LTA	7,1	12,38	Zeolite LTA
	10	8,75	Zeolite LTA
	12,5	7,16	zeolite LTA
	30	2,99	Zeolite LTA
	34	2,62	Zeolite LTA

#### 4.5.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie IR est une méthode d'analyse spectrale, elle résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels d'une liaison moléculaire ; elle fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales. Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types :

- L'élongation  $\gamma$  avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire  $\delta$  avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

Les spectres infrarouges transformés de Fourier (FTIR) ont été mesurés avec un spectrophotomètre Shimadzu FTIR-8300 avec une résolution spectrale de 2  $\text{cm}^{-1}$ , les échantillons ont été mélangés avec du KBr spectroscopique pour obtenir des disques KBr. Des manipulations spectrales telles que l'ajustement de la ligne de base et le lissage ont été effectuées à l'aide du logiciel FTIR essentiel.

Les spectres FTIR du kaolin KD et de la zéolite enregistrés sont présentés dans la figure 4-7, le kaolin KD montre les différentes bandes d'absorption caractéristique des argiles enregistrées entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Le kaolin absorbe les radiations IR selon la fréquence l'élongation de liaisons de sa structure et de celles de ces éventuelles impuretés, celle-ci peut aller des groupements -OH (vers 3700  $\text{cm}^{-1}$ ) jusqu'aux unités tétraédriques  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  (vers 500  $\text{cm}^{-1}$ ).

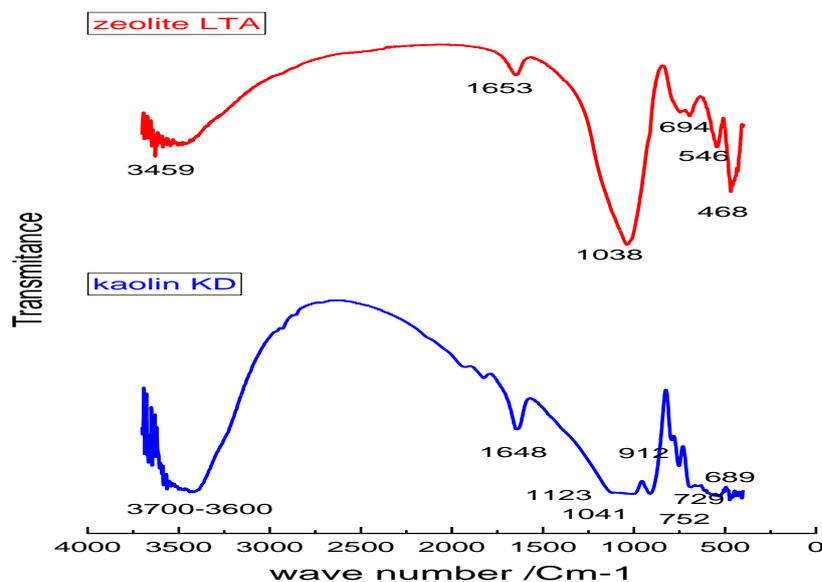


Figure 4 - 7 : Spectre FTIR du kaolin KD et de la zéolite LTA.

Le spectre FTIR du kaolin (KD) (figure 4-7) montre quatre bandes dans la région 3700-3600  $\text{cm}^{-1}$ , 3684, 3669, 3643 et 3624  $\text{cm}^{-1}$ , cette région est attribuée spécifiquement aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles, et s'étend aux groupes OH situés en commun entre les feuilles octaédriques et tétraédriques [18].

La large bande centrée à 1648  $\text{cm}^{-1}$  dans le kaolin algérien est attribuée aux vibrations de déformation des groupements hydroxydes de l'eau adsorbée [19]. La bande de 1123  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O, tandis que les bandes de 1041 et 912  $\text{cm}^{-1}$  sont causées par les vibrations d'élongation Si-O-Si et les vibrations angulaires du groupement Al-O-H, respectivement. Les bandes à 1123, 912  $\text{cm}^{-1}$  en plus de la bande de 752  $\text{cm}^{-1}$  (translation OH) sont des bandes typiques de la kaolinite [18]. 729 et 689 correspondent aux impuretés attribuées à la présence du quartz.

Dans le spectre de la zéolite on remarque que les bandes relatives à la présence de la kaolinite disparaissent, ce qui indique que l'amorphisation des kaolins est complète. Ainsi, les bandes caractéristiques des liaisons OH disparaissent ce qui montre la déshydroxylation complète au cours du traitement thermique [12]. L'absence des bandes vers  $912\text{ cm}^{-1}$  indique la disparition de la liaison Al-O-H présente dans les kaolins. La bande de  $694\text{ cm}^{-1}$  correspond aux impuretés attribuées à la présence du quartz

Une bande d'absorption à  $468\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations Si-O-M et Al-O-M (M désigne les métaux Al, Mg et Fe situé en position octaédrique). La bande à  $546\text{ cm}^{-1}$  correspond aux élongations symétriques Si-O-Si et Al-O-Al, et la bande à  $1038\text{ cm}^{-1}$  l'élongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si.

La région d'absorption environ 1650 correspond à la déformation O-H de l'eau qui apparait dans les deux matériaux (1648 pour le kaolin et 1653 pour la zéolite). Le domaine entre  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  caractérise aussi les groupements OH ( $3643\text{ cm}^{-1}$  pour le kaolin et  $3459\text{ cm}^{-1}$  pour la zéolite).

**Tableau 4 - 3 :** Résultats du FTIR du kaolin KD et de la zéolite LTA.

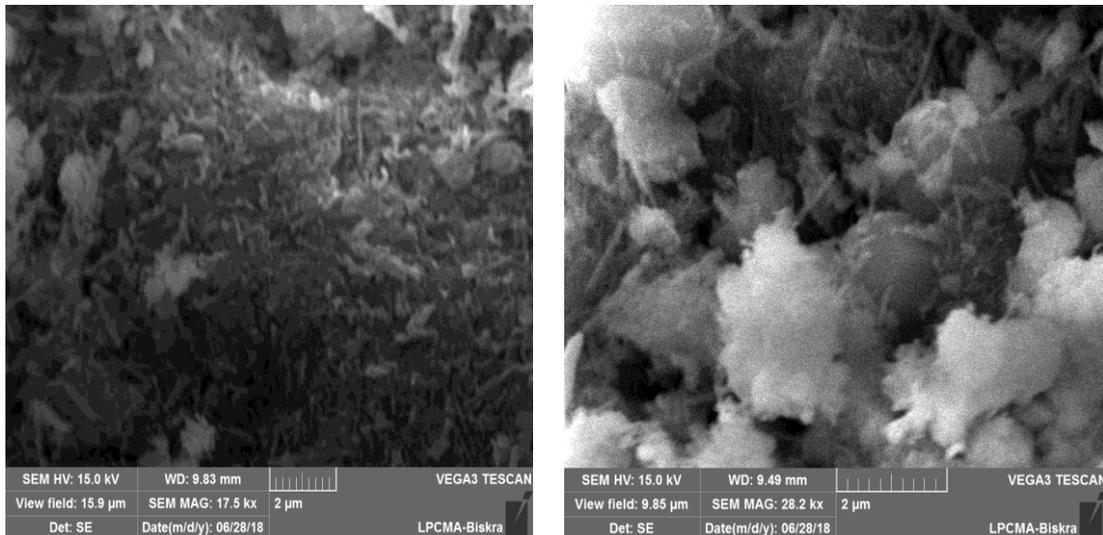
$\nu / \text{cm}^{-1}$	Attribution
<b>Kaolin Djebbel Debbagh (KD)</b>	
3740,62	
3669	Elongation OH inter-feuillet
3643	
3624	
1648	Déformation O-H de l'eau adsorbée
1123	d'élongation Si-O
1041	Si-O-Si
912	Déformation Al-O-H
752	Elongation Al-OH
729 et 689	Quartz
<b>Zéolite LTA</b>	
468	Déformation Si-O-M et Al-O-M
546	Elongations symétrique Si-O-Si et Al-O-Al
694	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si
1038	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si
1653	Déformation O-H de l'eau adsorbée

#### 4.5.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la topographie ou la morphologie d'une surface avec une profondeur de beaucoup plus importante. Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés.

Les échantillons reçoivent un revêtement d'or déposé ultrafin pour garantir la visualisation des microstructures. Le MEB est équipé d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) (SEM: JEOL JSM-6390LV), un potentiel d'accélération de 15 kV a été appliqué pendant la micrographie.

La morphologie de surface du kaolin et de la zéolite préparée a été étudiée par microscopie électronique à balayage et les images MEB correspondantes sont présentées à la figure 4-8.



**Figure 4 - 8:** Image MEB montrant la morphologie du kaolin KD et de la zéolite LTA.

Comme le montre la figure 4-8, le kaolin (KD) présente une morphologie tubulaire avec des longueurs de tube de 1 à quelques  $\mu\text{m}$ . La morphologie de zéolite préparée montre des cristaux de tailles moyennes de l'ordre de 0,5 à 2  $\mu\text{m}$  de longueur, ayant une forme cubique caractéristique de la zéolite LTA. Ces dimensions sont en accord avec les données bibliographiques. A la surface de l'échantillon, on remarque aussi la présence de cristallites lumineuses, il est possible qu'elle s'agit du quartz.

#### **a- Analyse par Dispersion d'Énergie de rayon X (EDX)**

Les résultats de l'analyse microscopique à balayage ont été complétés par des analyses chimiques par microsonde électronique EDX, les résultats sont montrés dans le tableau 4-4. Ils montrent que les matériaux, le kaolin KD et la zéolite LTA préparée, sont riches en silice et confirment ainsi les résultats de la diffraction des rayons X, et donne aussi le rapport Si/Al environ 1 pour les deux matériaux (0,93 pour le kaolin KD et 1,07 pour la zéolite LTA).

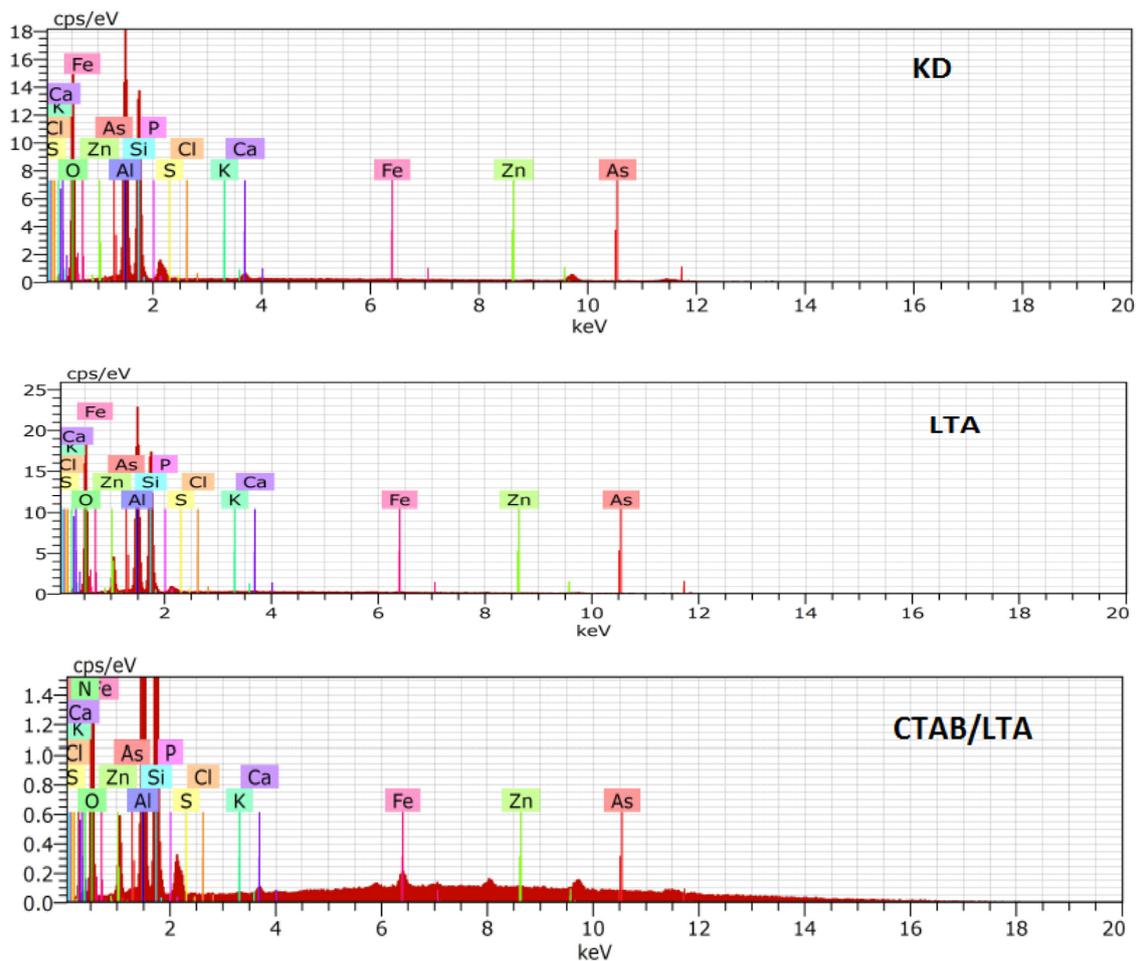


Figure 4 - 9 : Analyse chimique par microsonde électronique EDX des : KD, LTA et CTAB/LTA.

Tableau 4 - 4: Composition élémentaire (% en masse) du kaolin KD, zéolite LTA et de la zéolite modifiée CTAB-LTA déterminée par EDS.

Element %	O	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn	As	C	N	Si/Al
<b>Kaolin KD</b>	63.43	<b>18.60</b>	<b>17.316</b>	0.034	0.025	0.357	0.095	0.009	0.0095	0	0	<b>0.93</b>
<b>LTA</b>	48.00	<b>21.4</b>	<b>23.0</b>	0.0183	0.136	0.173	0.215	0.0222	0.0571	0	0	<b>1.07</b>
<b>CTAB-LTA</b>	26.44	12.76	10.80	0.01	0.09	0.31	0.49	0.02	0.01	<b>5.84</b>	<b>0.79</b>	/

## **4.6. Préparation et caractérisation morphologique de la zéolite modifiée CTAB-LTA**

### **4.5.3.1. Modification de la zéolite par le surfactant cationique**

La zéolithe LTA a été modifiée avec un surfactant cationique le CTAB par échange d'ions, en agitant à 1 g de la zéolithe dans 20 mL de CTAB ( $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) pendant  $t = 18\text{h}$  à température ambiante sous agitation constante. Après, la suspension obtenue a été centrifugée ( $3000 \text{ tr / min}$  pendant 15 min) et rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'elle soit exempte d'ions bromure, la zéolithe modifiée CTAB-LTA a été séché à une température de  $50^\circ\text{C}$  pendant 8 h.

### **4.5.3.2. Caractérisation de la zéolite modifiée**

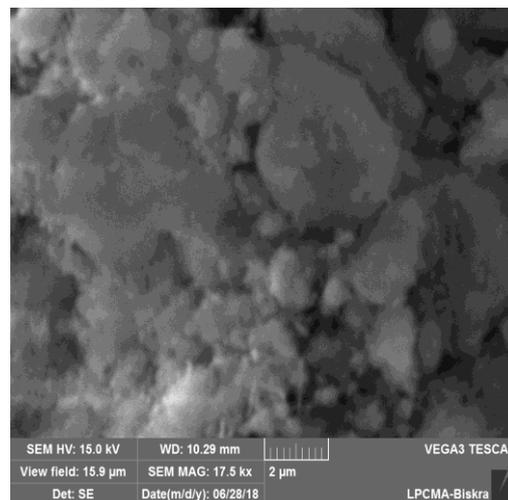
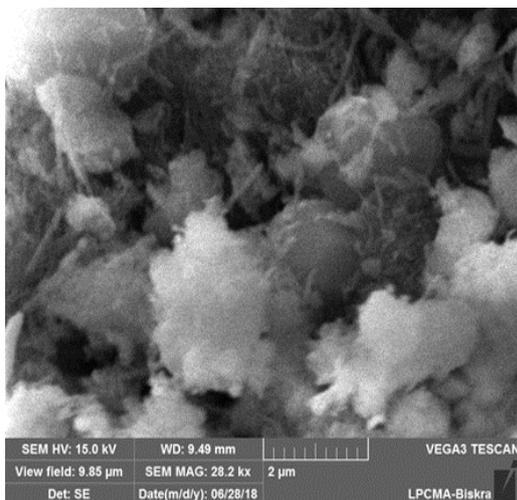
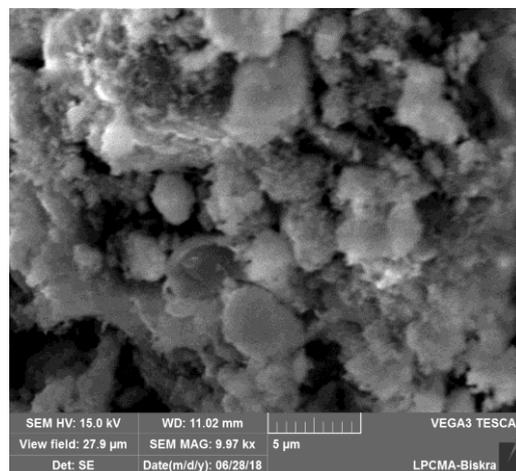
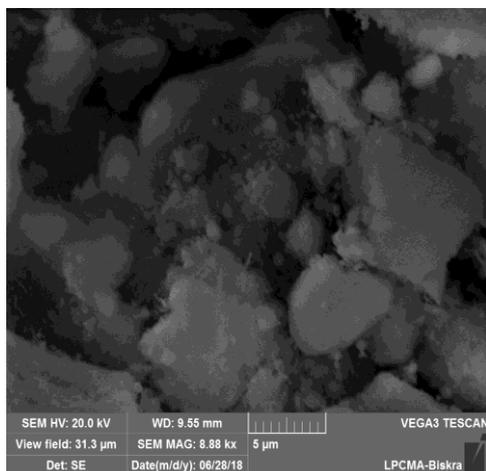
La modification de la zéolithe LTA a été caractérisée par MEB et spectroscopie infrarouge. L'image MEB de la zéolithe modifiée par le surfactant montre une couverture élevée et une disparition totale de la surface des particules de zéolithe (figure 4-10), d'une façon que la zéolithe LTA est perdue sous la couche de surfactant et les pores de la zéolithe ont été bloqués par la couche de surfactant [20].

Les spectres du surfactant CTAB, de la zéolithe LTA et de la zéolithe modifiée CTAB-LTA sont montrés sur la figure 4-11, on remarque un décalage léger pour tous les pics de la zéolithe ; cependant, les spectres de zéolithe LTA et de CTAB-LTA sont presque les mêmes, montrant que la structure de la zéolithe ne change pas après la modification organique.

La présence de pics caractéristiques à  $3014$ ,  $2920$ ,  $2851$  et  $1475 \text{ cm}^{-1}$  dans les spectres CTAB-LTA (figure 10-4), se rapporte aux vibrations C – H, C – C et N – C du surfactant. L'absence de ces pics dans le spectre de la zéolithe LTA (figure 4-7), confirme l'échange de CTAB à la surface de la zéolithe et la formation de la zéolithe LTA modifiée par le surfactant.

### Zéolite LTA

### CTAB-LTA



**Figure 4 - 10 :** Cliché MEB montrant la morphologie de la zéolite LTA et de la zéolite modifiée CTAB-LTA.

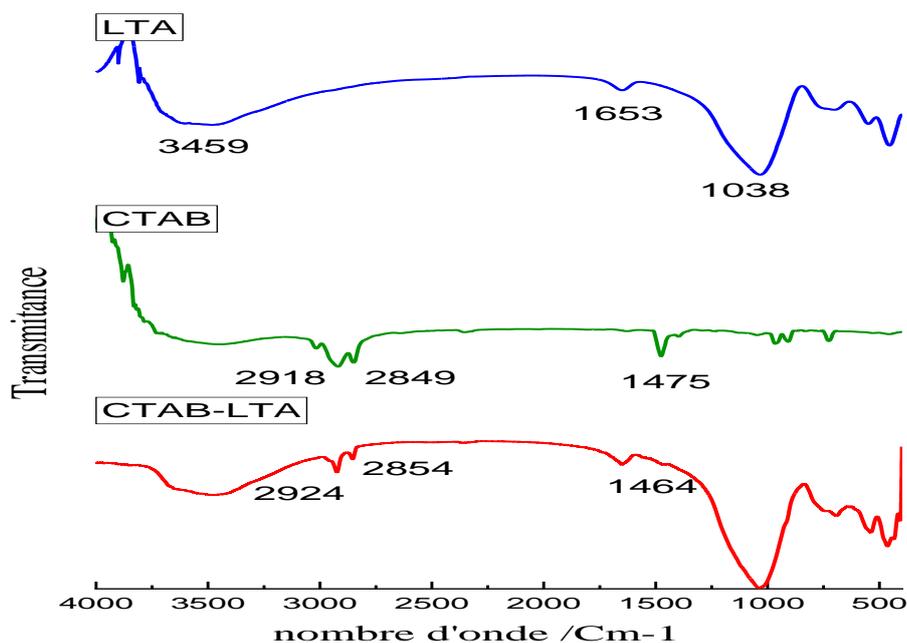


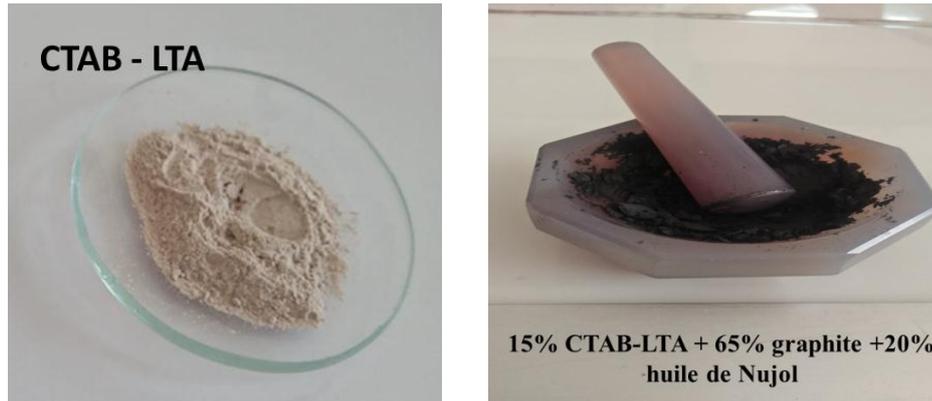
Figure 4 - 11 : Spectre IR montrant la modification de la zéolite LTA par le CTAB.

#### 4.5.4. Caractérisation électrochimique des électrodes : électrode à pâte de carbone modifiée par la zéolite modifiée

##### 4.5.4.1. Préparation de l'électrode à pâte de carbone

Les électrodes à pâte de carbone modifiées (LTA / CPE et CTAB-LTA / CPE) ont été préparées en mélangeant 0,65 g de poudre de graphite avec 0,15 g de zéolite/zéolite modifiée et en ajoutant ensuite 0,20 g d'huile minérale (huile de Nujol). Le mélange a été homogénéisé manuellement dans un mortier pendant 40 min, et inséré dans un tube en plastique muni d'un contact électrique. La surface de la pâte a été polie avec délicatesse sur un papier-filtre humide. En cas de besoin, une nouvelle surface est obtenue en poussant la pâte hors du tube, en enlevant soigneusement l'excès et en polissant à nouveau la surface, et enfin rincée abondamment à l'eau pendant 1 minute.

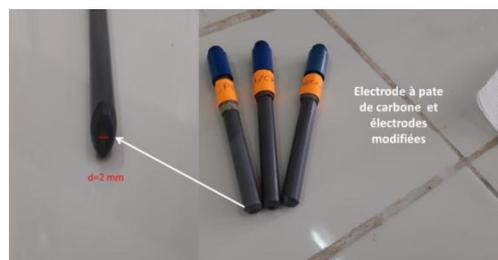
L'électrode non modifiée (pâte de carbone-CPE) a été préparée d'une manière similaire sans ajouter de zéolite. L'électrode résultante est désignée par les présentes : électrodes en pâte de carbone (CPE), électrode en pâte de carbone modifiée par la zéolite LTA (LTA / CPE) et électrode en pâte de carbone modifiée par la zéolite échangée par le CTAB (CTAB-LTA / CPE).



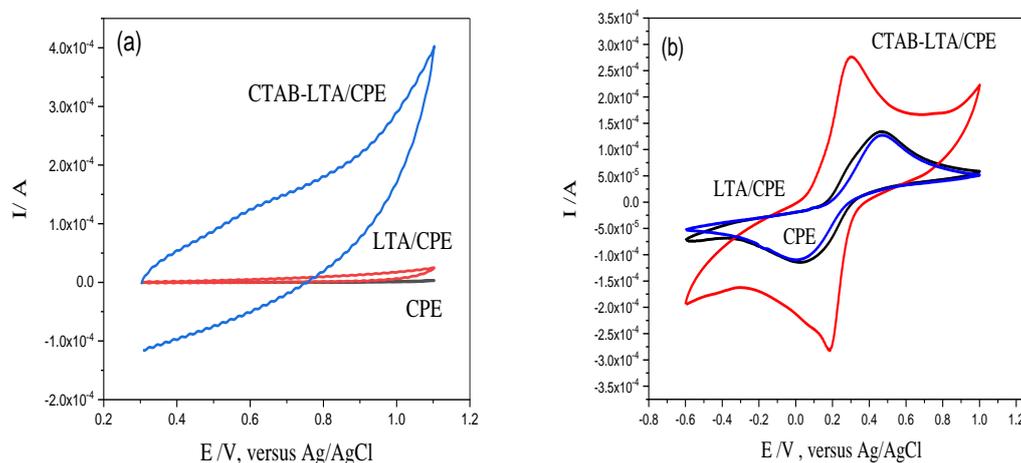
#### 4.5.4.2. La voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique (CV) a été utilisée pour étudier le comportement électrochimique des électrodes : CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE, en utilisant une solution hexaferrocyanate / hexaferriocyanate comme couple redox. Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Autolab PGSTAT30 / galvanostat (Ecochemie, Pays-Bas) Potentiostat contrôlé par le logiciel GPES 4.9. Les expériences ont été réalisées dans un système conventionnel à trois électrodes dans une cellule électrochimique de 20 ml à température ambiante ( $25 \pm 1$  °C) en utilisant :

- Un fil de platine comme contre-électrode
- Une électrode de référence Ag / AgCl / KCl (3M).
- Une électrode de pâte de carbone (CPE), électrode de pâte de carbone modifiée par la zéolite LTA (LTA/CPE) et l'électrode CTAB-LTA/CPE en tant qu'électrode de travail.



La figure 4-12 représente les voltampérogrammes cycliques obtenues entre -0,80 et +1,10 V (versus. Ag /AgCl) pour les électrodes de travail : CPE, LTA/CPE et au CTAB-LTA/CPE dans une solution de KCl 0,5 M contenant 5 mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  (1: 1) à une vitesse de balayage de potentiel  $\nu=100 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figure 4 - 12:** Voltampérogrammes cycliques d'une solution de 0,5 M KCl (a) et de 5,0 mM de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  dans une solution 0,5 M KCl (b), utilisant les électrodes CPE, LTA/CPE, et CTAB-LTA/CPE.  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

**Tableau 4 - 5 :** Résultats de la voltamétrie cyclique des trois électrodes CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE.

Electrode	$I_{pa}/\mu\text{A}$	$I_{pc}/\mu\text{A}$	$I_{pa}/I_{pc}$	$\Delta E_p/V$
CPE	97,62	-94,60	1,032	0,361
LTA/CPE	100	-98,56	1,146	0,288
CTAB-LTA/CPE	<b>222,1</b>	<b>-235,5</b>	<b>0,943</b>	<b>0,107</b>

Le courant de fond est grandement élargi à l'électrode CTAB-LTA/ CPE comparé à celui de LTA/CPE et CPE (plus de 100 fois). Cela indique que les propriétés de surface de l'électrode modifiée ont été modifiées de manière significative (figure 4-12 (a)).

La figure 4-12 (b) montre un couple de pics redox bien définis pour toutes les configurations d'électrodes, présentant un comportement quasi réversible [21], le rapport

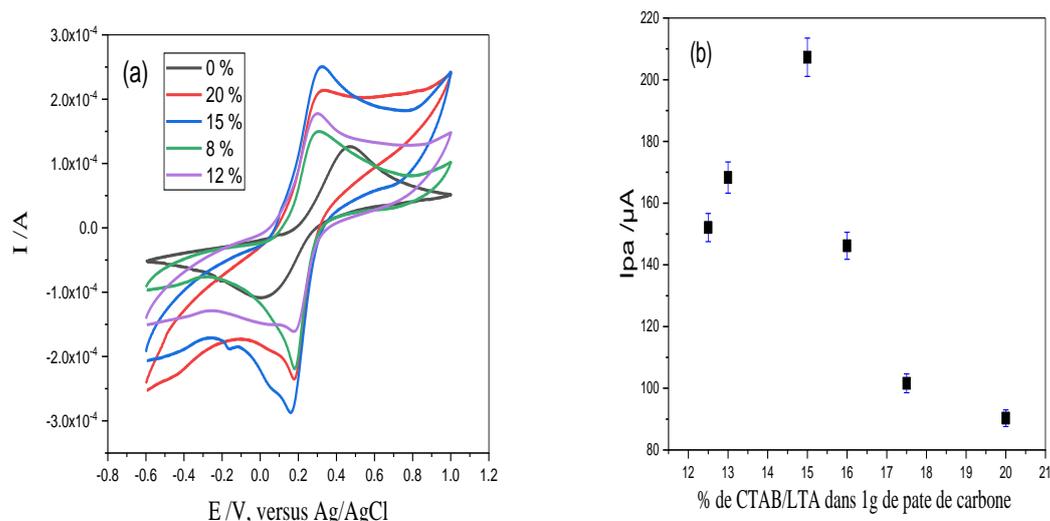
entre les pics anodiques et cathodiques d'environ 1 a été observé pour toutes les électrodes de travail. Lorsque l'électrode a été modifiée avec la zéolite LTA (w%, 15%), une légère diminution de ( $E_p$ ) et une augmentation de ( $I_p$ ) ont été observées, ce qui implique que le taux de transfert d'électrons à LTA-CPE a été amélioré. Le courant du pic était meilleur en hauteur en utilisant la CTAB-LTA / CPE en matière d'intensité ( $I_{pa} = 222,1\mu A$  et  $I_{pc} = -233,5\mu A$ ), et une diminution remarquable de  $\Delta E_p$  a été obtenue, environ 107 mV, par rapport à  $\Delta E_p = 0,2881V$  et  $0,361V$  pour LTA/CPE et CPE respectivement, ce qui indique que le CTAB pouvait efficacement augmenter le taux de transfert d'électrons entre la surface de l'électrode et le couple redox  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ .

Les résultats sont similaires à ceux obtenus par Falaras et Petridis utilisant des électrodes de carbones vitreux modifiées par une organo-argile [22] et par Chengguo Hu sur une électrode à pâte carbone dont la surface est modifiée par le même surfactant. [23].

#### **4.5.4.3. Effet du pourcentage massique du modificateur (CTAB-LTA)**

La préparation de la zéolite modifiée par le surfactant a été basée sur la formation d'une deuxième couche de CTAB sur la première à travers l'interaction van der Waals [22].

L'effet de la quantité de modificateur CTAB-LTA dans la pâte de carbone sur l'intensité des pics redox a été étudié par CV. Comme la montre la figure 4-13, la réponse en courant augmente en augmentant le taux de la zéolite modifiée par le surfactant CTAB-LTA dans la pâte de carbone, elle atteint un maximum à 15%, puis l'augmentation du taux de la CTAB-LTA provoque une diminution progressive de la réponse en courant. Le phénomène pourrait être attribué aux raisons suivantes : une certaine quantité de CTAB-LTA pourrait augmenter la surface efficace de l'électrode modifiée, entraînant une augmentation du courant du pic d'oxydation et de réduction. Cependant, un excès de la zéolite modifiée dans la pâte de carbone diminuerait la conductivité de l'électrode composite et par conséquent le transfert d'électrons, de sorte que les courants des pics redox diminueraient. En plus, un pourcentage de plus de 20% de modificateur conduit à une pâte instable mécaniquement [24], par conséquent, 15% de la zéolite modifiée CTAB-LTA a été choisi pour toutes les expériences ultérieures.



**Figure 4 - 13 :** Voltampéromogrammes cycliques de 5.0 mM de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  dans une solution 0,5 M KCl utilisant l'électrodes CTAB-LTA/CPE à différent pourcentage massique de CTAB-LTA (a). Effet du pourcentage de modificateur CTAB-LTA sur  $I_{pa}$ .  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

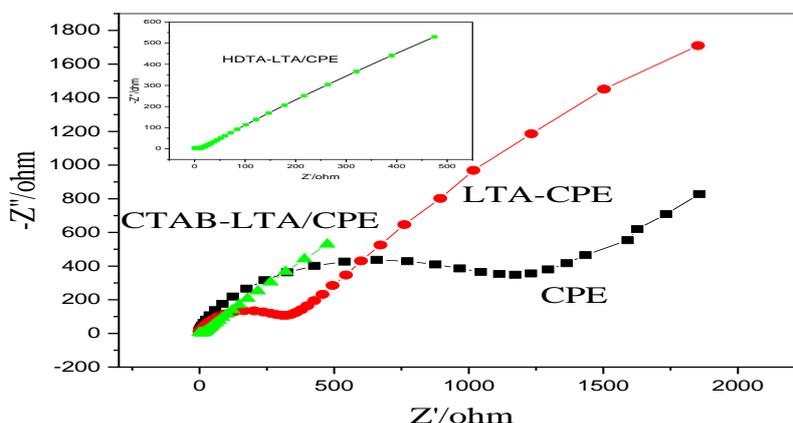
#### 4.5.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Un processus électrochimique global peut être décomposé en plusieurs réactions chimiques et/ou électrochimiques élémentaires. Les techniques électrochimiques stationnaires (tracées des courbes courant potentiel) permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de la réaction. L'emploi des techniques non stationnaires, tel que la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), permet de séparer les différentes réactions élémentaires dans la mesure où elles possèdent des constantes de temps suffisamment distinctes.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été utilisée pour la caractérisation des électrodes modifiées. La résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) est directement liée à la cinétique de transfert d'électrons à la surface de l'électrode, elle peut être calculée en mesurant le diamètre du demi-cercle à haute fréquence dans les courbes de Nyquist. La figure 4-14 présente les diagrammes de Nyquist de CPE (a), de LTA/CPE (b) et de CTAB-LTA/CPE (c) dans 5 mM de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  contenant du KCl 0,5 M.

Comme le montre la figure 4-14, les diagrammes de Nyquist de CPE, LTA / CPE et CTAB-LTA / CPE ont été enregistrés dans les conditions de circuit ouvert (OCP), en utilisant  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  (5,0 mM, contenant 0,5 M de KCl) comme couple redox, et à des fréquences variantes de 0,01 à 100 kHz. La résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) pour CPE, LTA / CPE

et CTAB-LTA / CPE était respectivement de 1432  $\Omega$ , 544  $\Omega$  et 24,6  $\Omega$ . Il est clair que la CTAB-LTA / CPE présente la meilleure conductivité électrique, et que le surfactant facilite le transfert des électrons à la surface de l'électrode de travail, en construisant un chemin ionique pour que les électrons accèdent à la surface de l'électrode.



**Figure 4 - 14:** Courbes de Nyquist de CPE, LTA/CPE et (c) CTAB-LTA/CPE dans une solution de 0,5 mol L<sup>-1</sup> KCl contenant 5 mM [Fe (CN) 6]<sup>3-/4-</sup>. La fréquence d'ouverture de 0,1 Hz à 10<sup>5</sup> Hz avec une amplitude de signal de 10 mV. Insert : circuit équivalent utilisé pour modéliser les données d'impédance. R1 est la résistance de la solution, R2 est la résistance de transfert de charge, Cdl est la capacité de double couche et W est l'impédance de Warburg.

**Tableau 4 - 6 :** Paramètres EIS extraits de l'adaptation des données au circuit de Randle dans la figure 4-15.

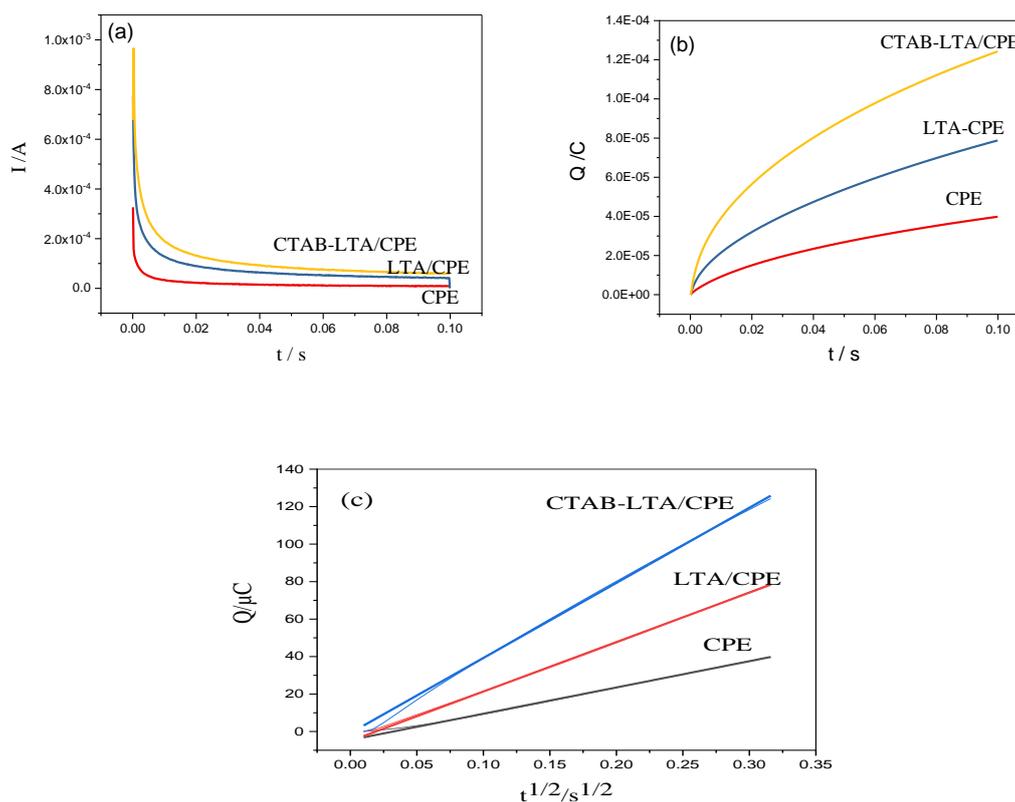
Electrode	R1 ( $\Omega$ )	R2 (K $\Omega$ )	C <sub>1</sub> 10 <sup>-9</sup> (F)	W1 10 <sup>-3</sup>	n
CPE	219,8	<b>1,423</b>	0,544	0,3246	0,817
LTA/CPE	36,8	<b>0,543</b>	233,9	0,2526	0,823
CTAB-LTA/CPE	34,9	<b>0,0246</b>	314,5	2,307	0,833

#### 4.5.4.5. Détermination de la surface effective de l'électrode

La surface électrochimiquement active des électrodes : CPE et LTA / CPE et CTAB-LTA / CPE peut être calculée à partir de la pente du tracé de  $Q$  en fonction de  $t^{1/2}$  obtenu par chronocoulométrie à l'aide de  $K_3Fe(CN)_6$  comme un complexe modèle dans une solution contenant 0,5 M KCl sous un potentiel appliqué de  $E_{appl} = 0,7V$ , selon sur l'équation fournie par Anson [21]:

$$Q = \frac{2 n F A C D^{1/2} t^{1/2}}{\pi} + Q_{dl} + Q_{ads} \quad \text{Équation 4 - 1}$$

où A est la surface efficace de l'électrode de travail, D est le coefficient de diffusion de  $K_3Fe(CN)_6$  ( $7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $25^\circ \text{C}$ ), C : est la concentration de l'analyte ( $C = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ),  $Q_{dl}$  est le chargent double couche, et  $Q_{ads}$  est la charge faradique.



**Figure 4 - 15 :** Courbe chrono-ampérométrie (a), Chrono-coulometrie (b) et  $Q$  en fonction de  $t^{1/2}$  (c) de CPE, LTA/CPE, et CTAB-LTA/CPE dans 0,5 M KCl contenant 5 mM  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ . La largeur d'impulsion et l'intervalle d'échantillonnage de la chronocoulométrie étaient respectivement de 0,1 s et 0,1 ms.

La figure 4-15 présente le tracés des courbes  $Q - t^{1/2}$  des électrodes CPE, LTA/CPE, et CTAB-LTA/CPE et dans une solution 0,5 M KCl contenant du 5 mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ; ou parcelles de  $Q - t^{1/2}$  courbes dérivées des données de chronocoulométrie pour les électrodes CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE.

$$Q = \frac{2 \times 1 \times 96485 \times 5 \times 10^{-6} \times A \times \sqrt{(7,6 \times 10^{-6})} \times t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + Q_{ads}$$

$$Q = 1,49 \times 10^{-3} \times A \times t^{1/2}, \text{ pour } C = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$$

**Tableau 4 - 7** : Paramètres analytiques de la courbe Q en fonction de  $t^{1/2}$ .

Electrode	Pente $10^{-4}(C \text{ s}^{-1/2})$	Intercept $10^{-6}(C)$	$R^2$	A ( $\text{cm}^2$ )
CPE	1,40131	-4,51028	0,9991	<b>0,094</b>
LTA/CPE	2,63925	-5,04833	0,99968	<b>0,177</b>
CTAB-LTA/CPE	4,0071	-5,04833	0,99901	<b>0,269</b>

A partir de la pente de la droite linéaire entre Q et  $t^{1/2}$ , A a été calculé comme étant de 0,094  $\text{cm}^2$ , 0,177  $\text{cm}^2$  et 0,269  $\text{cm}^2$  pour le CPE, la LTA/CPE et la CTAB-LTA/CPE respectivement, indiquant que la surface électrochimiquement effective (A) de l'électrode modifiée a été remarquablement augmentée en présence de la zéolite LTA modifiée.

Ainsi, le surfactant cationique (CTAB) pourrait modifier la surface de la zéolite et de l'électrode de pâte de carbone et l'enrichir efficacement avec de longues chaînes alkyle, et faciliter le transfert d'électrons [25].

Les résultats de la chronocoulométrie, ainsi que les résultats de l'EIS et de la voltampérométrie cyclique, ont indiqué qu'il pourrait y avoir un effet coopératif entre la zéolite et le surfactant dans le processus de construction et d'amélioration des caractéristiques électrochimiques de l'électrode modifiée.

## 4.6. Conclusion

Dans ce chapitre (IV), nous avons présenté la synthèse d'une zéolite de type LTA par voie hydrothermal, à partir d'un kaolin naturel local ; le kaolin de Djebbel Debbagh (KD). Une caractérisation des propriétés physico-chimique du kaolin (KD) et de la zéolite synthétisé a été étudiée par :

- La détermination de la composition élémentaire exprimée sous formes d'oxydes (% en masse) réalisé par XRF.
- La réalisation des diagrammes DRX et la déduction de la distance basale caractéristique du kaolin ainsi que l'attribution des pics de diffraction aux divers composants.
- La réalisation des spectres infrarouges en mode FTIR et la détermination des bande d'absorption caractéristique de la kaolinite qui est le composant principal du kaolin (KD) et celle de la zéolite synthétisée (zéolite LTA).
- L'observation de la morphologie de surface des particules du kaolin (KD) et de la zéolite LTA par MEB.

Cette zéolite LTA est ensuite modifiée par échange ionique utilisant un surfactant cationique le CTAB pour préparer une double couche de surfactant chargée positivement à la surface de la zéolite LTA. Une caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR) et par microscopie électronique à balayage (MEB) confirme la modification réussie de la surface de la zéolite LTA par la double couche de surfactant, sans changer ou détruire la structure principale de la zéolite.

Cette zéolite modifiée CTAB-LTA est incorporée dans une pâte de graphite (15% en masse) pour former une électrode composite CTAB-LTA/CPE. Une étude des propriétés électrochimiques des électrodes : CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE a été réalisée par :

- voltamétrie cyclique (CV) : pour comparer le comportement électrochimique d'un couple redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  sur les trois configurations d'électrodes ;
- spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) : pour évaluer l'influence de la modification de la pâte de carbone sur la résistance de transfert de charge à la surface de l'électrode ;

- chronocoulométrie pour évaluer le changement de la surface électrochimiquement active après la modification de la pâte de carbone par la zéolite LTA et par l'organo-zéolite (CTAB-LTA).

Cette caractérisation électrochimique a montré que le surfactant cationique pourrait effectivement améliorer la réponse électrochimique, faciliter le transfert d'électrons à la surface de l'électrode composite, et agrandir sa surface effective, il pourrait exister aussi un effet synergétique entre la zéolite et le surfactant.

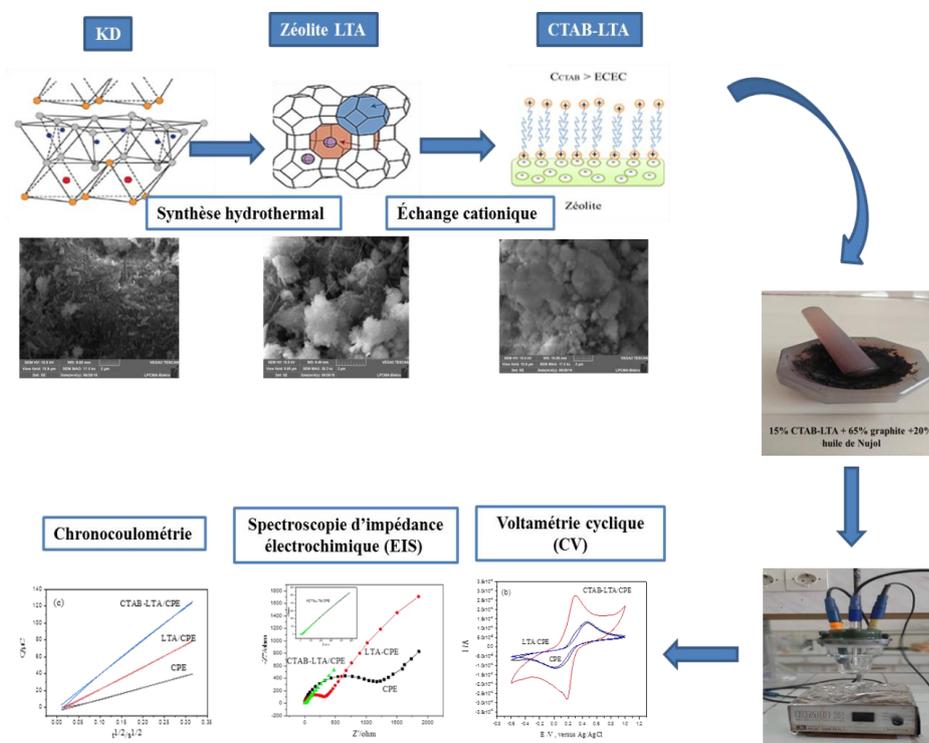


Figure 4 - 16 : Résumé graphique du chapitre IV.

## *Références bibliographiques*

- [1] O. Hamdaoui, H. Amira, J. Duplay, Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l'adsorption des métaux lourds (Cu(II), Cr(VI)) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine) Président:, Université 8 Mai 1945 - Guelma, 2018.
- [2] A. Walcarius, Zeolite-modified electrodes in electroanalytical chemistry, *Anal. Chim. Acta.* 384 (1999) 1–16.
- [3] T. Abdullahi, Z. Harun, M. Hafiz, D. Othman, A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process, *Adv. Powder Technol.* (2017).
- [4] D.R. Rolison, Zeolite-Modified Electrodes and Electrode-Modified Zeolites, *Chem. Rev.* 90 (1990) 867–878.
- [5] L. Ahmadpour-mobarakeh, A. Nezamzadeh-ejchieh, A zeolite modified carbon paste electrode as useful sensor for voltammetric determination of acetaminophen, *Mater. Sci. Eng. C.* 49 (2015) 493–499.
- [6] G.Z. Tlacuatl, J.J.C. Arellano, ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF CARBON PASTE ELECTRODES MODIFIED WITH NATURAL ZEOLITE *Electrochemical Characterization of Carbon Paste Electrodes Modified with Natural Zeolite*, 6445 (2009).
- [7] A. Walcarius, P. Mariaulle, L. Lamberts, Zeolite-modified solid carbon paste electrodes, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 671–677.
- [8] K. Abdmeziem-hamoudi, B. Siffert, S y n t h e s i s of Molecular S i e v e Zeolites from a S m e c t i t e - T y p e Clay Material, 4 (1989) 1–9.
- [9] H. Youssef, D. Ibrahim, S. Komarneni, Microporous and Mesoporous Materials Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite, 115 (2008) 527–534.
- [10] R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites.*, Hydrothermal Chem. Zeolites. (1982).

- [11] J. Bronić, A. Palčić, B. Subotić, L. Itani, V. Valtchev, Influence of alkalinity of the starting system on size and morphology of the zeolite A crystals, *Mater. Chem. Phys.* (2012).
- [12] Z. Li, R.S. Bowman, Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2407–2412.
- [13] E.J. Sullivan, J.W. Carey, R.S. Bowman, Thermodynamics of cationic surfactant sorption onto natural clinoptilolite, *J. Colloid Interface Sci.* 206 (1998) 369–380.
- [14] Z. Li, R.S. Bowman, Sorption of Chromate and PCE by Surfactant-Modified Clay Minerals, 15 (1998).
- [15] J. Lemić, M. Tomašević-Čanović, M. Adamović, D. Kovačević, S. Milićević, Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 105 (2007) 317–323.
- [16] J.R. Ugal, K.H. Hassan, I.H. Ali, Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 9 (2010) 2–5.
- [17] L. Ayele, J. Pérez-Pariente, Y. Chebude, I. Díaz, Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin, *Microporous Mesoporous Mater.* 215 (2015) 29–36.
- [18] Y. Deng, G.N. White, J.B. Dixon, Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.* 250 (2002) 379–393.
- [19] R.L. Frost, S.J. Van Der Gaast, M. Zbik, J.T. Kloprogge, G.N. Paroz, Birdwood kaolinite: A highly ordered kaolinite that is difficult to intercalate-An XRD, SEM and Raman spectroscopic study, *Appl. Clay Sci.* (2002).
- [20] A. Nezamzadeh-Ejhieh, E. Mirzaeyan, Hexadecylpyridinium surfactant modified zeolite A as an active component of a polymeric membrane sulfite selective electrode, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 4751–4758.

- [21] F.C. Anson, Application of Potentiostatic Current Integration to the Study of the Adsorption of Cobalt(III)-(Ethylenedinitrilo(tetraacetate) on Mercury Electrodes, *Anal. Chem.* 36 (1964) 932–934.
- [22] P. Falaras, D. Petridis, Incorporation of anionic species in organoclay-modified electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 337 (1992) 229–239.
- [23] C. Hu, S. Hu, Electrochemical characterization of cetyltrimethyl ammonium bromide modified carbon paste electrode and the application in the immobilization of DNA, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 405–412.
- [24] G.M.- Vurgu, E. Burestedt, M. Lutz, K.K. Ungeriii, C.J. Svensson, J. Emnpus, L. Gorton, T. Ruzgas, Effect of HY-Zeolites on the Performance of Tyrosinase-Modified Carbon Paste Electrodes, *Electroanalysis.* 8 (1996) 1121–1126.
- [25] Y. Peng, J. Xu, J. Zhao, B. Hu, S. Hu, Electrochemical behavior of phenol at acetylene black-dihexadecyl hydrogen phosphate composite modified glassy carbon electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide, *Russ. J. Electrochem.* 44 (2008) 206–212.

## *Chapitre V*

### *Analyse du phénol par voie électrochimique utilisant une électrode à pâte carbone modifiée par une organo- zéolite*

## 5.1. Introduction

La combinaison des résultats du chapitre précédent (électrode à base de zéolite modifiée au CTAB) et ceux du chapitre 2 (accumulation du bisphénol sur la pâte de carbone modifiée au CTAB) ont été la source d'inspiration de ce présent chapitre ; l'hypothèse se base sur la possibilité d'une synergie des deux méthodes. Cette électrode composite (CTAB-LTA/CPE) a été testée sur l'analyse du phénol dans l'eau.

## 5.2. Composés phénoliques dans l'eau

Les scientifiques se sont récemment montrés particulièrement préoccupés la présence des composés phénoliques dans l'eau. qui sont parmi les produits chimiques les plus préoccupés à cet égard car ils ont tendance à persister dans l'environnement pendant une longue période, à s'accumuler et à avoir des effets toxiques sur les humains et les animaux [1].

### 5.2.1. Origine des composés phénoliques dans l'eau

Les composés phénoliques sont des composés aromatiques avec un ou plusieurs groupes hydroxyles attachés au cycle aromatique. Ces composés se trouvent généralement dans les eaux usées rejetées par diverses industries, telles que les raffineries de pétrole, la synthèse chimique, les plastiques, cokeries, colorants, pâtes et papiers, textiles, détergents, produits pharmaceutiques, synthèse de pesticides et d'herbicides [2]. Les composés phénoliques peuvent également provenir de sources naturelles dans le milieu aquatique, comme la sécrétion d'algues [3], la transformation de la lignine, tanins et flavonoïdes hydrolysables, et procédés d'humidification à faible concentration [4].

### 5.2.2. Classification des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont une classe de composés organiques avec un ou des groupes hydroxyle directement liés à un ou plusieurs cycles aromatiques. Le premier membre de produits chimiques appartenant à cette catégorie de composés organiques est appelée phénol, également appelé acide carbolique, benzophénol ou hydroxybenzène avec la formule chimique de  $C_6H_5OH$ . Tous les autres membres du groupe sont des dérivés du phénol.

Les composés phénoliques sont classés en différents groupes en fonction de différents facteurs. Parmi ces facteurs de catégorisation sont la chaîne carbonée, le squelette phénolique

de base ou le nombre d'unités phénoliques présentes dans la molécule, distribution dans la nature et localisation dans les plantes.

#### **5.2.2.1. Classification basée sur la chaîne du carbone**

les nombres entiers attachés aux atomes de carbone liés au cycle aromatique (C6) représentent le nombre d'atomes de carbone liés directement ou indirectement au cycle aromatique [1].

#### **5.2.2.2. Classification basée sur le nombre d'unités phénol présentes dans la molécule**

Les composés phénoliques peuvent être regroupés en simples, bi et polyphénols en fonction du nombre de groupes phénol présents dans une molécule particulière. Les phénols simples sont des phénols avec un seul anneau phénolique substitué. En d'autres termes, ils ont substitué des phénols. Des exemples de simples phénols comprennent l'acide phénolique, l'hydroquinone, le résorcinol, le thymol, etc. Les bisphénols contiennent deux unités phénoliques tandis que les polyphénols sont constitués de plusieurs unités de la structure phénolique.

Basé sur le nombre de cycles phénol présents et le type d'éléments liant les cycles, Les polyphénols peuvent être subdivisés en divers groupes tels que les flavonoïdes, les acides phénoliques, les acides tannins, et lignines.

#### **5.2.2.3. Classification basée sur la distribution dans la nature**

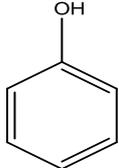
Sur la base de leur étendue de distribution dans la nature, les composés phénoliques ont été classés dans la catégorie des substances à distribution rapide, à distribution étendue et des polymères. Les phénols largement distribués sont les types présents ou disponibles dans toutes les plantes, ou sont d'une grande importance dans des plantes spécifiques. Les exemples incluent les flavonoïdes et / ou les dérivés de flavonoïdes, les coumarines, l'acide phénolique, y compris l'acide benzoïque et l'acide cinnamique.

### **5.2.3. Le phénol**

Le phénol, également appelé acide phénolique, a la formule développée de  $C_6H_6OH$  (tableau 5-1), avec une masse moléculaire de 94.11g/ mole et une composition en pourcentage de 76,57% de carbone, 17,00% d'oxygène et 6,43% d'hydrogène. Il a une densité, à 20 ° C, 1,0722, un point de fusion de 43 ° C, un point d'ébullition de 181,75 °C et une solubilité dans

l'eau de 6,6 mg / 100 ml. Le phénol à une solubilité dans le benzène de 8,3 mg / 100 mL et il est très soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther, le glycérol et le pétrole. La constante d'ionisation du phénol est de 9,88[5].

**Tableau 5 - 1 :** Propriétés physico-chimiques du phénol.

Structure chimique	Masse moléculaire /g mol <sup>-1</sup>	Solubilité dans l'eau/ mg L <sup>-1</sup>	Log K <sub>ow</sub> <sup>1</sup>	pKa	H Donneur/ accepteur
	94.11	83 (20 °C)	1.46	9.95	1

Le phénol est utilisé comme un désinfectant général, comme réactif pour l'analyse chimique et pour la fabrication de résines artificielles, de composés organiques et de colorants médicaux et industriels. Il est également utilisé dans la fabrication d'engrais, d'explosifs, de peintures et de décapants pour peinture, de médicaments, de produits pharmaceutiques, de textiles et de coke. Il est produit en grande quantité, principalement comme intermédiaire dans la fabrication d'autres produits chimiques.

Le phénol est principalement utilisé comme intermédiaire dans la production de résines phénoliques, des résines polyvalentes et économiques utilisées dans les industries des colles pour contreplaqué, de la construction, de l'automobile et de l'électroménager. Il est également utilisé comme intermédiaire dans la production de caprolactame, utilisé pour la fabrication de nylon et d'autres fibres synthétiques, et de bisphénol A, utilisé pour la fabrication d'époxy et d'autres résines.

### 5.2.3.1. Effet du phénol sur la santé

Le phénol est la forme la plus simple du composé phénolique, il a été détecté dans les eaux de surface, les eaux de pluie, les sédiments, l'eau potable, les eaux souterraines, les effluents industriels, le ruissellement urbain et les sites de déchets dangereux [6].

Le phénol est une substance irritante et corrosive, il est bien absorbé par les voies gastro-intestinale et respiratoire et la voie cutanée chez les animaux et les humains. Le phénol

<sup>1</sup> Logarithm of the octanol–water partition coefficient.

a des effets nocifs sur la santé, à court et à long terme [7]. Une exposition à long terme peut provoquer une respiration irrégulière, faiblesse musculaire, tremblements, coma, et arrêt respiratoire à des doses mortelles chez l'homme. L'exposition humaine au phénol provoque une irritation de la peau, des yeux et muqueuses. Effets chroniques dus à l'exposition au phénol peuvent être l'anorexie, la perte de poids, la diarrhée, le vertige, la salivation, et une coloration sombre de l'urine. L'exposition chronique aux phénols provoque une irritation des systèmes gastro-intestinal et nerveux central ainsi que des tissus du foie, des reins et du système cardiovasculaire chez l'homme. Des études chez l'animal ont montré que le corps du fœtus subit une réduction du poids, retard de croissance et développement anormal de la progéniture [7].

le phénol a été désigné comme un polluant prioritaire par les États-Unis Environmental Protection Agency (EPA) et la National Inventaire des rejets de polluants (INRP) du Canada [8]. Par conséquent, les organismes de réglementation internationaux ont établi une décharge stricte limites de phénols pour un environnement durable. Par exemple, l'EPA a défini une norme de pureté de l'eau inférieure à 1 ppb pour le phénol dans les eaux de surface. Les niveaux de toxicité sont généralement compris entre 9 et 25 ppm pour les humains et la vie aquatique.

#### **5.2.4. Méthodes d'analyse du phénol**

La demande croissante de méthodes continues, rapides, sélectives et sensibles pour contrôler les niveaux de phénol et d'autres micropolluants phénoliques émergents a conduit au développement d'une très large gamme de méthodes d'analyse, pour respecter les limites internationales. Il y a eu beaucoup de méthodes rapportées sur la détection des phénols, à savoir la colorimétrie, chromatographie en phase gazeuse [9], chromatographie liquide haute pression (HPLC)[10], spectrophotomètre [11], méthode à base de biocapteurs[12], méthode électrophorétique capillaire[13] et les méthodes électrochimiques[14].

Parmi ces méthodes, la colorimétrie et la spectrophotométrie conventionnelles sont facilement perturbées par les couleurs des composants détectés. La chromatographie à phase gazeuse (GC) nécessite généralement beaucoup de temps pour la préparation de l'échantillon, tandis que l'HPLC nécessite la préparation d'une phase mobile, qui consomme beaucoup de solvant organique et peut causer de nouveaux polluants environnementaux. Méthode d'électrophorèse capillaire a des limites de détection élevées [15].

Les méthodes basées sur des capteurs électrochimiques se sont révélées être une alternative pour une analyse environnementale rapide et sensible des composés phénoliques [14].

#### **5.2.4.1. Analyse du phénol par voie électrochimique**

L'oxydation électrochimique facile du phénol à une électrode solide a entraîné l'utilisation de la voltampérométrie et de l'ampérométrie pour mesurer le phénol avec une bonne sensibilité [16,17,18]. En raison de sa grande stabilité, l'électrode en carbone vitreux (GCE) est le plus souvent utilisée comme une électrode de travail pour la détermination du phénol [15]. Le fait que l'oxydation du phénol forme des dimères et des polymères à la surface des électrodes conduit au développement de différentes configurations d'électrodes modifiées et des résultats prometteurs ont été rapportés [19].

Les méthodes électrochimiques utilisées pour la détermination des composés phénoliques sont basées sur la réaction d'oxydation des groupements phénols ou catéchols pour produire des cétones ou des quinones respectivement [20]. Cependant, le défi majeur en électroanalyse est de développer des capteurs fabriqués avec des matériaux permettant une durabilité et sensibilité élevée. Le tableau 5-2 rapporte quelques méthodes et configurations d'électrodes utilisées pour l'analyse du phénol.

Des résultats prometteurs ont été rapportés, notamment utilisant des électrodes modifiées par des enzymes [21,22], des matériaux non biologiques [23,24], des électrodes composites [23,25,26]. et électrodes composites contenant des nanoparticules électro-catalyseurs appropriés [19,27,28].

**Tableau 5 - 2 :** Différents méthodes et configurations d'électrodes utilisées pour analyser le phénol par voie électrochimique dans la littérature.

Electrode modifiée	Méthode d'analyse	Domaine de linéarité ( $\mu\text{M}$ )	LD ( $\mu\text{M}$ )	Reference
Électrode en carbone vitreuse (GC)	DPVa	0,5-5	/	[29]
Électrode de pâte de nanofeuilles de graphène (GNP)	DPV	0,08 –0,8	0,05	[30]
Graphenated electrochip	EISb	1-40	0,2	[31]
SWCNT/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ Électrode de carbone sérigraphiée	CVc	0,6-600	0,38	[26]
MWCNT/DTDAB <sup>2</sup> / tyrosinase /CPE	CV	1,5–25,0	1,1	[21]
Électrode à film de diamant dopé au bore	DPV	50-10000	1,82	[16]
Electrode a base de bentonite modifiée (HDTMA)	CV	100-5000	18	[32]
CPE/ paraffine solide	AdSV	0,25-5	0,05	[33]
Électrode en carbone vitreux modifiée par la Nation	CV	0,008-10	100,001	[34]
Ni/a-MWCNT/GCE	Amperometrie	10-480	7,07	[27]
Électrode nanoporeuse à couche mince en or	Amperometrie	2-300	2	[35]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / CPE active	DPV	1-1000	0,151	[36]
Sepiolite/CPE	DPV	/	0,318	[37]
Electrode GC modifiée par un nanocomposite oxyde de graphène et ZnO	SWV	5-155	2,2 nM	[19]
Nanofeuilles ZnO sur l'électrode sérigraphiée (SPE)	LSV	0,01-50	4,1nM	[38]
Électrodes composites de résine époxyde de plomb (IV) et d'oxyde-graphite	CV	/	0,19	[23]
(ZnO/CNTs/HPDB <sup>3</sup> /CPE) <sup>4</sup>	SWV	1-750	0,5	[39]
Ni/a-MWCNT/GCE	Amperometrie	10 - 480	7,07	[27]

<sup>2</sup> DTDAB : Dimethylditetra- decylammonium bromide

<sup>3</sup> N-(4-hydroxyphenyl)-3,5- dinitrobenzamide

<sup>4</sup> Le film a été préparée par film de nafion

Électrode à film de diamant dopé au bore (BDD)	DPV	50-10000	1,82	[16]
Électrode de pâte de nano-feuille de graphène GNP dodécyl sulfate de sodium (SDS)	DPV	0.08-80	0.05	[30]
électrode de pâte de carbone prétraite électrochimiquement (paraffine solide)	LSV	0.25-5	0.05	[33]
Électrode de carbone vitreux modifiée par Nafion en présence de tensioactifs	CV	0.008-10	0.001	[34]
benzoylferrocène (BF) / électrode de pâte de nano-feuilles de graphène- liquide modifié ionique (BF / IL / GPE)	SWV	/	/	[40]
Filme de NPG	Ampérométrie	0.5-200	0.5	[41]
électrodes composites platine-polytyramine sur substrat graphite	LSV	30–1000	/	[28]
oxyde de graphène réduit-oxyde de zinc / GC	DPV	2-40	1.94	[42]

### 5.3. Electrodes modifiées par des surfactants pour l'analyse de composées phénoliques

Une des méthodes les plus populaires dans la modification des électrodes est l'utilisation des surfactants. Ils sont une classe spéciale de molécules amphiphiles, avec une longue queue hydrophobe et une tête hydrophile, ils ont été largement utilisés pour améliorer l'adsorption de l'analyte et la vitesse de transfert des électrons, ce qui a amélioré la limite de détection des capteurs électrochimiques [43].

Plusieurs études ont avait pour but d'utiliser les surfactants pour modifier les adsorbants pour l'élimination des composés phénoliques [44,45,46] et des contaminants organiques en générale [47]. Ces étude on confirmés que le phénomène responsable de la rétention des composés phénoliques sur des adsorbants modifiés par des surfactants dépend principalement de deux paramètres ; le pH et la forme de la couche de surfactant (une monocouche ou une double couche). Les résultats confirment que la sorption des contaminants organiques hydrophobes était due au partage des matières organiques non ionisés dans la phase organique créée par les groupes de queues des surfactants.

Ces résultats ont conduit à l'utilisation de matériaux modifiés par des surfactants pour l'analyse électrochimique des composés phénoliques après adsorption.

Yi et al [34] ont étudié l'analyse du phénol à l'aide d'une électrode en carbone vitreux (GCE) modifiée au Nafion en présence d'un surfactant cationique le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) dans un tampon phosphaté de pH 8,00. Le Nafion a été utilisé comme échangeur d'ions et le CTAB est adsorbés sur l'électrode modifiée au Nafion par une interaction d'échange d'ions. Ils ont également utilisé le même surfactant pour améliorer la réponse électrochimique du phénol utilisant une électrode de carbone vitreux modifiée par un composite acétylène noir-dihexadécyle hydrogénophosphate. ils ont constaté que l'amélioration de l'intensité du pic d'oxydation du phénol est attribuée à l'interaction électrostatique entre le phénol et le surfactant cationique [48].

Wang et al [15] ont étudié l'effet des surfactants: CTAB et chlorure de cétylpyridinium (CPB), immobilisé à la surface d'une électrode en carbone vitreux sur la réponse électrochimique de certains phénols. Ils ont trouvé que pour une électrode modifiée par une double couche de surfactant chargée positivement, en plus l'interaction électrostatique entre la partie hydrophobe du surfactant et la partie hydrophobe des composés phénoliques deux mécanismes peuvent avoir lieu : l'adsorption synergique, pour les molécules ionisées et la liaison hydrogène pour les molécules non ionisées. Ce qui n'est pas en cohérence avec les travaux précédents qui suggèrent que le surfactant ne peut améliorer la détermination des composés phénoliques que lorsque sa concentration est bien inférieure à la concentration micellaire critique (CMC)[48].

### **5.3.1. Electrode à base de zéolite modifiée par un surfactant**

Les zéolites présentent une catégorie spéciale de matériaux, possédant des charges négatives permanentes dans leurs structures cristallines, ce qui les rend aptes à être modifiées en surface à l'aide de surfactants cationiques. Lorsque les concentrations de surfactant sont supérieures à la capacité d'échange cationique extérieure (ECMC) et qu'il y a suffisamment d'agents de surface dans le système, les molécules de surfactant adsorbées forment principalement une double couche de charge positive sur les surfaces externes de la zéolite.

Des propriétés intéressantes des zéolites modifiées par surfactant dans l'oxydation électrocatalytique et l'adsorption de polluants phénoliques à partir de solutions aqueuses ont été rapporté [49]. Les résultats confirment que la sorption des contaminants phénoliques

hydrophobes était due au partage des molécules organiques non ionisés dans la phase organique créée par les groupes de queues des surfactants, tandis que la sorption des composés organiques anioniques a été attribuée à l'échange d'anion sur la double couche de surfactant positivement chargé [50].

Parmi les différentes configurations d'électrodes modifiées par surfactants, les électrodes de zéolites modifiées par surfactants présentent une modification intéressante dans les électrodes dites modifiées par zéolite (ZME), qui ont suscité de l'intérêt au cours des dernières années en tant qu'électrode composite [51,52] pour l'analyse d'une large gamme de polluants.

Ces résultats nous ont incités à étudier la possibilité d'utiliser l'électrode de zéolite modifiée par le CTAB préparée dans le chapitre IV pour la détection du phénol par une méthode voltampérométriques. Cette combinaison assemble l'avantage de la stabilité chimique et électrique de la zéolite, avec les effets bien connus d'amélioration électrochimique du surfactant, et avec les propriétés intéressante de l'électrode à pâte de carbone (simplicité, facilité de préparation et de régénération de la surface de l'électrode)[53].

## **5.4. Partie expérimentale**

### **5.4.1. Equipements et réactifs**

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un Potentiostat / galvanostat Autolab PGSTAT30 (Ecochemie, Pays-Bas) piloté par un logiciel GPES. Les expériences ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes à température ambiante ( $25 \pm 1$  °C). Les expériences ont été réalisées dans un système conventionnel à trois électrodes dans une cellule électrochimique de 20 ml à température ambiante ( $25 \pm$  °C) en utilisant :

- Un fil de platine comme contre-électrode ;
- Une Electrode de référence Ag / AgCl / KCl (3M) ;
- Une électrode à pâte de carbone (CPE), électrode de pâte de carbone modifiée par la zéolite LTA (LTA/CPE) et l'électrode CTAB-LTA/CPE en tant qu'électrode de travail.

La voltampérométrie cyclique (CV) et la voltampérométrie à onde carrée (SWV) ont été utilisées pour étudier le comportement électrochimique du phénol et puis son analyse.

Une solution de phénol (Sigma-Aldrich ; 99,75 %) de  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  est préparée quotidiennement en le dissolvant dans de l'éthanol absolu. Des solutions tampons au phosphate (0,2 M) allant de pH 4.30 à pH 12.00 ont été utilisées comme électrolytes supports. Ces solutions tampons ont été préparées en mélangeant différentes proportions de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Tous les autres réactifs étaient des réactifs de qualité analytique, utilisés sans aucun prétraitement. La caractérisation de la zéolite et de l'organo-zéolite (CTAB-LTA) utilisé ainsi que la méthode de préparation de l'électrode de travail sont décrits dans le chapitre précédent (chapitre IV).

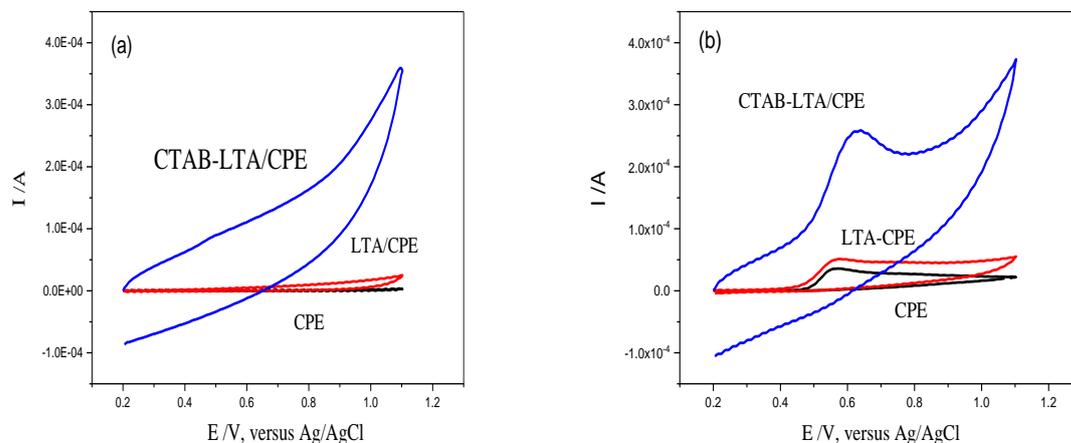
## 5.4.2. Etude du comportement électrochimique du phénol

### 5.4.2.1. Voltampérométrie cyclique (CV)

Dans un tampon phosphate de pH 9,00, le comportement voltammétrique du phénol a été examiné dans différentes conditions expérimentales. La figure 5-1 montre les voltampérogrammes cycliques de  $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  du phénol aux électrodes : CPE (a), LTA / CPE (b) l'électrode CTAB-LTA /CPE. On a constaté que le courant du pic associé à l'électrode CTAB-LTA/CPE augmentait considérablement ( $I_p = 100,63 \text{ } \mu\text{A}$ ,  $E_p = 0,619\text{V}$ ) par rapport aux électrodes CPE ( $E_p = 0,566\text{V}$  ;  $I_p = 23,75 \text{ } \mu\text{A}$ ) et LTA/CPE ( $E_p = 0,569\text{V}$ ,  $I_p = 35,025 \text{ } \mu\text{A}$ ).

Cet effet d'amélioration est causé par l'adsorption du phénol sur l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'organo-zéolite, induite par le CTAB qui est adsorbé à la surface de la zéolite. En bref, le CTAB et la zéolite peuvent grandement améliorer la sensibilité de l'analyse du phénol.

Le surfactant cationique ; CTAB ; a été utilisé pour améliorer les propriétés de conductivité de la pâte de carbone, augmenter la surface électrochimiquement effective, changer la composition de la surface de l'électrode à pâte de carbone en changeant l'hydrophobicité de la zéolite incorporée dans le corps de la pâte en carbone. Le CTAB est un surfactant hydrophobe et cationique, de sorte qu'il peut avoir une interaction d'échange d'ions avec la zéolite. Par conséquent, le CTAB présent sur le modificateur de zéolite peut interagir avec le cycle hydrophobe du phénol, et peut induire ainsi une accumulation de phénol sur la surface de l'électrode.



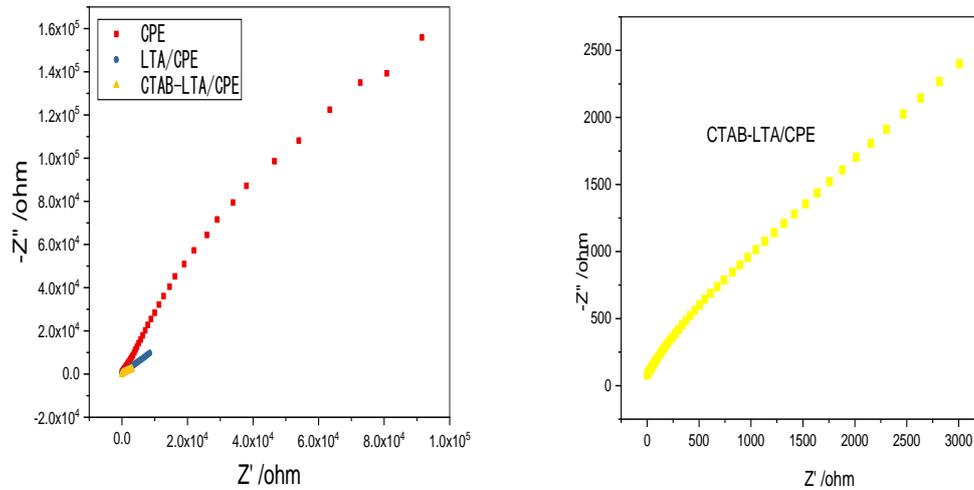
**Figure 5 - 1:** Voltampérométries cycliques en présence (a) et en absence (b) de 50  $\mu\text{M}$  de phénol à : CPE, LTA-CPE et CTAB-LTA/-CPE,  $\nu = 200 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $\text{pH}=9,0$ .

#### 5.4.2.2. La spectroscopie d'impédance (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été réalisée pour étudier les propriétés de transfert électronique des électrodes après différentes modifications de la composition des électrodes. Un spectre d'impédance idéal est composé d'un demi-cercle à des fréquences plus élevées et d'une ligne droite à une plage de fréquences plus basse. Le diamètre du demi-cercle des spectres EIS révèle la cinétique de transfert d'électrons du couple redox à l'interface des électrodes, tandis que la ligne droite est une caractéristique typique d'une étape limitée par diffusion.

Comme le montre la figure 5-2, des tracés de Nyquist pour les électrodes : CPE, LTA / CPE et CTAB-LTA / CPE ont été enregistrés à potentiel de circuit ouvert (OCP) en utilisant 50  $\mu\text{M}$  de phénol à une fréquence variant de 0,01 à 100 kHz.

Les résistances de transfert d'électrons ( $R_{ct}$ ) obtenues à partir des expériences spectroscopiques d'impédance électrochimique, pour les électrodes CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE, ont été trouvées égales à 193  $\Omega$ , 163  $\Omega$  et 53,9  $\Omega$  respectivement. Le voltammogramme cyclique montre que l'amélioration de l'oxydation est attribuée principalement à la modification par le surfactant.



**Figure 5 - 2 :** Tracés de Nyquist des spectres d'impédance des CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE dans une solution de KCl à 0,5 M contenant une solution à 5,0 mM de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . La gamme de fréquences est comprise entre 0,01 et  $10^5$  Hz, l'amplitude du signal est de 10 mV.

### 5.4.2.3. Détermination de la surface effective de l'électrode

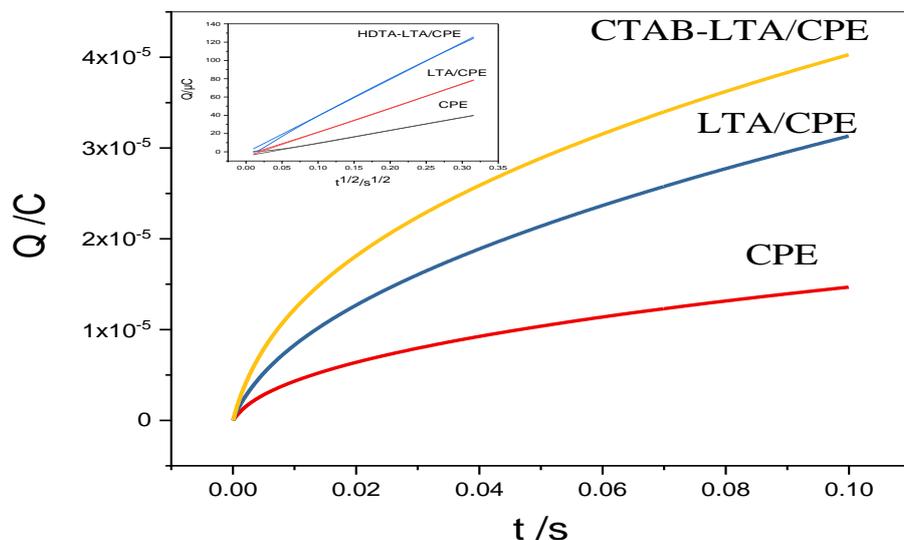
La surface électrochimique active des CPE et LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE peut être calculée à partir de la pente de la courbe de Q en fonction de  $t^{1/2}$  obtenue par chronocoulométrie pour 50  $\mu\text{M}$  de phénol. Dans une solution électrolyte PBS 0,2 M à pH 9,0 sous un potentiel appliqué de  $E = 0,8\text{V}$  selon l'équation fournie par Anson [54]

$$Q = \frac{2 n F A C D^{1/2} t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + Q_{ads} \quad \text{Équation 5 - 1}$$

où A est la surface efficace de l'électrode de travail, D est le coefficient de diffusion du phénol ( $9,98 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [55], C c'est la concentration du phénol ( $5 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ ),  $Q_{dl}$  est le chargent double couche, et  $Q_{ads}$  est la charge faradique.

$$Q = \frac{2 \times 1 \times 96485 \times \sqrt{(9.98 \times 10^{-6}) \times 5 \times 10^{-7}}}{\sqrt{3.14}} \times t^{\frac{1}{2}}$$

$$Q = 1.314 \times 10^{-4} A \times t^{\frac{1}{2}} - 7.381 \times 10^{-7}$$



**Figure 5 - 3 :** Chrono-coulogramme insert : Q en fonction de racine carrée du temps (t). C phénol=50 mM sur les trois configurations d'électrodes : CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE, E appliqué= 0,8V, intervalle du temps 0,1s.

**Tableau 5 - 3 :** Résultats des droites des courbe Q en fonction de racine carrée du temps pour les trois configurations d'électrodes : CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE.

Electrode	penete	Interception	R <sup>2</sup>	A /cm <sup>2</sup>
CPE	4,8333E-5	-4,8848E-7	0,99966	0,281
LTA/CPE	1,05899E-4	-2,25068E-6	0,99985	0,615
CTAB-LTA/CPE	1,31492E-4	-7,831E-7	0,99867	0,764

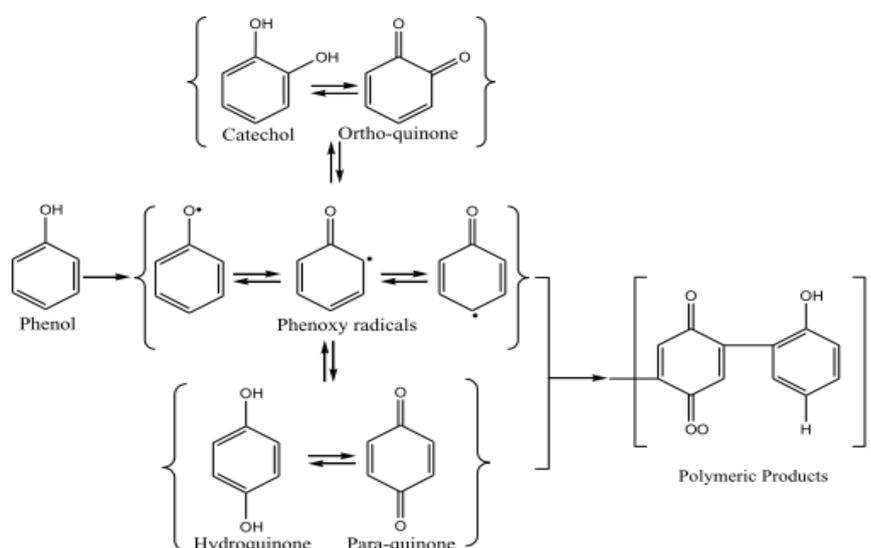
L'amélioration remarquable du signal d'oxydation qui est observée aux électrodes de zéolite modifiées par surfactant peut être due à l'augmentation de la surface active et la conductivité, cela est prouvée par l'EIS et expériences coulométriques ci-dessus.

### 5.4.3. Etude de la passivation de l'électrode de travail

Le phénol est bien connu pour sa capacité à passer la surface des électrodes et le dépôt formé sur les électrodes pendant l'oxydation du phénol est attribué aux produits de

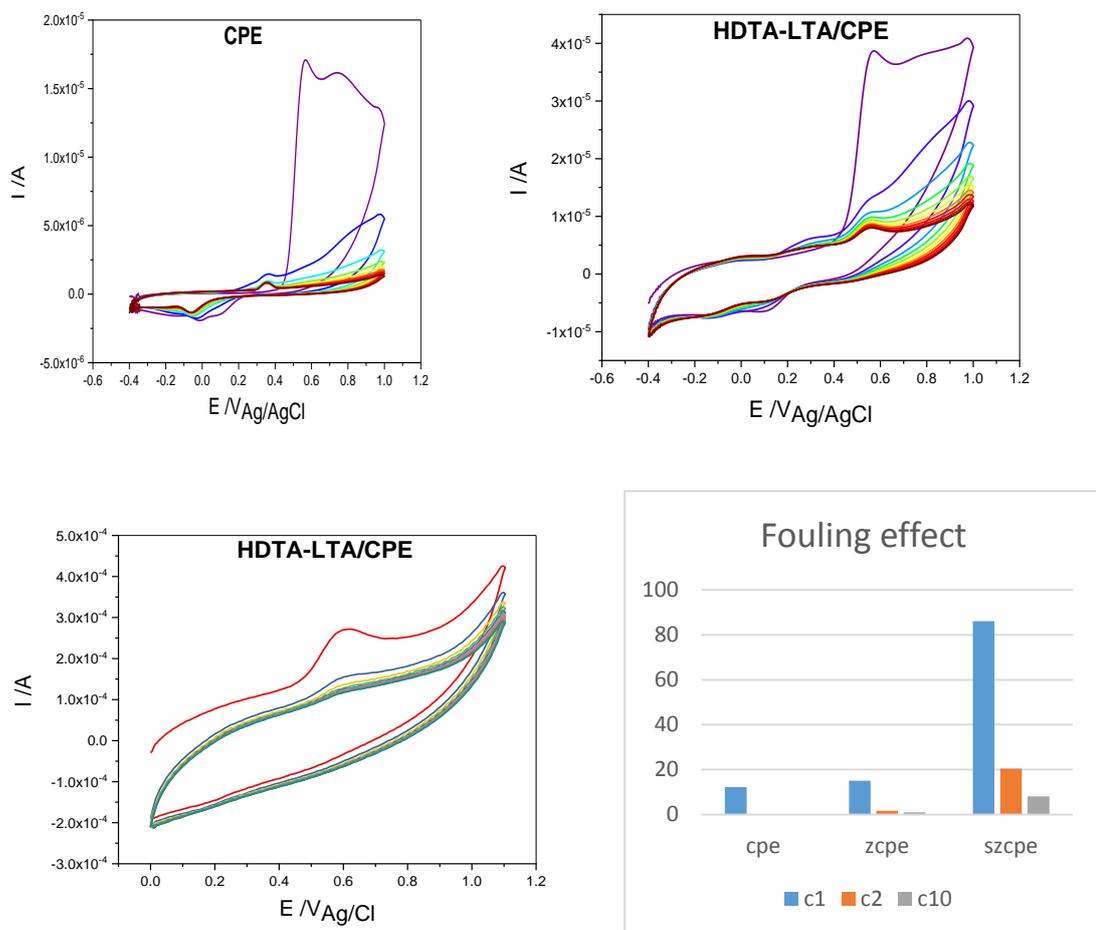
polymérisation. Ce phénomène connu sous le terme « fooling effect » ou « encrassement » c'est la passivation de la surface de l'électrode de travail par un film de polymère, ce film et le produit de polymérisation des radicaux phénoxy résultant de l'oxydation des composés phénoliques (figure 5-4).

Pour étudier le comportement des électrodes, CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE envers l'électro-oxydation du phénol, des voltampérogrammes cycliques successives ont été enregistrés ( $n=1$  à  $n=10$ ) dans une solution de phosphate (0.2M) a un pH 9.0 et une concentration de phénol de  $50\mu\text{mol L}^{-1}$ .



**Figure 5 - 4 :** Mécanisme de l'électro-polymérisations du phénol [31]

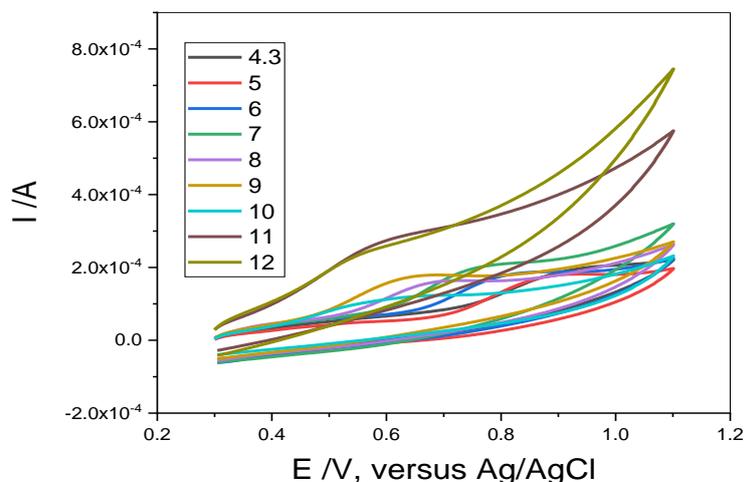
Le courant d'oxydation du phénol diminue ou tombe progressivement en augmentant le nombre de cycles de  $n=1$  à  $n=10$ , comme le montre la figure 5-5, cependant le potentiel du pic d'oxydation ne change pas. Pour l'électrode à pâte de carbone non modifiée (CPE) le pic d'oxydation du phénol ( $E_p = 0.56\text{V}$  pour  $n=1$ ) a disparue complètement dans le deuxième cycle. La polymérisation est la principale voie de réaction du phénol à des valeurs de pH élevées. La formation de structures de type quinone a été obtenue à des valeurs de pH inférieures [56].



**Figure 5 - 5 :** Voltampérogrammes cycliques successives (n=1 à 10 cycle) des électrodes CPE ; LTA/CPE et HDTA-LTA/CPE dans PBS 0.2M, pH=9,00, C= 50 mM de phénol,  $\nu=100 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 5.4.4. Effet du pH sur l'intensité et le potentiel du pic d'oxydation du phénol

L'effet de la valeur du pH sur l'intensité ( $I_{pa}$ ) et le potentiel ( $E_{pa}$ ) du pic d'oxydation anodique d'une solution de 50  $\mu\text{M}$  de phénol a été étudié et les résultats sont présentés sur la figure 5-6.

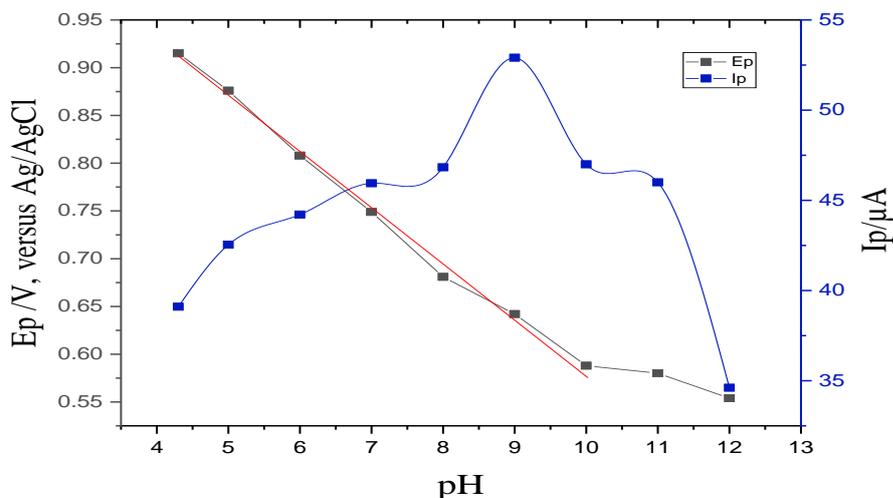


**Figure 5 - 4 :** Voltampérogrammes de l'oxydation du phénol sur l'électrode modifiée : CTAB-LTA/CPE à différents valeurs de pH, [PBS]=0,2 M,  $C_{\text{phénol}}=50\mu\text{M}$ ,  $\nu = 100\text{mV s}^{-1}$ .

L'intensité du pic d'oxydation du phénol a progressivement augmenté avec l'augmentation du pH de 4,3 à 9,0 et a atteint un maximum à pH 9,0, puis diminue de pH 9,00 à 12,00. Ainsi, un tampon phosphate de pH 9,00 a été pris comme électrolyte support. À différentes valeurs de pH, la forme de phénol est également différente. La valeur du pH de la solution pourrait affecter la forme existante du phénol, il peut obtenir un proton du milieu et peut perdre un proton. Cela influencera sa réponse voltamétrique. Le pKa du phénol était de 9,95. Lorsque  $\text{pH} < 10$ , le phénol n'était pas dissocié, tandis qu'à des valeurs de pH plus élevées, le phénol existait principalement sous forme d'anion (phénolate). D'après ces résultats le phénol non dissocié diffuse plus facilement à la surface de l'électrode de travail, de sorte que la réponse en courant maximale correspondante à la valeur du pH était inférieure au pKa du phénol ( $\text{pH}=9,00$ ).

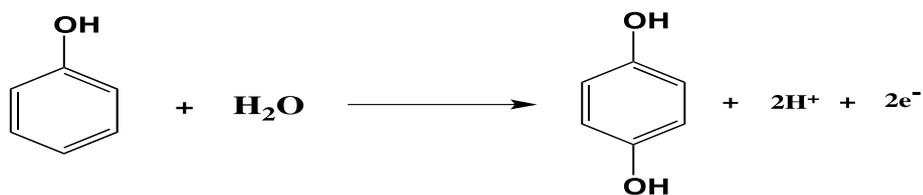
De plus, le potentiel du pic s'est déplacé négativement avec l'augmentation de la valeur du pH. Une corrélation linéaire a été obtenue entre les valeurs de  $E_p$  et de pH (illustrées à la figure 5-7) pour pH compris entre 4,3 et 10,0, et l'équation linéaire était la suivante :

$$E_p(\text{V}) = -0,0581 \text{ pH} + 1,160 \quad (R^2=0,996) \quad \text{Équation 5 - 2}$$



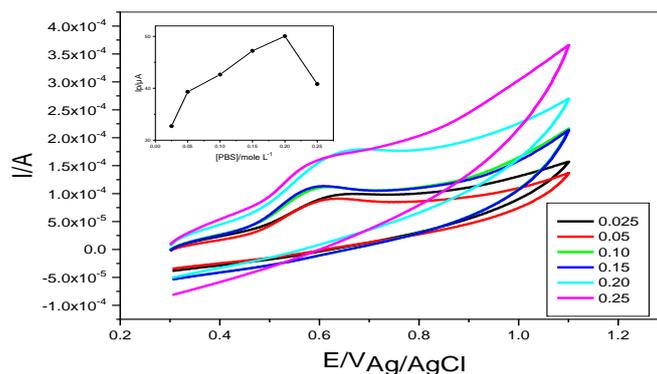
**Figure 5 - 5 :** Variation de l'intensité du pic ( $I_p$ ) et du potentiel du pic d'oxydation du phénol ( $E_p$ ) en fonction du pH, sur l'électrode modifiée CTAB-LTA/CPE,  $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ , PBS 0,2M, [phénol]=50 $\mu\text{M}$ .

Une pente de  $-58,1 \text{ mV pH}^{-1}$  a été trouvée, proche de la valeur théorique de  $57,6 \text{ mV pH}^{-1}$ , indiquant que des nombres égaux d'électrons et de protons étaient impliqués dans l'électro-oxydation du phénol sur l'électrode modifiée. Dans la section précédente, le nombre d'électron transféré ( $n$ ) était égal à 2. Par conséquent, l'électro-oxydation du phénol sur l'électrode modifiée CTAB-LTA/CPE était un processus à deux électrons et deux protons, et le mécanisme d'oxydation électrochimique du phénol pouvait être exprimé comme suit (figure 5-8) :



**Figure 5 - 6 :** Mécanisme d'oxydation du phénol [48].

L'effet de la concentration de l'électrolyte support était également étudié et la meilleure réponse a été observée dans une solution PBS 0,2 M (figure 5-7) [52].

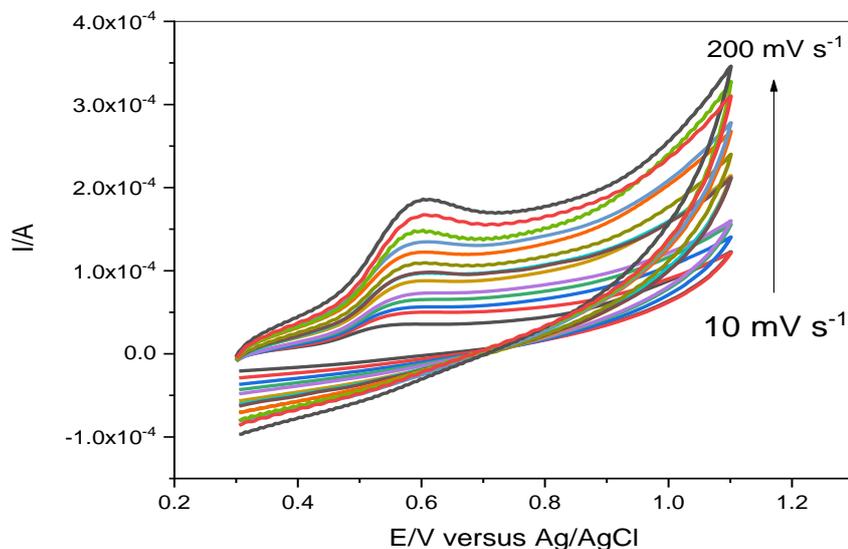


**Figure 5 - 7:** Voltampérométrie de l'oxydation du phénol sur l'électrode modifiée : CTAB-LTA/CPE dans différentes concentrations de la solution électrolyte (PBS). Insert : Effet de la concentration de l'électrolyte support sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol.  $C_{\text{phénol}} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH}=9,0$ ,  $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$

#### 5.4.5. Etude cinétique de la réaction d'oxydation du phénol sur l'électrode CTAB LTA/CPE (15%)

Des informations utiles impliquant le mécanisme électrochimique de l'oxydation du phénol peuvent généralement être acquises à partir de la relation entre le courant du pic d'oxydation ( $I_p$ ) et la vitesse de balayage de potentiel ( $\nu$ ). L'influence de la vitesse de balayage sur la réponse électrochimique de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  de phénol dans du PBS 0,2 M (pH 9,0) utilisant une CTAB-LTA /CPE a été étudiée par voltamétrie cyclique, dans la gamme de 10 à 200 mV/s. Comme le montre la figure 5-8, le courant du pic d'oxydation ( $I_p$ ) du phénol augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

Le courant du pic d'oxydation du phénol était proportionnel à la vitesse de balayage. La courbe de l'intensité du pic ( $I_p$ ) en fonction de la vitesse de balayage ( $\nu$ ) s'est révélée être linéaire dans la gamme de 20 à 200 mV/s, suggérant un processus contrôlé par adsorption.



**Figure 5 - 8** : Voltampérométrie d'oxydation du phénol, PBS 0,2 M, pH=9,00,  $C_{\text{phénol}}=50\mu\text{M}$ , sur une électrode de CTAB-LTA/CPE (15%) à différentes vitesses de balayage de potentiel  $v$  (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 150, 175 et  $200\text{ mVs}^{-1}$ ).

$$I_p(\mu\text{A}) = 0,409 v (\text{mV S}^{-1}) + 7,468 \quad (R^2 = 0,999) \quad \text{Équation 5 - 3}$$

Cependant, le graphique  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$  était également linéaire aux valeurs de vitesse de balayage élevées (de 80 à  $200\text{ mV s}^{-1}$ ), exprimé par l'équation 5-4, ce qui rend difficile de savoir s'il s'agit d'un procédé de surface ou un procédé contrôlé par diffusion.

$$I_p(\mu\text{A}) = 9,391 v^{1/2} (\text{mV}^{1/2} \text{S}^{-1/2}) - 45,170 \quad (R^2 = 0,998) \quad \text{Équation 5 - 4}$$

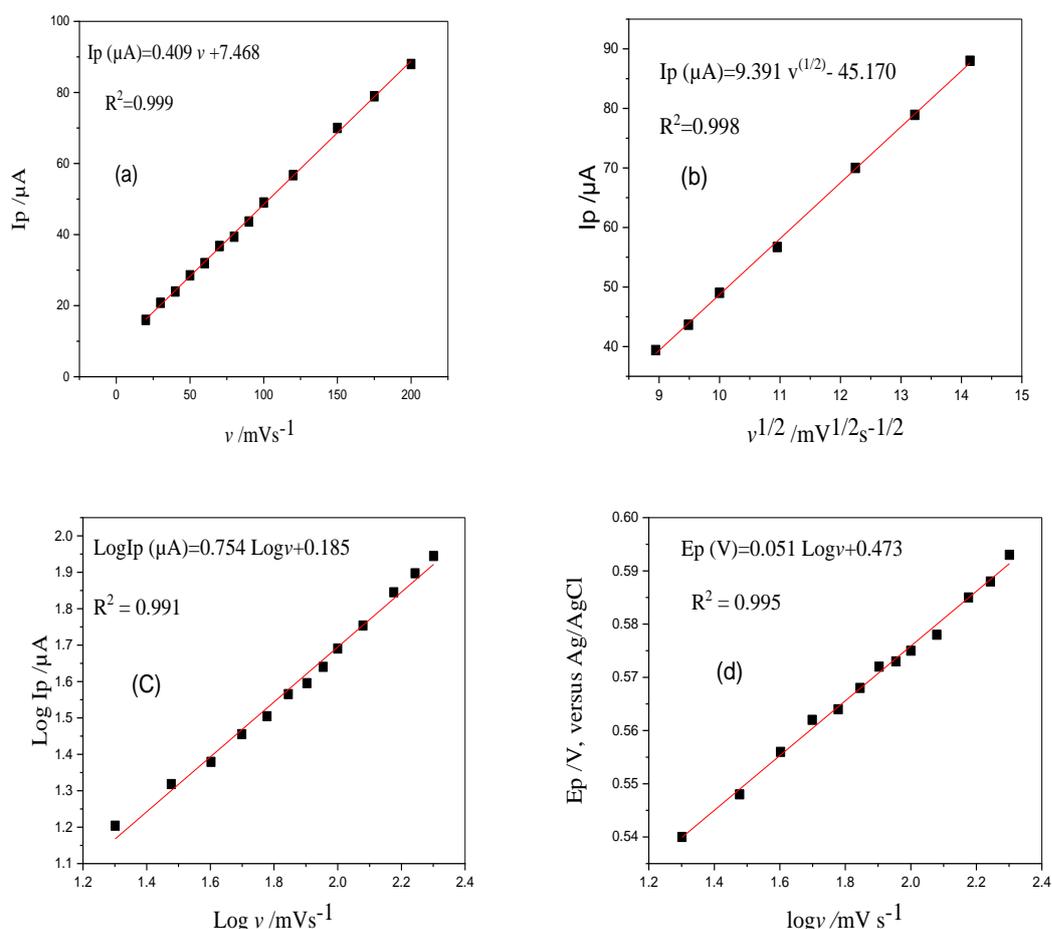
Afin de mieux comprendre le processus d'oxydation du phénol sur l'électrode modifiée, le tracé a été construit entre le logarithme du courant du pic ( $\text{Log } I_p$ ) et le logarithme de la vitesse de balayage ( $\text{Log } v$ ) dans la gamme de 20 à  $200\text{ mV s}^{-1}$ . Comme on peut le voir dans l'équation, la pente (0,754) est supérieure à la valeur théorique de 0,50 pour un procédé contrôlé par diffusion, mais inférieure à 1,0 (équation 5-5), valeur théorique du procédé avec électrode contrôlée par adsorption. Par conséquent, l'oxydation du phénol sur l'électrode modifiée est un procédé mixte [57], que l'on peut considérer comme adsorption contrôlé par diffusion [58].

$$\text{Log } I_p(\mu\text{A}) = 0,754 \text{Log } v + 0,185 \quad (R^2 = 0,991) \quad \text{Équation 5 - 5}$$

L'effet de la vitesse de balayage de potentiel sur le potentiel du pic d'oxydation du phénol utilisant l'électrode CTAB-LTA / CPE a été étudié. Comme on peut l'observer sur la figure 5-11 (d), en augmentant la vitesse de balayage de potentiel, le potentiel du pic d'oxydation s'est déplacé vers des potentiels plus positifs, confirmant la limitation cinétique (irréversibilité) de la réaction électrochimique.

$$E_p(V) = 0,051 \text{ Log } v + 0,473 \quad (R^2 = 0,995)$$

Équation 5 - 6



**Figure 5 - 9 :** Variation du potentiel des pics en fonction de la vitesse de balayage de potentiel (A) et en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage, (C) logarithme du courant du pic en fonction du logarithme de la vitesse balayage, (D) le potentiel du pic d'oxydation en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.

Selon Laviron, pour une oxydation électrochimique irréversible contrôlée par adsorption, le nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique ( $n$ ) et le coefficient de transfert ( $\alpha$ ) peuvent être calculé expérimentalement à l'aide de la pente de la courbe du potentiel du pic en fonction logarithme de la vitesse de balayage (équation 5-7) :

$$E_p = E^{0'} + \left(\frac{2.303RT}{anF}\right) \log \left(\frac{RTk^0}{anF}\right) + \left(\frac{2.303RT}{anF}\right) \log v \quad \text{Équation 5 - 7}$$

Où  $k^0$  est la constante de vitesse hétérogène standard de la réaction,  $n$  le nombre d'électrons transférés,  $v$  la vitesse de balayage potentielle et  $E^0$  est le potentiel standard d'oxydo-réduction. Ainsi, la valeur de  $an$  peut être facilement calculée à partir de la pente de la figure. 7 (E), la pente est 0,051 (équation 6), avec  $T = 298$  K,  $R = 8,314$  J / K mole et  $F = 96480$  C / mole,  $an$  s'établit à 0,608. Pour la réaction  $an$  irréversible  $\alpha$ , le coefficient de transfert anodique peut être compris entre 0,4 et 0,6 [59],  $n$  et  $\alpha$  étant respectivement égaux à 2 et 0,608, ce qui est en accord avec la littérature pour des électrode modifiée avec le même surfactant (CTAB) [48].

#### 5.4.6. Modes d'interaction phénol – surfactant

La combinaison des résultats de l'effet du pH sur la réponse électrochimique du phénol, ainsi que les résultats de l'effet de la vitesse de balayage du potentiel nous donne une idée sur le mécanisme avec lequel le phénol s'interagit à la surface de l'électrode de travail.

Cette électrode de travail est constituée d'une double couche de surfactant, la première couche est échangé à la surface de la zéolite et la deuxième est superposée par interaction hydrophobe (systématique) sur la première couche d'une façon que la tête hydrophile soit en contacte directe avec la solution électrolyte contenant le phénol.

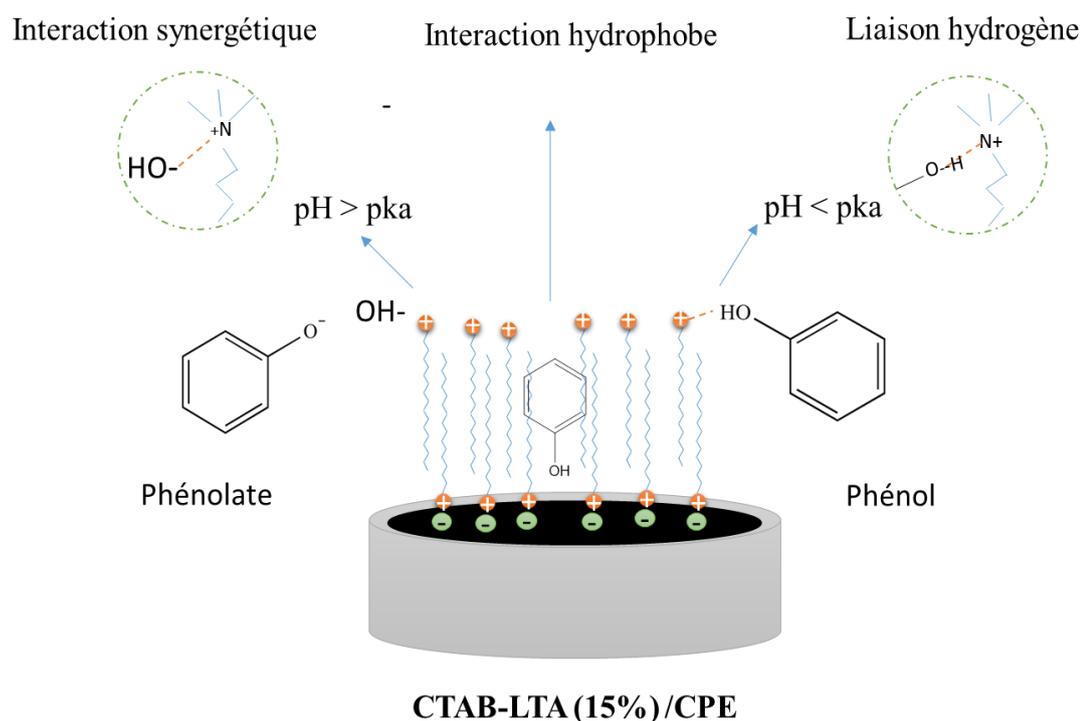
Le pH optimale donnant la meilleur réponse électrochimique est pH=9.00, il est inférieur de la valeur de pKa (pKa=10) ce qui indique que le phénol est principalement sous sa forme non ionisée.

Ce qui indique que le surfactant affecte les comportements voltammétriques du phénol, de différentes façons selon le pH de la solution électrolyte et selon la forme de la couche adsorbée ; mono ou double couche. A pH optimal (pH=9.00) est sur une double couche de surfactant chargé positivement, deux mécanismes sont proposés pour expliquer le comportement électrochimique du phénol non ionisé. L'un était « modèle à de l'interaction systématique » et l'autre est « modèle à liaison d'hydrogène ». (Voir la figure 5-10)

Pour des pH supérieurs au pKa du phénol (pKa =9.95) ou une partie du phénol, ou tous les molécules du phénol sont ionisées, l'intensité du pic d'oxydation diminue fortement

en raison de l'augmentation de la concentration des hydroxyles dans la solution électrolyte, qui occupent les sites d'adsorption des phénolates par une interaction synergétique.

D'après la figure 5-7. La forme non ionisée du phénol est la plus favorable. Ces résultats sont en accord avec les résultats rapportés par Wang et al.[15], qui confirme que dans le cas de la double couche positive du surfactant, et à un pH inférieur à pKa, le mécanisme responsable de la rétention des composés phénoliques était la liaison hydrogène.



**Figure 5 - 10** : Schéma de principe des interactions entre les molécules de phénol (ionisé et non ionisé) et la double couche de surfactant cationique (le CTAB) immobilisé à la surface de la zéolite LTA et incorporée dans la pâte de carbone.

#### 5.4.7. Effet du temps et du potentiel d'accumulation du phénol

Étant donné que le processus d'oxydation comprend des phénomènes d'adsorption, une étape de pré-accumulation pourrait influencer sur l'électro-oxydation du phénol au niveau de l'électrode modifiée CTAB-LTA/CPE (données non présentées). Le temps et le potentiel d'accumulation ont été étudiés dans une solution de 50  $\mu\text{M}$  de phénol par voltampérométrie cyclique dans les conditions optimales (temps de pré-accumulation,  $0 \text{ s} \leq t_{\text{acc}} \leq 180 \text{ s}$ , potentiel de pré-accumulation,  $-0,2 \text{ V} \leq E_{\text{acc}} \leq 0,8 \text{ V}$ ), il s'est avéré que le courant d'oxydation du phénol augmente lentement après une accumulation en circuit ouvert jusqu'à 120 s (de 89

$\mu\text{A}$  pour 0 à 117,2  $\mu\text{A}$  pour un temps d'accumulation de 120 s), puis se stabilise. Cependant, le potentiel d'accumulation n'a aucun effet sur le courant du pic dans la fenêtre de potentiel de -0,20 à + 0,80 V.

## 5.5. Analyse du phénol voltampérométrie à onde carrée (SWV)

La voltampérométrie à onde carrée (SWV) présente les avantages d'une sensibilité rapide et élevée par rapport à la voltampérométrie différentielle à impulsions (DPV). Pour des voltampérogrammes obtenu par SWV comparés avec celle obtenue par DPV pour les deux processus, réversibles et irréversibles, montre que dans des conditions expérimentales similaires, les courants de réponse obtenus par SWV sont environ 2 à 4 fois plus élevés que ceux observés avec DPV [60].

La voltampérométrie à ondes carrées après adsorption (Ad-SW) était la méthode voltammétrique utilisée pour déterminer la concentration du phénol dans les échantillons d'eau. Les paramètres importants de la technique SWV, la fréquence ( $f$ ) et la hauteur d'impulsion ( $\Delta E_a$ ) ont été étudiés.

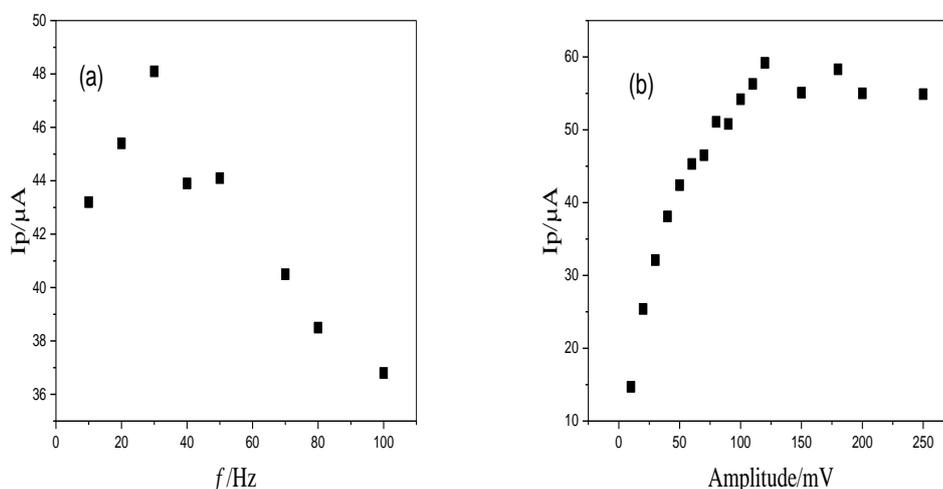
### 5.5.1. Effet de la fréquence ( $f$ ) et la hauteur d'impulsion ( $\Delta E_a$ )

L'influence des paramètres de voltamétrie à onde carrée (SWV) a été étudiée. La fréquence variait entre 10 et 100 Hz, en fixant l'amplitude à  $\Delta E_a = 50$  mV, le potentiel de pas à 2 mV et la vitesse de balayage de potentiel  $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ . L'intensité du courant d'oxydation diminuait lorsque la fréquence augmentait plus que 30 Hz. Pour des valeurs de fréquence supérieures, une déformation de la forme du voltampérogramme du phénol s'est produite. Ainsi, une fréquence de 30 Hz a été choisie.

En fixant la fréquence à 30 Hz, et la hauteur d'impulsion à  $\Delta E_a = 50$  mV, l'effet sur le potentiel du pas a été étudié. dans l'intervalle de 1 à 10 mV. Pour potentiels de pas supérieurs à 2 mV, une déformation du profil voltammétrique a été observée et le pic de courant a diminué en hauteur. On a donc choisi une fréquence de 30 Hz et un pas de potentiel de 2 mV, ce qui correspond à une vitesse de balayage de  $200 \text{ mV s}^{-1}$ .

En variant la hauteur d'impulsion ( $\Delta E_a$ ) entre 10 et 100 mV, l'intensité du pic d'oxydation  $I_{pa}$  augmente progressivement jusqu'à  $\Delta E_a = 100$  mV, dans cette intervalle, aucune déformation des pics n'ont été observée. Après  $\Delta E_a = 100$  mV l'intensité du pic

stabilise et, même pour des amplitudes supérieures à 120 mV. Par conséquent, 120 mV ont été choisis comme amplitude d'onde carrée.



**Figure 5 - 11 :** Effet de la variation de la fréquence  $f$  (A) et de l'amplitude  $A$  (B) sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol sur l'électrode modifiée CTAB-LTA/CPE (15%).  $v=200\text{mV s}^{-1}$ ,  $C_{\text{phénol}}=50\mu\text{M}$ ,  $\text{pH}=9,0$ .

### 5.5.2. Effet de la concentration sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol

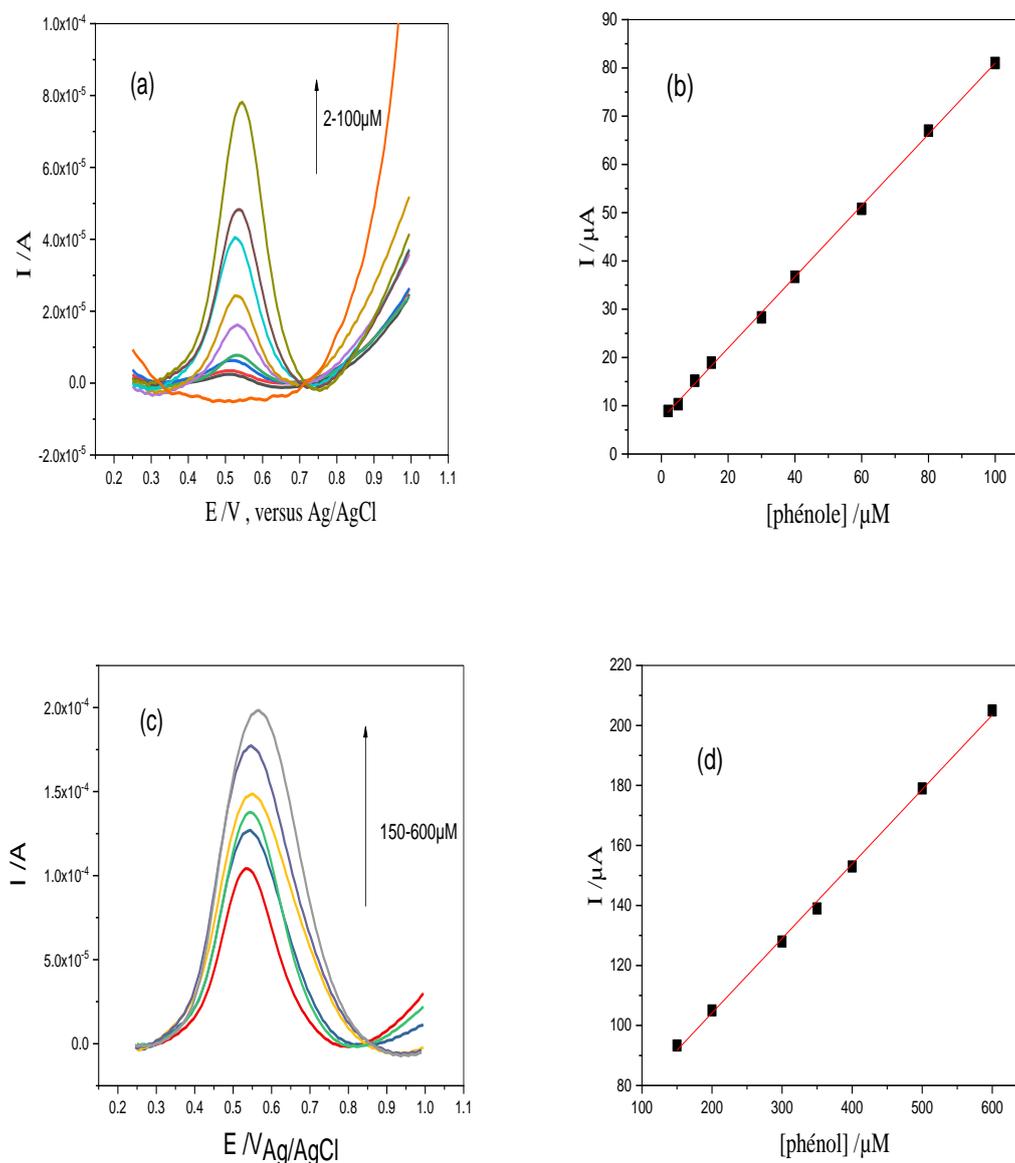
Tous les voltampéromes à onde carré ont été corrigé en utilisant la moyenne avec une fenêtre de pas de 3 mV inclus dans le logiciel GPES version 4.9. Ce traitement mathématique améliore la visualisation et l'identification des pics sur la ligne de base sans introduire aucun artefact [61]. Néanmoins, ce traitement des voltampéromes originaux a été utilisé dans la présentation de tous les voltampéromes expérimentaux pour une meilleure et plus claire identification des pics. Les valeurs des intensités des pics présentées dans tous les graphiques ont été déterminées à partir des voltampéromes non traités.

L'effet de la concentration sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol a été étudié, les résultats ont été présentés dans les figures 5-12 a et b. Deux gammes de linéarités en été observé, pour des concentrations de 2 à 100 µM (équation 5-8).

$$I_p (\mu A) = 0,738 \times C_{\text{phénol}} (\mu M) + 7,179 \quad R^2 = 0,999 \quad \text{Équation 5 - 8}$$

Et pour des concentrations de 150 à 600 µM (équation 5-9)

$$I_p (\mu A) = 0,248 \times C_{\text{phénol}} (\mu M) + 54,498 \quad R^2 = 0,998 \quad \text{Équation 5 - 9}$$



**Figure 5 - 12 :** Voltampérogrammes d'oxydation du phénol à différentes concentrations (A) de 2 à 100 μM et (C) de 150 à 600 μM, variation du courant du pic en fonction de la concentration du phénol (B) de 2 à 100 μM et (D) de 150 à 600 μM, [PBS]= 0,2 M, pH=9,0,  $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $t_{\text{acc}}=120\text{s}$ , sur l'électrode CTAB-LTA/CPE.

La limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) ont été calculées à partir de la  $LOD = 3SD / b$  et la  $LOQ = 10SD / b$ . où (SD) est l'écart type de l'interception de la courbe d'étalonnage linéaire pour les courbes indépendantes (n=4) et (b) est la pente de la courbe d'étalonnage [62]. Les limites de détection et de quantification calculées sont respectivement de 1,41 μM et 4,728 μM (tableau 5-4).

Tableau 5 - 4 : Paramètres analytiques de l'analyse voltampérométriques du phénol sur l'électrode CTAB-LTA/CPE.

Parameter	SWV	
Intervalle de concentration / $\mu\text{M}$	2-100	150-600
Interception / $\mu\text{A}$	$7,179 \pm 0,349$	$54,498 \pm 1,596$
pente (sensibilité) / $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$	$0,738 \pm 0,006$	$0,2472 \pm 0,004$
Coefficient de corrélation $R^2$	0,999	0,998
Limite de detection / $\mu\text{M}$	1,419	
Limite de quantification / $\mu\text{M}$	4,73	

<sup>1</sup>: n=4

## 5.6. Reproductibilité et stabilité de l'électrode modifiée

La reproductibilité et la stabilité sont des paramètres clés pour évaluer la performance d'un capteur. Sept électrodes modifiées préparées selon la même procédure ont été utilisées pour la détermination du phénol à  $80 \mu\text{mol L}^{-1}$ , ( $I_p$  ( $\mu\text{A}$ ) = 63 ; 60,2 ; 58,7 ; 58,5 ; 57,7 ; 59,2 ; 59,2) et de l'écart type relatif du courant était de 2,78%. Les résultats ont révélé que le capteur avait une bonne reproductibilité. Lorsqu'elle n'était pas utilisée, l'électrode était conservée à la température ambiante. La réponse en courant de  $80 \mu\text{M}$  de phénol a retenu 95,02% (58,2 par rapport à  $60,2 \mu\text{A}$ ) du courant initial au bout d'un mois, ce qui montrait que l'électrode modifiée avait une bonne stabilité (figure 5-15b).

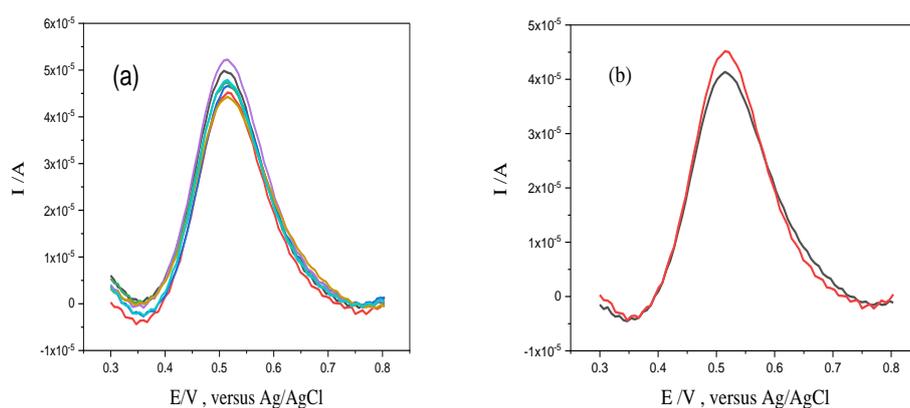


Figure 5 - 13: Reproductibilité de l'analyse du phénol sous les conditions optimisé pour 7 essais (a), la stabilité de l'électrode CTAB-LTA/CPE après un mois (b).

## 5.7. Effet des interférents sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol

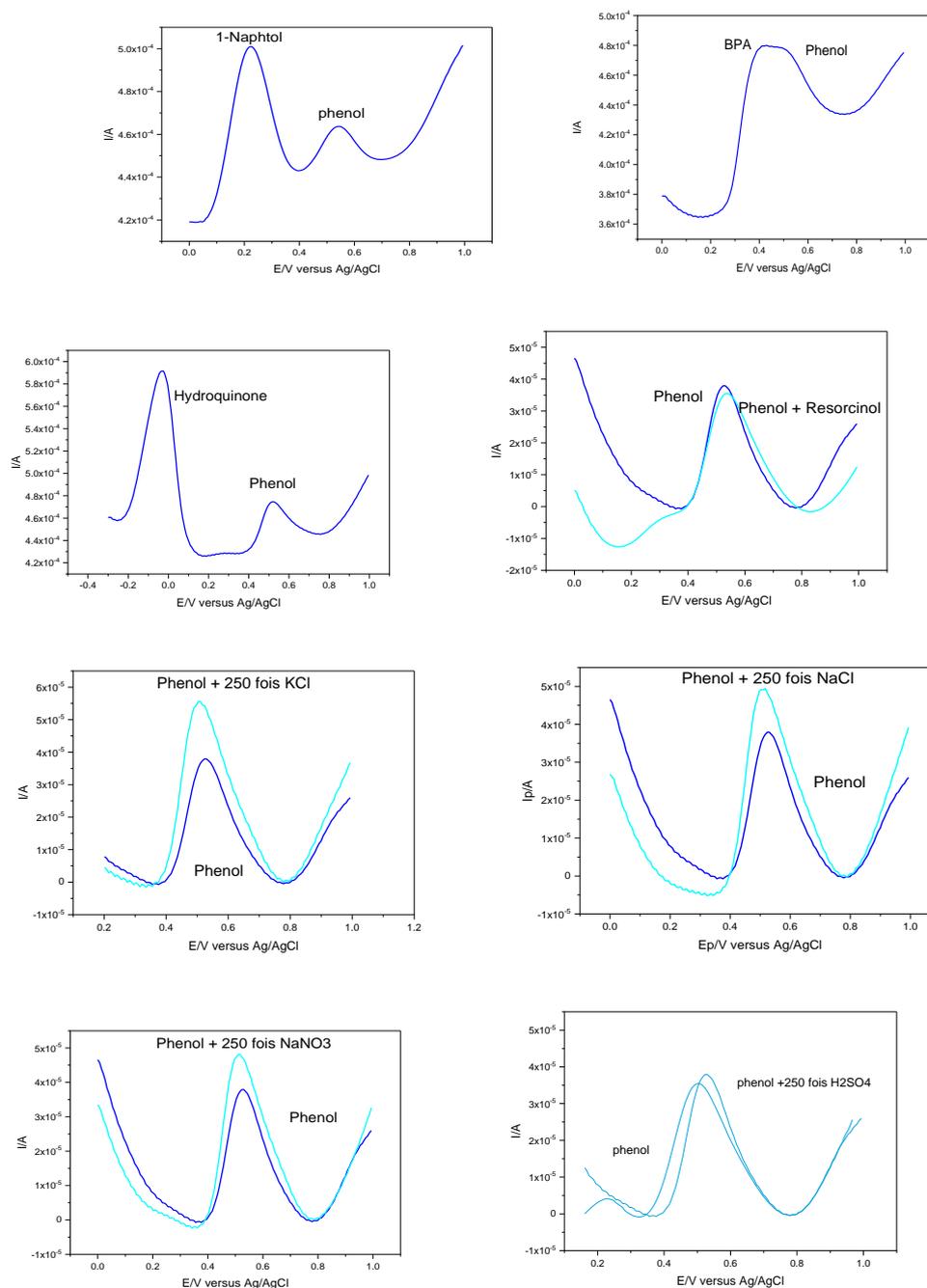
L'influence de certaines substances co-existantes potentielles a été étudiée dans du PBS 0,2 M (pH 9,0) contenant 50  $\mu$ M de phénol afin d'évaluer la sélectivité de l'électrode modifiée (voir le tableau 5-7). Les résultats ont indiqué que la plupart des interférences inorganiques possibles, telles qu'une concentration multipliée par 100 fois la concentration du phénol de :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , n'interféraient pas dans la détection et les variations de courant maximales étaient inférieures à  $\pm 5\%$ .

Bien que les composés phénoliques aient une structure similaire, la plupart d'entre eux ne présentaient pas de processus d'oxydation dans la plage de potentiel choisie, tels que le monuron, l'hydroquinone, l'urée, l'acide ascorbique, une concentration 10 fois plus supérieure de ces composés phénoliques n'influençait pas la détection du phénol.

Le bisphénol A (BPA) a montré un pic d'oxydation dans la gamme de potentiel sélectionné ( $E_p = 0,410$  V versus électrode Ag/AgCl), pour une solution équimolaire phénol/bisphénol A, un taux de récupération du phénol égal à 18% est obtenu. Pour une concentration du bisphénol A 10 fois plus élevée que celle du phénol, le taux de récupération du phénol a diminué à 18%. Le bisphénol A, révélé un pic d'oxydation important en chevauchement avec le pic d'oxydation du phénol de telle sorte que l'intensité du pic du dernier augmente par deux fois (taux de récupération du phénol égale à 221%).

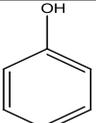
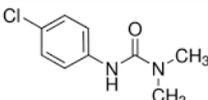
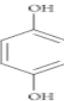
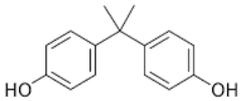
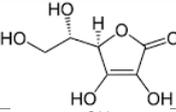
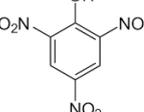
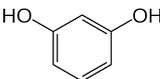
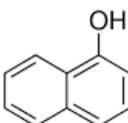
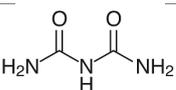
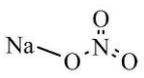
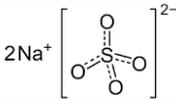
Des solutions équimolaires de 1-naphtol et de phénol ont montré deux pic d'oxydations bien séparées (pic d'oxydation du 1-naphtol à  $E_p = 0,215$ V par rapport à Ag / AgCl), mais la présence de 1 naphtol diminue l'intensité du pic d'oxydation du phénol par 18,8%.

La présence de 250 fois de KCl, NaCl et  $\text{NaNO}_3$  améliorent l'intensité du pic d'oxydation du phénol (taux de récupération 150%). Ils peuvent être utilisés comme électrolyte support en plus du tampon phosphate pour améliorer la sensibilité de l'analyse. Ces résultats ont montré que l'électrode préparée avait une bonne capacité anti-interférence.



**Figure 5 - 14 :** Influence de la présence de quelques molécules organiques sur l'intensité du pic d'oxydation du phénol sur l'électrode modifiée CTAB-LTA/CPE,  $C_{\text{phénol}} = 50\mu\text{M}$ ,  $C_{\text{interférant}} = 50\mu\text{M}$ .

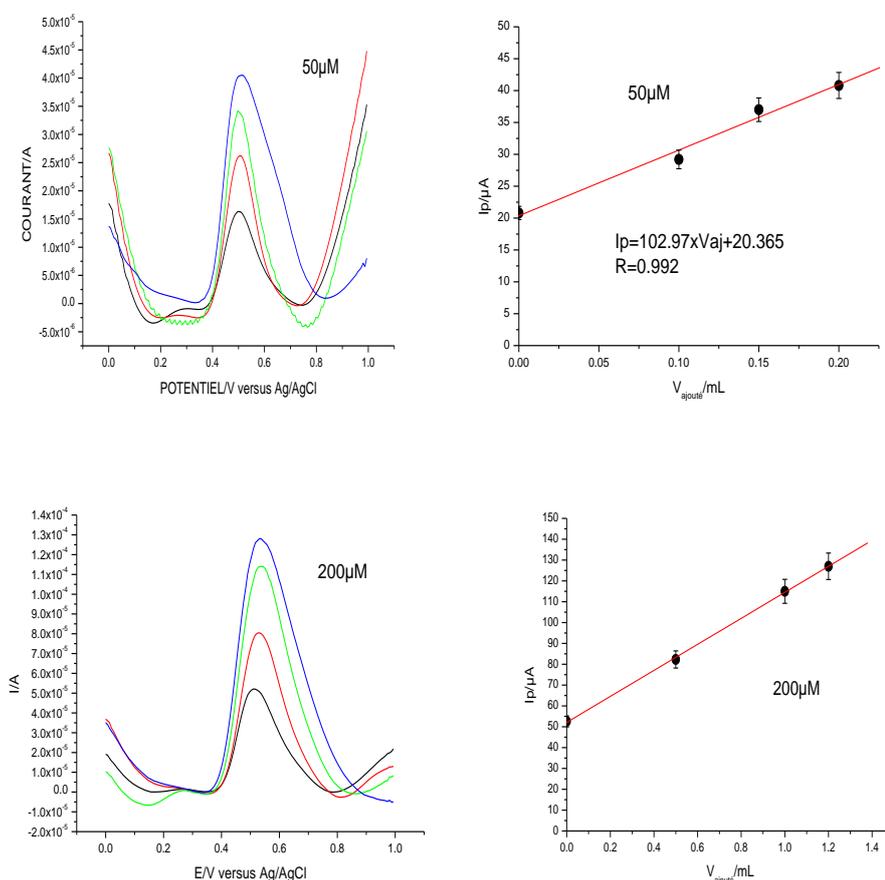
**Tableau 5 - 5:** Influence de quelque interférant organique et inorganique du l'intensité du pic d'oxydation du phénol (C= 50µM) sur l'électrode CTAB-LTA/CPE.

Interférant		Ip /µA (R=1)	Recuperé %	Ip /µA (R=10)	Recuperé %
Phenol				37,1 µA	
Monuron		35,75	96,36	20,59	<b>55,5</b>
Hydroquinone		38,20	102,96	37,65	101,48
BPA		11,20	<b>30,18</b>	82,26	<b>221</b>
Acide ascorbic		37,02	99,78	36,98	99,67
Acide picrique		35,73	96,30	23,92	<b>46,5</b>
Resorcinol		37,83	101,96	35,55	95,82
1-Naphtol		18,80	<b>50,67</b>	1,77	<b>4,77</b>
Urée		37,02	99,78	37,55	101,2
NaNO <sub>3</sub>		37,98	102,37	48,97	131,9
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		36,98	99,76	37,01	99,75
NaCl	-	38,5	103,77	52,43	141,3
KCl	-	39,9	107,54	55,92	150,07

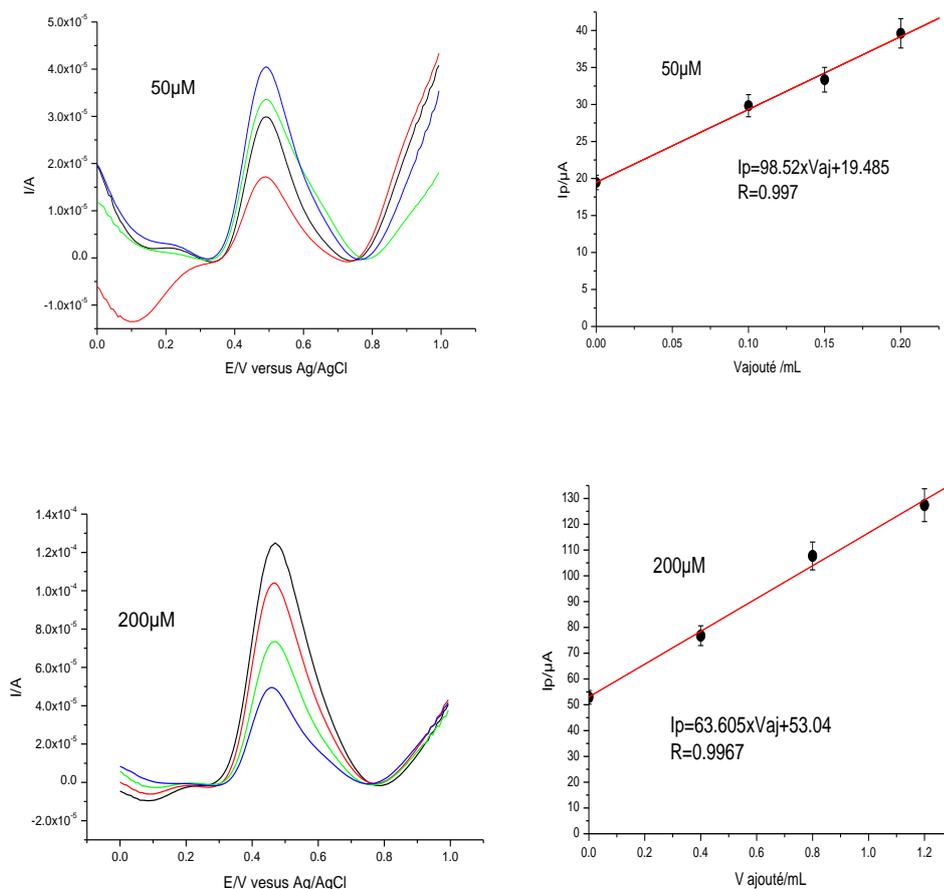
250fois, chaque essais est répété 3 fois, R : rapport [interférant]/ [phénol]

## 5.8. Application de la méthode proposée pour l'analyse du phénol dans l'eau

Afin d'évaluer l'applicabilité de la méthode proposée, la CTAB-LTA / CPE a été utilisée pour détecter le phénol dans l'eau distillée, et l'eau de robinet. Le phénol a été détecté avec l'électrode modifiée en utilisant la méthode de l'addition standard. Les résultats sont énumérés dans le tableau (5-6). Les taux de récupération des échantillons enrichis ont été étudiés et se situaient entre 98,9% et 104,23%, ce qui indique que la méthode proposée est adaptée à une application pratique. (C phénol ajouté = 50  $\mu$ M, Volume de l'échantillon = 20 mL).



**Figure 5 - 15:** Analyse du phénol par voltampérométrie a onde carré dans l'eau distillée sous les conditions optimales utilisant HDTA-LTA/CPE.



**Figure 5 - 16** : Analyse du phénol par voltampérométrie a onde carré dans l'eau de robinet sous les conditions optimales utilisant CTAB-LTA/CPE.

**Tableau 5 - 6** : Détermination de la concentration du phénol dans des échantillons d'eau distillée et d'eau du robinet (n = 3).

Echantillon	C ajouté/ $\mu\text{M}$	C trouvé/ $\mu\text{M}$	Rendement %	RSD% (n=3)
Eau distillée	0	IL	/	/
	50	49,44	98,88	4,48
	200	206,68	103,34	1,82
Eau de robinet	0	IL	/	/
	50	49,45	98,80	9,79
	200	208,74	104,23	2,13

IL : Inferieur de limite de détection

## 5.9. CONCLUSION

Dans ce chapitre, l'analyse du phénol par voie électrochimique, utilisant une électrode composite : électrode à pâte de carbone modifiée par une zéolite LTA est reportée pour la première fois.

La zéolite LTA est modifiée avec un excès de surfactant cationique le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) par échange ionique, de telle façon qu'une double couche chargée positivement est formée à la surface de la zéolite (CTAB-LTA). Cette organo-zéolite est utilisée pour modifier une pâte de carbone, et une électrode composite CTAB-LTA (15%)/CPE est obtenue.

Les comportements électrochimiques du phénol aux trois électrodes CPE, LTA/CPE et CTAB-LTA/CPE ont été examinés. On a constaté que le signal d'oxydation du phénol était remarquablement amélioré à la CPE modifiée par le CTAB-LTA, ce qui est attribuable à l'efficacité d'accumulation plus élevée de la CTAB-LTA.

L'influence de certains paramètres expérimentaux tels que le pH de la solution électrolyte et la vitesse de balayage de potentiel a été étudiée pour comprendre le mécanisme d'oxydation du phénol sur cette électrode. A pH optimal (pH= 9,00, PBS 0,2M) le phénol s'oxyde à la surface de l'électrode CTAB-LTA/CPE par un mécanisme à deux électrons deux protons où le procédé responsable de cette réaction est un procédé que l'on considère mixte : adsorption contrôlée par diffusion.

Cette adsorption n'est pas seulement due aux interactions électrostatiques de la partie benzène du phénol avec la partie hydrophobe du surfactant, mais aussi à l'interaction par liaison d'hydrogène entre le groupement O-H du phénol non ionisé ( $\text{pH} < \text{pKa}$ ) et la tête hydrophile du surfactant ( $\text{pH} < \text{pKa}$ ).

Dans des conditions optimales et à l'aide d'une méthode voltamétrie à ondes carrées (SWV) et après adsorption à circuit ouvert, le capteur conçu présentait une réponse linéaire large au phénol, allant de 2 à 600  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , avec une limite de détection et de quantification de 1,41  $\mu\text{mol L}^{-1}$  et 4,72  $\mu\text{mol L}^{-1}$  respectivement.

La méthode proposée a été appliquée avec succès à la détermination du phénol dans des échantillons réels avec des résultats satisfaisants. Cette nouvelle méthode possédait des

avantages évidents, tels qu'une faible limite de détection, un processus de préparation simple, une réponse rapide et un faible coût.

L'électrode composite : surfactant-LTA zéolite /CPE promet une vaste gamme d'application pour la détection des contaminants organiques phénoliques des eaux ; néanmoins, des recherches supplémentaires doivent être effectuées pour optimiser l'utilisation de ces électrodes pour des échantillons réels.

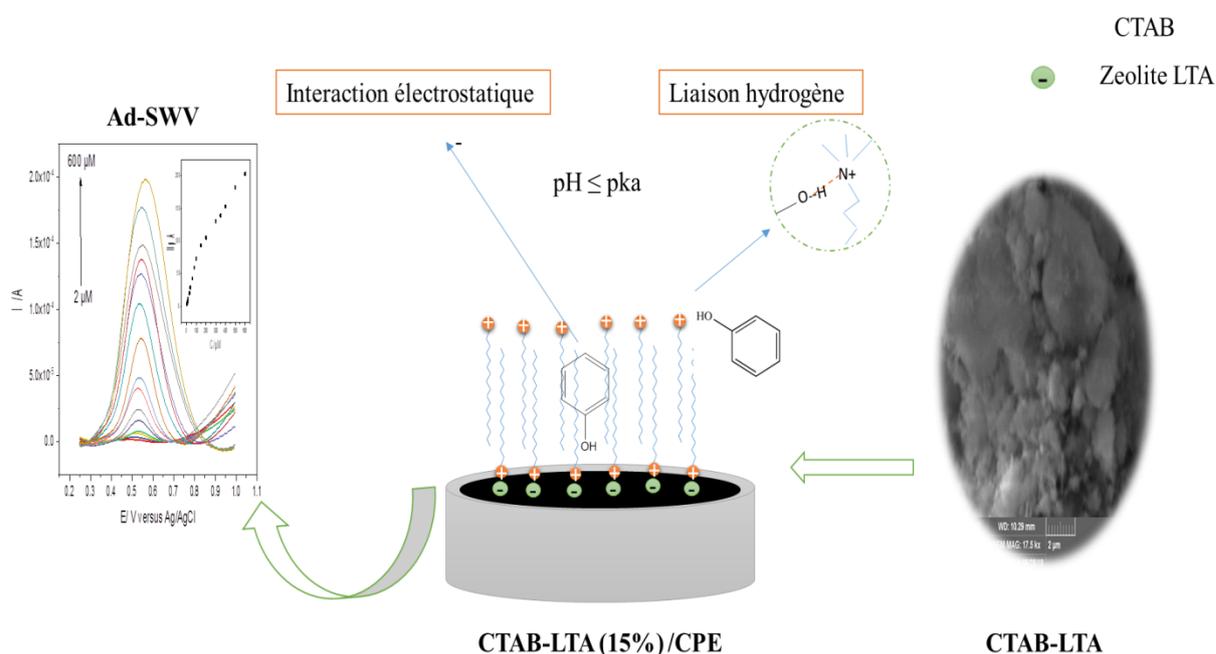


Figure 5 - 17 : Résumé graphique du chapitre V.

## *Références bibliographiques*

- [1] D.J. Jeanmonod, Rebecca, K. et al. Suzuki, We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 % Control of a Proportional Hydraulic System, Intech Open. 2 (2018) 64.
- [2] N.F. Zainudin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Characteristics of supported nano-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol, J. Hazard. Mater. 174 (2010) 299–306.
- [3] J. Dobes, O. Zitka, J. Sochor, B. Ruttkay-nedecky, P. Babula, Electrochemical Tools for Determination Compounds in Plants . A Review of Phenolic, 8 (2013) 4520–4542.
- [4] C.M. Teh, A.R. Mohamed, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, J. Alloys Compd. 509 (2011) 1648–1660.
- [5] C. Security, MIT SDM Systems Thinking Webinar Series, (2013) 90–109.
- [6] E. Exposures, T.O. Phenol, I.N. The, 2 . RELEVANCE TO PUBLIC HEALTH, (1978) 9–20.
- [7] L.G.C. Villegas, N. Mashhadi, M. Chen, D. Mukherjee, K.E. Taylor, N. Biswas, A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater, Curr. Pollut. Reports. 2 (2016) 157–167.
- [8] T. Release, I. Reporting, Table II . EPCRA Section 313 Chemical List For Reporting Year 2014, 2014 (2014) 1–23.
- [9] M. Saraji, M. Bakhshi, Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography-mass spectrometric detection, J. Chromatogr. A. (2005).
- [10] D. Vrsaljko, V. Haramija, A. Hadži-Skerlev, Determination of phenol, m-cresol and o-cresol in transformer oil by HPLC method, Electr. Power Syst. Res. (2012).
- [11] W. Frenzel, S. Krekler, Spectrophotometric determination of total phenolics by solvent extraction and sorbent extraction optosensing using flow injection methodology, Anal. Chim. Acta. (1995).
- [12] F. Karim, A.N.M. Fakhrudin, Recent advances in the development of biosensor for phenol: A review, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. (2012).
- [13] K. Tsukagoshi, T. Kameda, M. Yamamoto, R. Nakajima, Separation and determination of phenolic compounds by capillary electrophoresis with chemiluminescence detection, J. Chromatogr. A. (2002).
- [14] A. Bebeslea, F. Manea, G. Burtica, L. Nagy, G. Nagy, Talanta The electrochemical determination of phenolic derivates using multiple pulsed amperometry with graphite based electrodes, 80 (2010) 1068–1072.
- [15] X.G. Wang, Q.S. Wu, Y.P. Ding, Enhancement of surfactants in the electrochemical determination of

- phenols and the mechanisms research, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 329 (2008) 119–124.
- [16] G.H. Zhao, Y.T. Tang, M.C. Liu, Y.Z. Lei, X.E. Xiao, Direct and simultaneous determination of phenol, hydroquinone and nitrophenol at graphenated electrochip, *Chinese J. Chem.* 25 (2007) 1445–1450.
- [17] H. Nady, M.M. El-Rabiei, G.M.A. El-Hafez, Electrochemical oxidation behavior of some hazardous
- [18] A.N. Kawde, M.A. Morsy, N. Odewunmi, W. Mahfouz, From electrode surface fouling to sensitive electroanalytical determination of phenols, *Electroanalysis.* 25 (2013) 1547–1555.
- [19] T. Arfin, S.N. Rangari, Graphene oxide-ZnO nanocomposite modified electrode for the detection of phenol, *Anal. Methods.* 10 (2018) 347–358.
- [20] I. Cesarino, F.C. Moraes, T.C.R. Ferreira, M.R. V Lanza, S.A.S. MacHado, Real-time electrochemical determination of phenolic compounds after benzene oxidation, *J. Electroanal. Chem.* 672 (2012) 34–39.
- [21] S. Hashemnia, S. Khayatzadeh, M. Hashemnia, Electrochemical detection of phenolic compounds using composite film of multiwall carbon nanotube/surfactant/tyrosinase on a carbon paste electrode, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 473–479.
- [22] K.R. Rogers, J.Y. Becker, J. Cembrano, S.H. Chough, Viscosity and binder composition effects on tyrosinase-based carbon paste electrode for detection of phenol and catechol, *J. Electroanal. Chem.* 54 (2001) 1059–1065.
- [23] B. Šljukić, C.E. Banks, A. Crossley, R.G. Compton, Lead(IV) oxide-graphite composite electrodes: Application to sensing of ammonia, nitrite and phenols, *Anal. Chim. Acta.* 587 (2007) 240–246.
- [24] J. Wang, R.P. Deo, M. Musameh, Stable and Sensitive Electrochemical Detection of Phenolic Compounds at Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrodes, *Electroanalysis.* 15 (2003) 1830–1834.
- [25] A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, D. Jovanović, N. Jović-Jovičić, E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, Z. Mojović, M. Darder, Smectite-chitosan-based electrodes in electrochemical detection of phenol and its derivatives, *Appl. Clay Sci.* 124–125 (2016) 62–68.
- [26] N. Negash, H. Alemu, M. Tessema, Electrochemical Characterization and Determination of Phenol and Chlorophenols by Voltammetry at Single Wall Carbon Nanotube / Poly ( 3 , 4-ethylenedioxythiophene ) Modified Screen Printed Carbon Electrode, 2015 (2015).
- [27] Y. Wang, J. Wang, Z. Yao, C. Liu, T. Xie, Q. Deng, Z. Jiang, Ni Nanoparticle Anchored on MWCNT as a Novel Electrochemical Sensor for Detection of Phenol, *Nano.* 13 (2018) 1850134.
- [28] T. Spătaru, N. Spătaru, Voltammetric detection of phenol at platinum-polytyramine composite electrodes in acidic media, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 777–780.
- [29] J. Mathiyarasu, J. Joseph, K.L.N. Phani, V. Yegnaraman, Electrochemical detection of phenol in aqueous solutions, *Indian J. Chem. Technol.* 11 (2004) 797–803.

- [30] F.T. Hu, S.Q. Liu, Enhanced effects of surfactant on sensing of phenol on a graphene nano-sheet paste electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 11338–11350.
- [31] S. Singh, N. Kumar, V.K. Meena, C. Kranz, S. Mishra, Impedometric phenol sensing using graphenated electrochip, *Sensors Actuators, B Chem.* 237 (2016) 318–328.
- [32] Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, A.A. Rabi-Stanković, D. Jovanović, Phenol determination on HDTMA-bentonite-based electrodes, *J. Hazard. Mater.* 194 (2011) 178–184.
- [33] H. Wang, A. Zhang, H. Cui, D. Liu, R. Liu, Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Phenol at an Electrochemically Pretreated Carbon-Paste Electrode with Solid Paraffin as a Binder, *Microchem. J.* 59 (1998) 448–456.
- [34] H. Yi, K. Wu, S. Hu, D. Cui, Adsorption stripping voltammetry of phenol at Nafion-modified glassy carbon electrode in the presence of surfactants, 55 (2001) 1205–1210.
- [35] B.T.P. Quynh, L.G. Bach, B.J. Young, K.S. Hoon, Electrochemical detection of phenol in alkaline solution using nanoporous gold thin film electrode, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 645 (2017) 139–144.
- [36] H. Hammani, W. Boumya, F. Laghrib, A. Farahi, S. Lahrich, A. Aboulkas, M.A. El Mhammedi, Electro-catalytic effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported onto activated carbon in oxidizing phenol at graphite electrode, *Mater. Today Chem.* 3 (2017) 27–36.
- [37] L. Hernández, P. Hernández, Z. Sosa, Determination of phenol by differential pulse voltammetry with a sepiolite-modified carbon paste electrode, *Fresenius' Zeitschrift Für Anal. Chemie.* 331 (1988) 525–527.
- [38] J. Liu, H. Huang, S. Zhong, X. She, D. Yin, Electrochemical simultaneously determination of phenol and o-cresol in water based on ZnO nanosheets, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 3921–3930.
- [39] H. Karimi-maleh, M. Moazampour, An electrochemical nanocomposite modified carbon paste electrode as a sensor for simultaneous determination of hydrazine and phenol in water and wastewater samples, (2014).
- [40] H. Beitollahi, S. Tajik, P. Biparva, Electrochemical determination of sulfite and phenol using a carbon paste electrode modified with ionic liquids and graphene nanosheets: Application to determination of sulfite and phenol in real samples, *MEASUREMENT.* (2014).
- [41] B.T.P. Quynh, J.Y. Byun, S.H. Kim, Non-enzymatic amperometric detection of phenol and catechol using nanoporous gold, *Sensors Actuators, B Chem.* 221 (2015) 191–200.
- [42] R. Sha, S.K. Puttapati, V.V. Srikanth, S. Badhulika, Ultra-sensitive phenol sensor based on overcoming surface fouling of reduced graphene oxide-zinc oxide composite electrode, *J. Electroanal. Chem.* 785 (2017) 26–32.
- [43] G. Bolat, Y.T. Yaman, S. Abaci, Highly sensitive electrochemical assay for Bisphenol A detection based on poly (CTAB)/MWCNTs modified pencil graphite electrodes, *Sensors Actuators, B Chem.* 255 (2018)

140–148.

- [44] U.F. Alkaram, A.A. Mukhlis, A.H. Al-dujaili, The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite, 169 (2009) 324–332.
- [45] L.J. Michot, T.J. Pinnavaia, Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays, *Clays Clay Miner.* 39 (1991) 634–641.
- [46] L. Zhu, B. Chen, S. Tao, C.T. Chiou, Interactions of organic contaminants with mineral-adsorbed surfactants, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4001–4006.
- [47] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 205 (2002) 161–172.
- [48] Y. Peng, J. Xu, J. Zhao, B. Hu, S. Hu, Electrochemical behavior of phenol at acetylene black-dihexadecyl hydrogen phosphate composite modified glassy carbon electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide, *Russ. J. Electrochem.* 44 (2008) 206–212.
- [49] A. Kuleyin, Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite, *J. Hazard. Mater.* (2007).
- [50] A. Kuleyin, Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite, *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 307–315.
- [51] M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.M.S. Cabral, R.H. Carvalho, F.R. Ribeiro, Electro-oxidation of phenol on zeolite/graphite composite electrodes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 253 (2006) 170–175.
- [52] R.H. Carvalho, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.M.S. Cabral, F.R. Ribeiro, Electro-oxidation of phenol on zeolite/graphite composite electrodes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 253 (2006) 170–175.
- [53] I. Švancara, K. Vytrás, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang, Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis, *Electroanalysis.* 21 (2009) 7–28.
- [54] F.C. Anson, Application of Potentiostatic Current Integration to the Study of the Adsorption of Cobalt(III)-(Ethylenedinitrilo(tetraacetate) on Mercury Electrodes, *Anal. Chem.* 36 (1964) 932–934.
- [55] A. Heintz, Diffusivity of aromatics in aqueous solutions.pdf, (2000) 1121–1124.
- [56] Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, S. Mentus, D. Jovanović, Electrochemical oxidation of phenol on metal-impregnated zeolite electrodes, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 738–744.
- [57] P. Talay Pınar, Y. Yardım, Z. Şentürk, Electrochemical oxidation of ranitidine at poly(dopamine) modified carbon paste electrode: Its voltammetric determination in pharmaceutical and biological samples based on the enhancement effect of anionic surfactant, *Sensors Actuators, B Chem.* 273 (2018) 1463–1473.

- [58] Y. Zhang, L. Wu, W. Lei, X. Xia, M. Xia, Q. Hao, Electrochemical determination of 4-nitrophenol at polycarbazole/N-doped graphene modified glassy carbon electrode, *Electrochim. Acta.* 146 (2014) 568–576.
- [59] A. Arranz, S. Fdez De Betoño, J.M. Moreda, J.F. Arranz, Study of the electro-adsorptive behaviour of the herbicide nitratin by means of voltammetric techniques, *Talanta.* 45 (1997) 417–424.
- [60] V. Mirceski, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, *Square Wave Voltammetry: Theory and Application*, 2007.
- [61] T.A. Enache, A.M. Oliveira-Brett, Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways, *J. Electroanal. Chem.* 655 (2011) 9–16.
- [62] O. Benedito da Silva, S. a. S. Machado, Evaluation of the detection and quantification limits in electroanalysis using two popular methods: application in the case study of paraquat determination, *Anal. Methods.* 4 (2012) 2348–2354.

## **CONCLUSION GENERALE**

## *CONCLUSION GENERALE*

Cette thèse de Doctorat en Chimie de l'eau avait pour but de développer des méthodes analytiques alternatives simples et peu coûteuses pour évaluer la qualité de l'eau et plus spécifiquement l'analyse de polluants organiques. Les principales applications ont été l'analyse d'un herbicide, le Monuron, du bisphénol A et du phénol ; l'originalité de cette recherche a été la conception et la réalisation d'électrodes à réponses très sélectives vis-à-vis des polluants étudiés par des méthodes voltampérométriques. L'utilisation d'un potentiostat – galvanostat Autolab 30 et des électrodes modifiées à pâte de carbone ont été les outils principaux de cette recherche.

La faisabilité, l'applicabilité, la sélectivité et l'originalité de ces méthodes électrochimiques ont été démontrées pour les polluants étudiés. Outre cela une caractérisation fine (DRX, MEB, ...) de l'électrode et la proposition de mécanismes réactionnels expliquant la détection et d'autres résultats de cette recherche. Ces résultats et conclusions sont détaillés ci-après:

Malgré des progrès indéniables pour combler les manques et pénuries en eau, le secteur des ressources en eau en Algérie reste confronté à un problème majeur de qualité; en effet cette dernière reste médiocre par la présence de polluants et micro polluants issus de différents effluents. Ceci montre la nécessité d'investir, financièrement et scientifiquement, dans le secteur de l'analyse et l'évaluation de la qualité de ces eaux.

Les équipements analytiques dédiés aux polluants et micro – polluants sont généralement coûteux et sophistiqués. Cela a conduit à la recherche de méthodes analytiques alternatives plus simples; l'électrochimie a permis l'ouverture de réelles perspectives alternatives par l'introduction d'électrodes spécifiques et de méthodes volt – ampérométriques très versatiles. La modification des surfaces d'électrodes a été l'une des voies alternatives; c'est ce qui a inspiré cette recherche en modifiant l'électrode à pâte de carbone par la zéolithe et des agents tensio - actifs pour l'analyse de polluants organiques.

Le comportement électrochimique et la détermination de l'herbicide monuron par volt - ampérométrie cyclique (CV) et onde carrée (SWV) ont été des résultats originaux, grâce à l'utilisation d'une électrode à pâte de carbone pré activée anodiquement et une détermination quantitative du monuron par SWV après optimisation des conditions opératoires. La méthode proposée est très sensible et rapide ne nécessitant aucune dérivation ou l'utilisation de réactifs

organiques ; elle était linéaire dans deux gammes de concentration de 0,98 à 0,4  $\mu\text{g mL}^{-1}$  et de 0,08 à 0,35  $\mu\text{g ml}^{-1}$ .

Une autre méthode de modification de la surface de la pâte de carbone a été étudiée. La modification utilisant un agent de surface. Le CTAB est un surfactant cationique qui s'immobilise, par sa partie hydrophobe, à la surface de la pâte de carbone, changeant son caractère en hydrophile. Cette électrode modifiée a été utilisée avec succès pour la détermination d'un décepteur endocrinien, le BPA, par une méthode d'analyse voltampérométrique directe, simple et dont la sensibilité est attribuée à l'étape de pré concentration du BPA par liaison hydrogène avec la tête hydrophile de la monocouche de surfactant. Dans les conditions optimales, le courant d'oxydation du bisphénol A variait linéairement avec sa concentration sur la gamme 2 à 200  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , et la limite de détection était de 1.548  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Cette méthode a été utilisée avec succès pour déterminer le bisphénol A dans des échantillons d'eau.

Les résultats prometteurs de l'analyse du bisphénol A, basés sur l'amélioration de la réponse électrochimique par le surfactant cationique, nous a orienté vers l'utilisation de cette molécule pour la modification du corps de l'électrode (la pâte de carbone). Pour réaliser cette modification, une électrode composite ; électrode à pâte de carbone modifiée par une zéolite a été proposée. Possédant une charge négative permanente dans sa structure, la zéolite présente une matrice adaptée à la modification par un surfactant cationique. En présence d'une quantité suffisante de surfactant, la couche de caractère hydrophile souhaitée est formée à la surface de la zéolite.

La synthèse par voie hydrothermale d'une zéolite LTA à partir d'un kaolin naturel local; le kaolin de Djebbel Debbagh, de la wilaya de Guelma; et sa caractérisation structurale a été étudiée. Cette zéolite LTA a été modifiée avec succès par un excès de surfactant cationique, le CTAB, et utilisée pour modifier une électrode à pâte de carbone. L'électrode qui en a est résulté, CTAB-LTA/CPE a présenté un caractère électrochimique supérieur ; on la comparée à l'électrode à pâte de carbone non modifiée (CPE) et avec celle modifiée par la zéolite non échangée (LTA/CPE) ; en termes de réponse électrochimique (CV), de résistance de transfert d'électron (EIS) et de surface active électrochimiquement.

Pour la première fois, une électrode modifiée par une zéolite est proposée pour l'analyse électrochimique du phénol. Cette électrode, CTAB-LTA (15%)/CPE, a été utilisée pour l'analyse quantitative du phénol, qui a été choisie comme molécule modèle pour les micropolluants

phénoliques émergeant. Les résultats de l'étude voltampérométrique montrent que le phénol, à un  $\text{pH} < \text{pKa}$ , s'oxyde à la surface de l'électrode modifiée par un mécanisme à deux électrons et deux protons, après avoir été adsorbé sur la double couche de surfactant.

Dans les conditions optimales et à l'aide d'une méthode à ondes carrées (SWV), le capteur proposé présentait une réponse dans une large gamme de concentration allant de 2 à 600  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , avec une limite de détection de 1,41  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . La méthode proposée a été appliquée avec succès pour la détermination du phénol dans des échantillons d'eau et des résultats satisfaisants ont été obtenus.

L'électrode composite : surfactant-LTA zéolite /CPE permet une vaste gamme d'application pour la détection des contaminants organiques phénoliques des eaux ; néanmoins, des recherches supplémentaires doivent être effectuées pour optimiser l'utilisation de ces électrodes pour des échantillons réels.

L'analyse électrochimique utilisant des électrodes à base de carbone et de matériaux naturels, telle que la zéolite, présente une alternative t intéressante, qui possède des avantages évidents, tels que la grande disponibilité, le faible cout, la non toxicité, le vaste champs de possibilité de modification en plus de la simplicité de préparation, la stabilité chimique, la réponse rapide et la faible limite de détection.

# **ANNEXE**

## Annexe 1

### Chapitre II

**Tableau 1 :** Valeurs des potentiels et des intensités des pics d'oxydation du monuron à différents valeurs du pH.

Solution electrolyte (0.2M)	pH	E /V, versus Ag/AgCl	Ip / $\mu$ A
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4.18	0.9932	60.73
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	5.04	0.9395	68.2
	6.04	0.8711	92.49
	6.55	0.8457	113.9
	7.01	0.8223	109.8
	8.01	0.7735	92.83
	8.55	0.722	63.4

**Tableau 2 :** Valeur de l'intensité et du potentiel du pic d'oxydation du monuron à différents valeurs de vitesse de balayage  $v$ .

$v$ / mV s <sup>-1</sup>	Ip / $\mu$ A	Ep/ V, versus Ag/AgCl
50	10.35	0.7867
80	14.43	0.7901
100	18.71	0.796
200	32.73	0.802
300	43.81	0.816
400	58.6	0.821
500	67.17	0.836
600	84.16	0.845
700	92.06	0.8551
800	107	0.8602
900	121.6	0.8689
1000	133.6	0.881



## Annexe 2

### Chapitre III

**Tableau 1 :** Valeurs des potentiels et des intensités des pics d'oxydation du bisphénol A à différents valeurs du pH.

Solution electrolyte (0.1M)	pH	Ep /V vs. Ag/AgCl	Ip / $\mu$ A
<b>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	4.3	0.663	2.31
<b>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>+Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	5.0	0.633	12.76
	<b>6.0</b>	<b>0.572</b>	<b>14.87</b>
	7.0	0.512	12.11
	8.0	0.441	10.68
<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>+NaOH</b>	9.0	0.391	9.71
	10.0	0.331	3.61

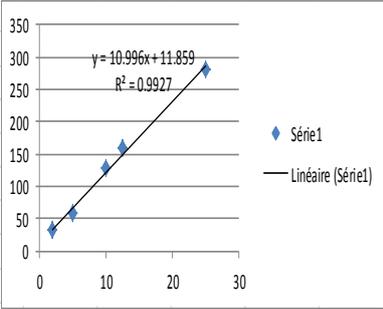
**Tableau 2 :** Valeur de l'intensité et du potentiel du pic d'oxydation du bisphénol A à différents valeurs de vitesse de balayage  $\nu$ .

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	Ip / $\mu$ A	Ep/V	Ep-Ep <sup>1/2</sup> /V
10	2.904	0.552	0.028
20	4.99	0.561	0.036
40	8.461	0.571	0.025
60	13.86	0.577	0.026
80	19.49	0.581	0.023
60	23.22	0.584	0.022
100	33.14	0.591	0.062
120	37	0.596	0.027
140	42.1	0.596	0.032
180	47.33	0.552	0.032
<b>200</b>	<b>53.94</b>	<b>0.561</b>	<b>0.028</b>
220	48.96	0.591	0.028
240	43.96	0.591	0.028

# Calcul détaillé de la limite détection (LD) et de quantification (LQ) du bisphénol A

Calcul détaillé de la limite détection (LD) et de quantification (LQ) du bisphénol A à partir de la courbe de concentration de l'intensité du pic d'oxydation en fonction de la concentration de bisphénol A par la méthode proposée.

C	Ip 10-6	RAPPORT DÉTAILLÉ							
2	32.4	<i>Statistiques de la régression</i>							
5	57.2	Coefficient de détermin	0.996508587						
10	128	Coefficient de détermin	0.993029364						
12.5	160	Coefficient de détermin	0.991286706						
25	281	Erreur-type	9.607130847						
50	307	Observations	6						
75	349								
100	391	ANALYSE DE VARIANCE							
150	496		Degré de liberté	mme des car	enne des ca	F	leur critique de F		
200	559	Régression	1	52594.1109	52594.1109	569.835768	1.8264E-05		
		Résidus	4	369.187852	92.2969631				
		Total	5	52963.2988					
			Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Probabilité	pour seuil de	pour seuil de	our seuil de
							pour seuil de	our seuil de	our seuil de
							confiance = 95.0%		
			Constante	7.544430507	5.80718142	1.2991553	0.26371423	-8.57888992	23.6677509
			Variable X 1	11.2547416	0.47147718	23.8712331	1.8264E-05	9.94571109	12.5637721
			LOD/ µM	1.5479					
			LOQ/µM	5.1598					



## Annexe 3

### Chapitre IV

**Tableau 1** : Principales diffractions DRX du kaolin KD et de la zéolite LTA

Matériaux	Position $2\theta$ Cu $K\alpha$	D (Å°)	Attribution
<b>Le kaolin (KD)</b>	12	7.28	Kaolinite
	20	4.44	Kaolinite
	24.5	3.62	Kaolinite
	35	2.55	Kaolinite
	38	2.38	Kaolinite
	55	1.67	Kaolinite
	62.5	1.48	Kaolinite
<b>La zéolite LTA</b>	7	12.38	Zeolite LTA
	10	8.75	Zeolite LTA
	12.5	7.16	Kaolinite, zeolite LTA
	20	4.43	Kaolinite
	21	4.26	Quartz, zeolite LTA
	24	3.71	Kaolinite, zeolite LTA
	36.5	3.35	Quartz, kaolinite
	30	2.99	Zeolite LTA
	34	2.62	Zeolite LTA
	36.5	2.46	Quartz, zeolite LTA
	42	2.13	Quartz, kaolinite, zeolite LTA
	45.5	1.98	Quartz, kaolinite, zeolite LTA
	50	1.82	Quartz, kaolinite, zeolite LTA
	55	1.67	Quartz, kaolinite, zeolite LTA
	60	1.54	Quartz, kaolinite, zeolite LTA
62.5	1.48	Kaolinite, zeolite LTA	
68	1.37	Quartz, kaolinite, zeolite LTA	

## Annexe 4

### Chapitre V

**Tableau 1 :** Valeurs des potentiels et des intensités des pics d'oxydation du phénol à différents valeurs du pH.

Solution électrolyte (0.2M)	pH	Ep/ V vs. Ag/AgCl	Ip 10 <sup>-6</sup> /A
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4.3	0.915	39.1
	5.0	0.876	42.54
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	6.0	0.808	44.21
	7.0	0.749	45.95
	8.0	0.681	46.83
	<b>9.0</b>	<b>0.642</b>	<b>52.91</b>
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> +NaOH	10.0	0.588	47
	11.0	0.58	46
	12.0	0.554	34.61

**Tableau 2:** Valeur de l'intensité et du potentiel du pic d'oxydation du phénol à différents valeurs de vitesse de balayage  $\nu$ .

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	Ip 10 <sup>-6</sup> /A	Ep/V
10	11.08	0.529
20	17	0.529
30	20.81	0.54
40	23.96	0.5452
50	28.54	0.556
60	31.96	0.564
70	36.76	0.564
80	38.4	0.568
90	43.66	0.573
100	50.02	0.573
120	56.72	0.573
150	72	0.578
175	82.92	0.588
<b>200</b>	<b>98</b>	<b>0.588</b>



## RESUME

Cette recherche avait pour but de développer des méthodes analytiques électrochimiques alternatives, simples et peu coûteuses, pour évaluer la qualité de l'eau et plus spécifiquement l'analyse de polluants organiques. Les principales applications ont été l'analyse d'un herbicide, le monuron, d'un disrupteur endocrinien, le bisphénol, et d'un polluant chimique à large usage, le phénol. L'originalité de cette recherche a été la conception et la réalisation d'électrodes à réponses très sensibles vis-à-vis des polluants étudiés par des méthodes volt – ampérométriques. L'utilisation d'un potentiostat – galvanostat Autolab 30 et des électrodes modifiées à pâte de carbone ont été les outils principaux de cette recherche.

La faisabilité, l'applicabilité, la sélectivité et l'originalité de ces méthodes électrochimiques ont été démontrées pour les polluants étudiés. Outre la nette amélioration du signal de détection par les modifications d'électrodes proposées, une caractérisation fine (DRX, MEB, ...) de l'électrode et la proposition de mécanismes réactionnels expliquant la détection ont été présentées.

L'Algérie a investi des sommes colossales dans le secteur des ressources en eau; les résultats quantitatifs, en termes de réduction des pénuries, sont réels et très encourageants. Cependant la qualité de ces eaux et leur évaluation reste très médiocre. Cette recherche est ainsi une modeste contribution pour une meilleure connaissance analytique de nos eaux.

**Mots clés :** polluants chimiques, électrode à pâte de carbone, méthodes volt ampérométriques, la qualité eau.

## Abstract

The purpose of this research work was to develop simple and inexpensive alternative analytical electrochemical methods for assessing water quality and more specifically the analysis of organic pollutants. The main applications were the analysis of an herbicide, monuron, bisphenol A and phenol. The originality of this research was the design and production of highly selective electrodes with respect to pollutants studied by volt - amperometric methods. The use of an Autolab 30 potentiostat - galvanostat and modified carbon paste electrodes were the main tools of this research.

The feasibility, applicability, selectivity and originality of these electrochemical methods have been demonstrated for the studied pollutants. Besides this a fine characterization of the electrode (DRX, SEM, ...) and the proposal of reaction mechanisms explaining the detection are other results of this research.

Algeria has invested huge sums in the water resources sector; the quantitative results in terms of reducing shortages are real and very encouraging. However, the quality of these waters and their evaluation remains very poor. This research is thus a modest contribution to a better analytical knowledge of our waters.

**Keywords:** organic pollutants, carbon paste electrode, voltamperometric methods, water quality.

## ملخص

يهدف هذا البحث هو تطوير طرق تحليلية كهروكيميائية بديلة، بسيطة وغير مكلفة لتقييم جودة المياه واحتوائها على الملوثات العضوية الدقيقة بشكل خاص. التطبيقات الرئيسية كانت تحليل احد مبيدات الأعشاب المنيرون، احد مسببات اضطراب الغدد الصماء البسفنول، بالإضافة الى ملوث كيميائي واسع الاستعمال و هو الفينول وإنتاج أقطاب كهربائية انتقائية للغاية فيما يتعلق بالملوثات المدروسة بطرق فولت أمبير. كان استخدام أداة رصد الجهد الكهروكيميائي من اوتولاب ( اوتولاب 30) و اقطاب عجينة الكربون المعدلة بتقنية الاستقطاب الموجب باستعمال مؤثرات التوتر السطحي و باستعمال القطب المركب عجينة الكربون/زبوليت/ مؤثر سطحي. هي الأدوات الرئيسية لهذا البحث

لقد تم إثبات جدوى هذه الطرق الكهروكيميائية وإمكانية تطبيقها وانتقائها وأصالتها بالنسبة للملوثات التي تمت دراستها. إلى جانب هذا، فإن التوصيف التركيبي الدقيق للأقطاب واقتراح آليات التفاعل التي تشرح الكشف هي نتائج أخرى لهذا البحث.

استثمرت الجزائر مبالغ هائلة في قطاع الموارد المائية؛ النتائج الكمية، من حيث الحد من النقص التلوث، هي حقيقية ومشجعة للغاية. ومع ذلك، فإن نوعية هذه المياه وتقييمها لا تزال محدودة للغاية. هذا البحث هو بالتالي مساهمة متواضعة للحصول على معرفة تحليلية أفضل لمياهنا.

كلمات مفتاحية : ملوثات عضوية، اقطاب عجينة الكربون، طريقه رصد الجهد الكهروكيميائي، نوعية المياه