

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

CENTRE DE RECHERCHE ET
FORMATION DOCTORALE EN
SCIENCES, TECHNOLOGIE ET
GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN
CHIMIE ET APPLICATION



REPUBLIC OF CAMEROON

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

POST GRADUATE SCHOOL FOR
SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCE

DOCTORATE RESEARCH UNIT
FOR CHEMISTRY AND
APPLICATION

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE

DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUÉE

APPLIED PHYSICAL AND ANALYTIC CHEMISTRY LABORATORY

Synthèse et caractérisations d'un Hydroxyde Double
Lamellaire modifié par un polymère neutre (brij 35) :
Application à la détection électrochimique du plomb

Mémoire

Rédigé et présenté en vue de l'obtention du **Diplôme de Master en Chimie**

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie Analytique

Par :

FONGANG FOTSING Leonel Barcel

Matricule : 16T2383

Licence en Chimie (UYI)

Sous la co-direction de :

TCHEUMI Hervé Leclerc

*Maître de conférences
Université de Maroua*

Et

NGAMENI Emmanuel

*Professeur
Université de Yaoundé I*

Année 2024





DEDICACE

Dédicace

- Mes Grand-Mère MAGAKOU Thérèse et MATENE Marie

- Mes Parents FOTSING Jean Philippe et KENGNE MBAH Yvette Merline

REMERCIEMENTS

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée au sein de l'équipe Electrochimie Analytique et Génie des Matériaux de l'Université de Yaoundé I. Ce travail n'aurait pu se réaliser sans le soutien de nombreuses personnes à qui je voudrais témoigner ma reconnaissance.

Au **Professeur NGAMENI Emmanuel**, responsable de l'équipe de recherche Electrochimie Analytique et Génie des Matériaux du Département de Chimie Inorganique, pour l'accueil chaleureux dans cette équipe de recherche. Je voudrais également le remercier pour avoir mis à la disposition du laboratoire une bibliothèque assez riche, qui m'a permis de mieux m'outiller pour ce travail.

Au **Professeur NANSEU NJIKI Charles Peguy**, qui de par la qualité de ses enseignements en Chimie Analytique et précisément en électrochimie, a été une source de motivation pour le choix de cette équipe de recherche.

Au **Professeur TCHEUMI Hervé Leclerc**, pour m'avoir proposé ce sujet. Il m'a permis de travailler de manière acharnée afin d'obtenir de meilleurs résultats.

Au **Docteur KAMENI Aude**, pour son accompagnement malgré la distance, elle a sacrifié son temps pour m'assister sur la paillasse. Je lui dis merci pour les conseils pédagogiques qu'elle m'a donnés tout au long de ce travail.

Au **Professeur KENNE Gustave**, qui m'a initié à la manipulation des appareils présents au laboratoire d'électrochimie Analytique et Génie des Matériaux.

Aux **Enseignants** de l'Université de Yaoundé I, dont les cours magistraux m'ont permis de mieux appréhender ce travail.

Au **Professeur NDI Julius NSAMI**, Chef de Département de Chimie Inorganique (CI) de l'Université de Yaoundé I, pour son dynamisme dans le suivi des procédures administratives.

Au Dr **Kaze** pour avoir fait la caractérisation DRX de mes matériaux en France.

Aux membres du jury, qui ont bien voulu prendre de leur temps pour apprécier ce travail.

Aux **Doctorants** **SAMBANG Lionel**, **TAGNE Junior**, **MBIAGAING Cyrille**, pour m'avoir initié à l'utilisation des logiciels informatiques.

À mes aînés de laboratoire, pour leur accompagnement à la réalisation de ce travail et pour la bonne ambiance partagée au laboratoire. Je cite particulièrement **le Docteur** **NGANA** Beaufils, et **les Doctorants** **MOUAFO** Edwige, **TCHOUMI** Firmin, **NGUEUMALEU** Yannick, **SIEGNIN** Raïssa, **BOUTIANALA** Michelle, **MAFOPA** Claudia, **NGNOKAM** Valérie, **NGANJI** Ulrich, **YANDJEU** Ornella, **NGWIKAM**, Natacha, **MBIAMY** Perrin, **HANGA** Sonita, **LIENDJI** Rossel, **FOTSING** Willy.

À mes camarades de laboratoire pour la bonne ambiance et la bonne entraide partagée au laboratoire, **TOMOU** Grace, **TCHANA** Carla, **FONKOU** Wilfried, **NTANHANING** Morel, **MBOUMO** Boris, **LEUTCHI** Wilfried, **BIDIASSI**, **SALIHOU** Ibrahim.

À mes parents Mr et Mme **FOTSING** pour m'avoir toujours soutenu

À Mr et Mme **MBAH** pour leur soutien incommensurable.

A toute la grande famille **MBAH** m'avoir toujours soutenu.

À mes frères et sœur, **Valdex**, **Costrime**, **Yvanna**, **Elvira**, **Juvénal**, **Borel**, **Loic**, **Gildas**.

En mémoire à eux

Grand-père **MBAH Michel**

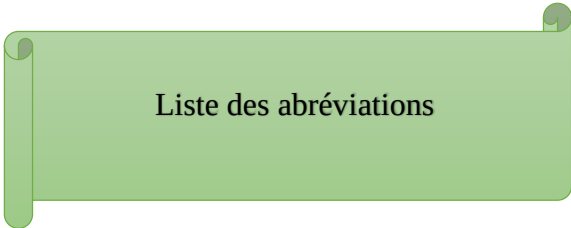
Et grand-mère **MAKOUGOUM Christine**

Sommaire

Sommaire

Dédicace	i
Remerciements	ii
Sommaire	iv
Liste des abréviations	vi
Liste des Figures.....	vii
Liste des Tableaux.....	ix
Résumé	x
Asbtract	xi
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Revue de littérature	3
I-1- Hydroxydes Doubles Lamellaires	3
I-1-1- Structures des Hydroxydes Doubles Lamellaires	3
I-1-2- Méthodes de synthèses des Hydroxydes Doubles Lamellaires	5
I-1-3- Méthodes de modification des Hydroxydes Doubles Lamellaires	7
I-1-4- Applications des Hydroxydes Doubles Lamellaires.....	8
I-2- Enjeux de la détection des ions métalliques	9
I-2-1- Pollution par les métaux lourds	9
I-2-2- Différents modes d'interaction entre HDL et métaux lourds	12
I-3- Implication des Hydroxydes Doubles Lamellaires modifiées en électrochimie	13
I-3-1- Notion de capteurs électrochimiques.....	14
I-3-2- Nécessité d'élaboration de nouveaux capteurs	14
I-3-3- Electrodes chimiquement modifiées.....	14
Chapitre II : Matériel et méthodes expérimentales	16
II-1- Réactifs chimiques	16
II-2 Matériel et appareillage	17
II-3- Synthèse des matériaux	18
II-3-1- Méthode de synthèse des HDLs	18
II-3-2- Méthode de modification des HDL	18
II-3-3- Caractérisation des matériaux	19
II-4- Electroanalyse des métaux lourds	20

II-4-1- Elaboration de l'électrode de travail	20
II-4-2- Méthodes d'analyses électrochimiques utilisées	21
Chapitre III : Résultats et discussion.....	24
III-1- Caractérisations physico-chimiques des matériaux HDL et HDL modifiés	24
III-1-1- Diffractogrammes des rayons X (DRX)	24
III-1-2- Spectres Infra-Rouge	25
III-2- Caractérisations électrochimiques des matériaux	27
III-3- Etude du comportement électrochimique du Plomb	32
III-3-1- Electroanalyse des ions Pb^{2+} sur l'électrode à pâte de carbone modifiée ou non	32
III-3-2- Optimisation des paramètres de détection du Pb^{2+}	33
III-3-2-1- Etude de la reproductibilité du signal	33
Conclusion générale et perspectives	41
Références bibliographiques	42



Liste des abréviations

Liste des abréviations

HDL	: Hydroxyde Double Lamellaire.
DPV	: Differential Pulse Voltammetry (voltammétrie impulsionnelle différentielle).
VC	: Voltammétrie cyclique.
IRFT	: Infra Rouge à Transformée de Fourier.
DRX	: Diffraction des Rayons X.
MgAl-HDL	: Hydroxyde Double Lamellaire à base de magnésium et d'aluminium.
EPC	: Electrode à pâte de carbone.
ECS	: Electrode au calomel saturée.
HPLC	: Chromatographie liquide à haute performance.
EPC HDL	: Electrode à pâte de carbone modifiée par les HDL
EPC HDL-Brij	: Electrode à pâte de carbone modifié par les HDL-brij
SWASV	: Voltammétrie à onde carrée par redissolution anodique
ICP-AES	: Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif
SAA	: Spectrométrie d'absorption atomique
PVC	: Polychlorure de Vinyle
PMMA	: Poly Méthacrylate de Méthyle Acrylique
PS	: Poly Styrène
PVA	: Alcool Polyvinylique

Liste des Figures

Liste des Figures

Figure 1: Représentation schématique d'une phase de type HDL	4
Figure 2: Diagramme de spéciation du plomb	11
Figure 3 (a): Interaction HDL métaux lourds	12
Figure 3 (b): Processus de complexation du plomb par le polymère brij 35	13
Figure 4: Structure chimique du brij 35	17
Figure 5: Dispositif de synthèse du MgAlNO_3 par coprécipitation à pH constant.....	18
Figure 6: Schéma illustratif d'une électrode à pâte de carbone.....	21
Figure 7: Allure général d'un voltammogramme cyclique.....	22
Figure 8: Séquence de balayage utilisée en DPV (gauche) et exemple de courbe intensité-potentiel obtenue à droite.....	23
Figure 9: Diffractogrammes de MgAlNO_3 et de MgAlNO_3 -Brij.....	24
Figure 10: Spectres IR du MgAlNO_3 et de MgAlNO_3 -Brij35.....	26
Figure 11: Voltammogrammes multicycliques obtenus dans une solution 10^{-3}M de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en milieu NaCl (10^{-1}M), $V=50\text{ mV/s}$ sur une électrode à pâte de carbone modifiée ou non a) EPC b) EPC-HDL c) EPC-HDL-Brij	28
Figure 12: Voltammogrammes multicycliques obtenus dans une solution de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (10^{-3}M) en milieu NaCl ($0,1\text{ M}$), $V= 50\text{mV/s}$ sur une électrode à pâte de carbone modifiée ou non a) EPC ; b) EPC- HDL ; c) EPC- HDL-brij ; d) Voltammogrammes multicycliques obtenus sur EPC- HDL dans NaCl ($0,1\text{ M}$) sans régénération de la surface de l'électrode ; e) Voltammogrammes multicycliques obtenus EPC- HDL dans NaCl ($0,1\text{ M}$) après régénération de la surface de l'électrode..	30
Figure 13: Voltammogrammes DPV des ions Pb^{2+} sur : EPC (sans analyte) , EPC , EPC-HDL , EPC-HDL-Brij35 en milieu HCl ($0,1\text{M}$) + KCl ($0,1\text{M}$) en présence des ions Pb^{2+} (5.10^{-5} M) Temps d'équilibre = 10s , potentiel de déposition = $0,9\text{V}$, Temps de déposition = 90s	33
Figure 14: Voltammogrammes de DPV successifs d'une solution de Pb^{2+} (50.10^{-6} mol/L) enregistré sur EPC en milieu $[\text{HCl}] + [\text{KCl}]$ ($0,1\text{M}$) ; Temps d'équilibre = 10s , Potentiel de déposition = $0,9\text{V}$, Temps de déposition = 90s	34
Figure 15: Influence de la solution électrolytique sur l'intensité du pic par DPV sur une électrode à pâte de carbone EPC-HDL-Brij35 en milieu acide ($\text{HCl}+\text{KCl}$ $0,1\text{M}$) milieu Tampon phosphate $0,1\text{ M}$ (TP) et Tampon acétate $0,1\text{M}$ (TA) en présence de Pb^{2+} (5.10^{-5} M) ; Temps de déposition = 90s ; potentiel déposition = $-0,9\text{ V}$	35

<i>Figure 16: Influence du potentiel de déposition sur la réponse électrochimique du plomb sur une électrode à pâte de carbone modifiée en présence d'ions Pb^{2+} (5.10^{-5} M) en milieu HCl + KCl (0,1 M) Temps de déposition =90s ; Temps d'équilibre=10s.....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 17: Influence du temps d'électrolyse sur la réponse électrochimique des ions Pb^{2+} sur une électrode à pâte de carbone modifiée, en présence d'ions Pb^{2+} (5.10^{-5} M) en milieu acide (HCl + KCl 0,1M) potentiel de déposition = -1 (V), entre 0 et 120 s.....</i>	<i>37</i>
<i>Figure 18 : Influence du pourcentage de matériaux dans la pâte de carbone en présence d'ions Pb^{2+} (5.10^{-5}) en milieu HCl + KCl (0,1 M) potentiel de déposition = -1 (V) Temps de déposition = 90s.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure 19: Influence du pH du milieu de détection sur la réponse électrochimique des ions Pb^{2+} sur EPC-HDL-Brij en présence d'ions Pb^{2+} (5.10^{-5} M) en milieu (HCl + KCl) (0,1M) potentiel de déposition = -1 (V), Temps de déposition =90s, %HDL-brij= 1.</i>	
<i>Figure 20: Influence de la concentration initiale en ions Pb^{2+} entre 5.10^{-6} et 5.10^{-5} M sur électrode à pâte de carbone modifiée par HDL-Brij35. V=50mV/s potentiel de déposition = -1 (V) temps d'électrolyse =90s ; %HDL-Brij=1 ; en milieu acide pH = 1 milieu d'accumulation : eau déionisée, Inset : droite de calibration.....</i>	<i>40</i>



Liste des Tableaux

<i>Tableau 1 : Liste des produits chimiques utilisés</i>	<i>16</i>
<i>Tableau 2 : Récapitulatif de quelques limites de détection des électrodes à pâte de carbone modifiées.....</i>	<i>41</i>



Résumé

Dans ce travail, un hydroxyde double lamellaire (HDL) a été synthétisé à partir du magnésium (II) et de l'aluminium (III) dans les proportions 3/1 en milieu basique par la méthode de coprécipitation à faible saturation sous atmosphère d'azote. Le matériau dénommé MgAlNO_3 a été fonctionnalisé par un polymère neutre : le Brij35 (polyoxyéthylène lauryl éther) en utilisant la méthode d'intercalation. Les matériaux modifiés ou non ont été caractérisés d'une part par diffractométrie de rayons X (DRX) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Ces méthodes ont permis de confirmer dans un premier temps le succès de la synthèse de l'HDL et dans un second temps la présence du Brij35 dans l'espace interfoliaire du matériau HDL, caractérisée par une augmentation de la distance interfoliaire. Ces matériaux ont été également caractérisés d'autre part par voie électrochimique en utilisant la méthode par voltammétrie cyclique (VC). Elle consiste à modifier l'électrode à pâte de carbone par les HDLs ou HDL-brij en utilisant comme sonde les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Ru}(\text{NH})_6]^{3+}$. Les voltammogrammes obtenus indiquent que le matériau HDL-brij fonctionnalisé accumule mieux la sonde cationique et difficilement la sonde anionique. Pour apprécier l'efficacité de la modification de l'HDL par le brij, l'électroanalyse des ions pb^{2+} a été effectuée par voltammétrie à onde carrée couplée à la redissolution anodique (SWASV). Les résultats obtenus montrent que l'électrode à pâte de carbone modifiée par le brij 35 (EPC-HDL-brij) donne un signal 3 fois plus intense que celle obtenue sur l'électrode à pâte de carbone modifié par l'HDL simple (EPC-HDL). Le capteur ainsi proposé a montré une grande stabilité et une bonne reproductibilité. Après avoir optimisé un certain nombre de paramètres : le milieu de détection, le potentiel de dépôt, le temps d'électrolyse et le pourcentage de matériau dans la pâte, une droite de calibration a été tracée dans la gamme de concentration allant de 5.10^{-6} à 5.10^{-5} M aux conditions optimales et la limite de détection évaluée à partir d'un rapport signal/bruit de fond égale à 3 est de $9,57.10^{-7}$ M.

Mots clés : Hydroxyde Double Lamellaire, Polymère, Electrode à pâte de carbone, Plomb, Electroanalyse.

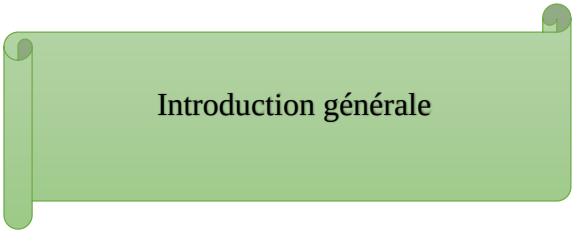


Abstract

Asbtract

In this work, a lamellar double hydroxide (HDL) was synthesized from magnesium (II) and aluminum (III) in the proportions 3/1 in basic medium by the low saturation coprecipitation method under an atmosphere of nitrogen. The material called MgAlNO_3 was functionalized with a neutral: Brij35 (polyoxyethylene lauryl ether) using the intercalation method. The modified or unmodified materials were characterized on the one hand by X-ray diffractometry (XRD) and by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). These methods made it possible to confirm firstly the success of the synthesis of HDL and secondly the presence of Brij35 in the interfoliar space of the HDL material, characterized by an increase in the interfoliar distance. These materials were also characterized electrochemically using the cyclic voltammetry (VC) method. It consists of modifying the carbon paste electrode with HDLs or HDL-brij using the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ and $[\text{Ru}(\text{NH})_6]^{3+}$ ions as a probe. The voltammograms obtained indicate that the functionalized HDL-brij material accumulates the cationic probe better and the anionic probe with difficulty. To assess the effectiveness of the modification of HDL by brij, the electroanalysis of Pb^{2+} ions was carried out by square wave voltammetry coupled with anodic redissolution (SWASV). The results obtained show that the carbon paste electrode modified by brij 35 (EPC-HDL-brij) gives a signal 3 times more intense than that obtained on the carbon paste electrode modified by simple HDL (EPC -HDL). The sensor thus proposed showed great stability and good reproducibility. After having optimized a certain number of parameters: the detection medium, the deposition potential, the electrolysis time and the percentage of material in the paste, the calibration line was drawn in the concentration range going from $5 \cdot 10^{-6}$ to $5 \cdot 10^{-5}$ M under optimal conditions and a detection limit evaluated from a signal/background noise ratio equal to 3 was $9,57 \cdot 10^{-7}$ M.

Key words: Lamellar Double Hydroxide, Polymer, Carbon paste Electrode, Lead, Electroanalysis.

A green scroll graphic with a vertical strip on the left and a horizontal strip on the top, framing the text.

Introduction générale

Introduction générale

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement causée par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,) ou agricole (pesticides, engrais) constitue une source de dégradation de l'environnement. L'élimination de ces polluants suscite de nos jours un intérêt particulier à l'échelle internationale (**Omar., 2003**). Les sources de pollution sont nombreuses et le nombre de contaminants organiques ou inorganiques répertoriés ne cesse d'augmenter. On peut citer les espèces minérales telles que les nitrates et les phosphates, les métaux lourds tels que le cadmium, le zinc, et le plomb. D'autres sources de contamination incluent notamment les fertilisants, les pesticides, les retombées radioactives (**Omar., 2003**). Le plomb est parmi les métaux lourds les plus utilisés dans l'industrie automobile (**Mathieu-Scheers., 2018**), il est également utilisé en grandes proportions dans la préparation de nombreux pigment (**Arbabi et al., 2015**). Son utilisation a de nombreux effets néfastes sur la santé humaine (cancer du poumon, cancer du cerveau, cancer de l'estomac et reins) en raison de sa bioaccumulation dans l'organisme. (**Guo et al., 2016**). A cet effet, l'OMS a fixé la concentration seuil plomb dans l'eau potable à 10 µg/L (**Agence des normes et de la qualité., 2021**) ; par conséquent, il est indispensable de mettre en œuvre des moyens efficaces pour détecter le plomb même à l'état de traces. De ce fait, les laboratoires d'analyse ont le devoir de développer des méthodes performantes pouvant aller à des limites de détection plus faibles que celles fixées par la réglementation.

Il existe plusieurs techniques conventionnelles de traitement des eaux, nous pouvons citer entre autre : les membranes, la boue activée, la coagulation chimique, la photo-dégradation et l'adsorption (**Liang., 2013**). L'adsorption est l'une des techniques les plus répandues dans la dépollution des eaux, elle requiert pour être efficace la présence d'un solide adsorbant qui lie les ions par des forces d'attraction physique, par échange d'ions et par liaison chimique (**Liang., 2013**). Les charbons actifs et les résines ont été longtemps utilisés à cet effet, mais présentent des limites telles que leur coût assez élevé, leur faible sélectivité et leur faible résistance thermique (**Tcheumi., 2011**). Cependant, l'adsorption des polluants sur argiles est devenue une méthode analytique de choix, très simple et efficace dans son utilisation, ceci grâce à la capacité d'échange cationique ou anionique que possèdent les matériaux argileux (**Tcheumi., 2011**), et la présence dans leur structure d'éléments pouvant favoriser une fixation efficace des métaux lourds même à l'état de traces (**Dong et al., 2014**). Les méthodes analytiques utilisées à cette fin sont : la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la spectrométrie d'émission

atomique avec plasma à couplage inductif (IPC/AES) (**Mathieu-Scheers., 2018**). Cependant ces méthodes présentent quelques insuffisances telles que : le coût élevé des appareils, la difficulté à mettre en œuvre et surtout la faible sensibilité (**Wielgo et al., 1990**). Pour pallier à ces insuffisances, les techniques électrochimiques, basées sur l'emploi des matériaux comme modifiants d'électrode pour un dosage sensible et sélectif des polluants sont décrites dans la littérature (**Tcheumi., 2011, Ngassa., 2014, Dong et al., 2015.,**). A cet effet, les argiles de la famille des phyllites 1/1 et 2/1 sont plus utilisées. Cependant, il existe une classe d'argile anionique très peu répandue dans la nature que l'on obtient par synthèse communément appelée hydroxyde double lamellaire qui possèdent également des meilleurs propriétés d'adsorption.

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des matériaux inorganiques à structure lamellaire qui présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques (capacité d'échange anionique, surface spécifique...) (**Smith et al., 2018**). Cependant la sélectivité et la sensibilité des HDLs dans le processus de fixation des métaux lourds restent faibles (**Smith et al., 2018**). Afin d'apporter une réponse à ces insuffisances, plusieurs travaux sont développés dans la littérature sur la fonctionnalisation des HDLs par des molécules organiques pour la détection des ions de métaux lourds en général et des ions Pb^{2+} en particulier. Les composés organiques intercalés (EDTA, DTPA, citrate ($C_6H_5O_7^{3-}$), acides aminés...) dans les HDLs possèdent généralement des bons sites de complexation pour les métaux lourds (**Liang., 2013**). D'autres travaux décrits dans la littérature illustrent les modifications des HDLs par les surfactants anioniques pour la fixation des ions métalliques (**Mafopa., 2020**). Cependant, il existe des surfactants neutres possédant dans leur structure des groupements fonctionnels capables d'interagir avec les ions métalliques. C'est dans cette optique que nous avons envisagé dans ce travail, de fonctionnaliser un HDL par un polymère neutre (le brij35) possédant dans sa structure des hétéroatomes susceptibles de former des liaisons datives avec les ions Pb^{2+} (**Smith et al., 2018**). Tout au long de ce travail nous allons explorer les avantages de cette modification sur les performances du capteur électrochimique pour la détection sélective et sensible des ions Pb^{2+} en solution aqueuse.

L'objectif de ce travail sera donc de synthétiser un hydroxyde double lamellaire à base de magnésium et d'aluminium puis, de le modifier par intercalation d'un polymère neutre. Les matériaux modifiés ou non seront caractérisés par diverses techniques et appliqués à l'élaboration d'un capteur électrochimique pour la détection des ions Pb^{2+} . Pour y parvenir, une connaissance des propriétés des hydroxydes doubles lamellaires est nécessaire. Ainsi nous présenterons dans le chapitre I une synthèse bibliographique sur les hydroxydes doubles

lamellaires (HDL), suivie de l'implication des hydroxydes doubles lamellaires modifiées en électrochimie. Nous insisterons sur l'élaboration de nouveaux capteurs et de l'enjeux de la détection des cations, puis sur la pollution par les métaux lourds précisément le plomb ainsi que les différents modes d'interaction entre HDL et métaux lourds. Le chapitre II consistera à présenter les réactifs utilisés pour la synthèse et la modification des HDLs en précisant la technique d'analyse et le type d'électrode utilisé. Et enfin au chapitre III, nous présenteront les résultats obtenus après synthèse et caractérisations des matériaux préparés, ainsi que l'application de l'HDL-Brj35 à la détection électrochimique du plomb.

Chapitre 1 : Revue de la littérature

Chapitre I : Revue de littérature

I-1- Hydroxydes Doubles Lamellaires

Depuis 1546 les argiles étaient considérés comme des composés naturels sous forme de minéraux à grains fins (2- μm) qui peuvent être de nature plastique et durcie lorsqu'elles sont séchées ou cuites (**Zollinger., 2003**).

De nos jours, la communauté scientifique définit les argiles comme des cristaux, Cela est dû au fait qu'elles sont constituées par des empilements de feuillets, composés majoritairement de silice (Si), d'aluminium (Al), et d'oxygène (O) auxquels s'ajoutent parfois les métaux alcalins ou alcalino-terreux (sodium, calcium, potassium) (**Hammouyaich et al., 2017**). On distingue 2 grandes classes d'argiles : les argiles cationiques et argiles anioniques.

Les argiles anioniques encore appelées hydroxydes doubles lamellaires (HDL), sont une classe d'argiles très rare dans la nature mais pouvant être facilement synthétisée au laboratoire (**Hammouyaich et al., 2017**). Les HDLs sont des composés de types hydrotalcites par référence à un polytypes de Mg-Al. Les hydrotalcites découverts en Suède en 1842 restent des composés de référence pour les HDLs (**Newman et al., 1998**). Les HDLs furent synthétisés pour la première fois par Feitkneht dans les années 1930 et leur développement s'est amplifié grâce aux travaux de Miyata et Reichle dans les années 1980 (**Miyata., 1980**). Ces dernières années, les HDLs ont fait l'objet d'un intérêt croissant en raison de leurs propriétés d'échange anionique, ainsi que la possibilité d'améliorer leur sélectivité et leur sensibilité en électrochimie.

I-1-1- Structures des Hydroxydes Doubles Lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) constituent une famille de composés formés par un empilement de feuillets de type brucitique $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La structure de la brucite correspond à une superposition de feuillets plans d'octaèdres $\text{Mg}(\text{OH})_6$ dont le centre est occupé par les cations divalents Mg^{2+} et les sommets par les ions OH^- . Les octaèdres sont liés entre eux par leurs arêtes et chaque ion hydroxyde est partagé entre trois octaèdres (**Vaysse., 2001**), formant ainsi un feuillet infini. Dans chaque feuillet, une fraction de l'élément métallique divalent est

substituée par un métal trivalent, cela induit un excédent de charges positives (**Forano., 2004**). Pour compenser cet excédent de charges, des anions hydratés s'insèrent dans les espaces interfoliaires et assurent l'électroneutralité de l'édifice minéral. Une telle représentation structurale de la phase HDL est illustrée sur la Figure 1.

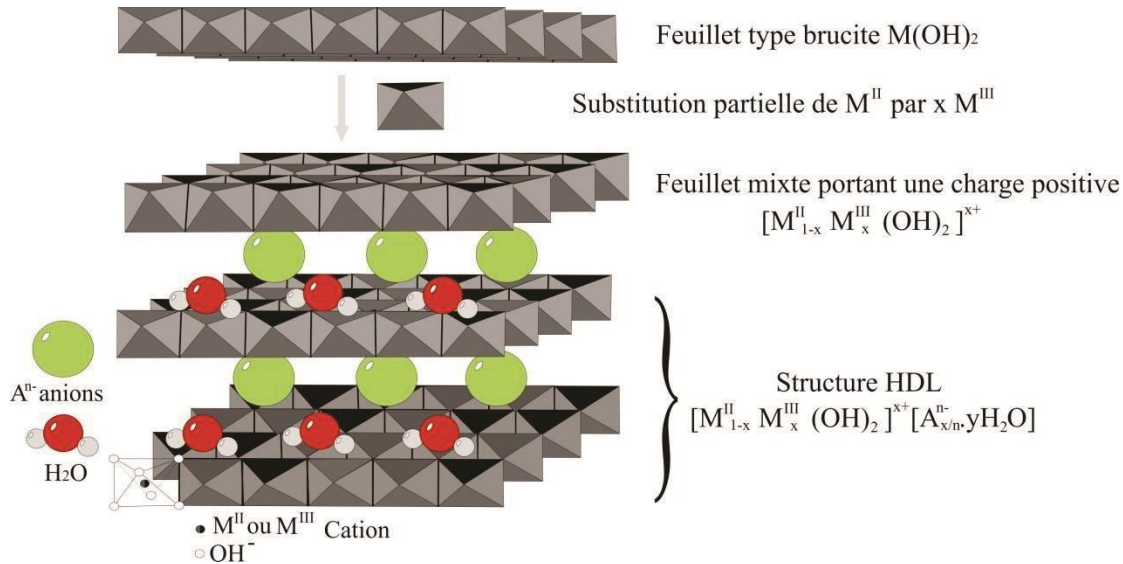


Figure 1: Représentation schématique d'une phase de type HDL (**Crepaldi et al., 1998**).

Une brève analyse de cette figure 1 montre que les HDLs ont pour formule empirique $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}.yH_2O]$ où M^{II} et M^{III} désignent respectivement les cations métalliques divalents et trivalents, A^{n-} l'anion intercalé assurant la neutralité de l'édifice, et x la densité de charge (comprise entre 0,2 et 0,33). Cette formule empirique fait apparaître clairement dans la structure des phases HDL deux parties bien distinctes dans laquelle $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$ représente la composition du feuillet et $[A^{n-}_{x/n}.yH_2O]$ celle de l'interfeuillet. La cohésion de la structure résulte d'une combinaison complexe d'effets électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions d'une part, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogènes s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interfoliaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

Dans la nature il existe plusieurs formes de HDL, mais celles-ci sont minoritaires par rapport au système des argiles cationiques. Cependant, la famille des phases HDL est sans cesse enrichie par de nouvelles variétés synthétisées, soit par modification de la composition du feuillet, ou bien de la nature des espèces interfoliaires (**Mersellem., 2014**).

I-1-2- Méthodes de synthèses des Hydroxydes Doubles Lamellaires

Les matériaux HDL sont faciles à synthétiser, ils sont principalement préparés par les réactions de chimie douce. Plusieurs méthodes de synthèse ont été employées entre autre la méthode directe (coprécipitation à pH constant, méthode urée) et les méthodes indirectes (échange anionique, et la calcination-reconstruction) (**Tao., 2006**).

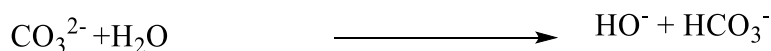
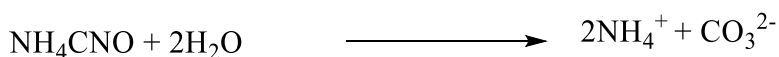
I-1-2-1- Méthode urée

Les propriétés de l'urée sont très intéressantes lorsqu'elle est utilisée comme agent de précipitation des solutions homogènes. L'urée est très soluble dans l'eau, qui à des températures supérieures à 70°C, se décompose d'après les équations suivantes (**Shaw et al., 1955**).

-La formation de cyanate ammonium (NH_4CNO) considérée comme étape cinétiquement déterminante.



- L'hydrolyse rapide du cyanate en ammonium et carbonate.



L'hydrolyse des ions ammonium et des ions carbonates aboutissent à un pH qui peut atteindre 9, valeur à laquelle précipite de nombreux HDLs (**Cai et al., 1994, Rao et al., 2005**). La méthode urée permet de contrôler la cinétique de précipitation de la matrice HDL par l'utilisation de l'urée comme base retard. Plus la température est élevée, plus la précipitation de la phase HDL sera rapide. L'inconvénient majeur de cette méthode provient de la génération in situ d'anions carbonates qui s'intercalent très facilement dans l'espace interfoliaire des HDLs. Toutefois, cette technique permet d'avoir une meilleure homogénéité en taille des cristallites et une plus grande cristallinité (**Kayano et al., 2006**).

I-1-2-2- Synthèse par électrodéposition

La synthèse par voie électrochimique des phases HDLs procède par application d'un potentiel négatif à une solution de sels de métaux divalents et trivalents contenant des anions qui sont généralement des ions hydroxydes produit par voie électrochimique à la cathode. Ceci provoque une augmentation du pH de l'électrode donc la précipitation des phases HDLs **(Zaghoulane., 2014)**. Bien que la voie électrochimique permette d'obtenir des matériaux d'excellente pureté et très cristallisés, cette voie présente un domaine d'application limité. Ainsi la voie par coprécipitation qui sera développée dans la suite de ce travail **(You., 2002)**.

I-1-2-3- Coprécipitation

Cette méthode semble être la plus utilisée pour la synthèse de grande quantité de HDL avec très peu de contraintes expérimentales. Elle a été développée pour la première fois en 1975 **(Miyata., 1980)**. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats s'obtiennent en ajoutant simultanément dans un réacteur la solution acide de sels métalliques divalents et trivalents et la solution basique (NaOH ou KOH) de façon à maintenir le pH à une valeur constante. Le pH choisi est censé permettre une coprécipitation quantitative et une meilleure cristallisation. Lorsque le pH n'est pas contrôlé il y a formation des phases d'impuretés $M(OH)_2$ et ou $M(OH)_3$ et par conséquent un HDL probablement avec un rapport M^{II+}/M^{III+} indésirable. Il existe deux types de coprécipitation :

- La coprécipitation à super saturation élevée qui permet d'obtenir des matériaux peu cristallisés, au cours laquelle les sels sont ajoutés rapidement en milieu basique et à pH peu variable **(Carlino., 1997)**.

- La coprécipitation à faible super saturation la plus couramment utilisée qui permet d'obtenir des matériaux mieux cristallisés. Cette méthode consiste à ajouter lentement des solutions basiques de soude ou de potasse à une solution de sels métalliques. Le pH étant maintenu constant dans ces conditions, il y a formation des matériaux mieux cristallisés **(He et al., 2006, Wang et al., 2012)**.

Bien que les HDLs possèdent des propriétés remarquables il est toutefois possible de modifier leur structure. La suite de ce travail consistera donc à développer les méthodes de modification des HDLs.

I-1-3- Méthodes de modification des Hydroxydes Doubles Lamellaires

Afin d'améliorer leurs propriétés, les HDLs peuvent être modifiés (**Aisawa., 2002**). Il existe plusieurs méthodes de modification nous allons en citer quelques-unes.

I-1-3-1- Modification par greffage des fonctions chimiques sur les HDL

C'est un procédé irréversible qui consiste à fixer sur les fonctions hydroxyles (OH) des HDLs des groupements organiques ou inorganiques. Cette modification s'accompagne de la formation des liaisons covalentes ou iono-covalentes (liaisons M-O-N ou M est le métal du feuillet). Le matériau résultant est plus stable chimiquement et possède une réactivité spécifique due aux fonctions ainsi introduites (**Aisawa., 2002**).

I-1-3-2- Modification par coprécipitation direct

Elle consiste à faire interagir les sels métalliques pour l'élaboration de l'HDL et l'agent modifiant au même moment. Cette technique est beaucoup plus utilisée quand les sels métalliques n'existent pas ou ne sont pas stables. Ici on réalise la coprécipitation dans une solution contenant l'anion ciblé en concentration élevée. Si l'anion présente une grande affinité pour l'espace interfoliaire comparé aux contre-anions des sels précurseurs, on assiste à la formation des phases recherchées (**Nakagaki et al., 2005, Wang et al., 2017**). Bien que la méthode de modification par coprécipitation soit beaucoup utilisée, il existe d'autres méthodes de modification.

I-1-3-3- Modification par intercalation

Cette méthode consiste à échanger l'anion dans l'espace interfoliaire sans changer la structure du feuillet élémentaire. Pour ce faire, une quantité définie de l'HDL contenant l'anion qu'on souhaite modifier est mise en contact avec un excès de solution contenant l'espèce que l'on souhaite intercaler. La température, le temps d'échange sont variables.

L'échange anionique est un procédé permettant d'échanger un anion initialement présent dans l'espace interfoliaire par un second anion sans modification des feuillets. Cette méthode s'avère très avantageuse dans certains cas, en particulier lorsque l'HDL souhaité ne peut pas être obtenu par coprécipitation (**Meng et al., 2004, Kamení et al., 2020**).

Ce type de modification se fait par l'attraction électrostatique avec formation des liaisons hydrogènes dans certains cas. Nous pouvons citer entre autres :

-Calcination-reconstruction : Elle consiste à mélanger le HDL calciné avec une solution de l'anion à intercaler pour le reconstruire grâce à l'effet mémoire qu'il possède.

-Coprécipitation à pH constant : Elle se déroule de la même manière que la synthèse d'un HDL classique, sauf qu'ici les contre ions des sels métalliques (les nitrates et les chlorures) doivent avoir une faible affinité avec les feuillets afin d'éviter qu'ils entrent en compétition avec l'anion que l'on désire intercaler (**Fahel., 2016, Newman., 1998**).

-Méthode thermique : C'est une alternative aux méthodes conventionnelles. Elle consiste à mélanger le HDL avec une solution contenant l'anion à intercaler avec une rampe de température supérieure à la température de fusion de l'anion à intercaler (**Fahel., 2016, Newman., 1998**).

-Méthode du glycérol : Elle consiste à chauffer le HDL ou son oxyde métallique dans les vapeurs de glycérol et de mettre le HDL chauffé en contact avec la solution contenant l'anion à intercaler (**Fahel., 2016, Newman., 1998**).

-Echange anionique : C'est la méthode la plus indiquée pour l'intercalation des HDLs et ceci grâce à leur grande capacité d'échange anionique. Elle consiste à disperser l'HDL précurseur dans une solution aqueuse contenant de l'anion que l'on désire intercaler en excès (surfactants, halocomplexes, acides aminés...). Le HDL précurseur doit contenir des anions ayant une faible affinité avec les hydroxydes du feuillet, c'est pourquoi on utilise plus les HDLs intercalés par des anions nitrates ou chlorures (**Fahel., 2016, Newman., 1998**). Toutes ces méthodes de modification ont donné lieu à de nombreuses applications.

I-1-4- Applications des Hydroxydes Doubles Lamellaires

Les HDLs sont des matériaux très prisés pour de nombreuses applications nous pouvons citer :

► La remédiation et le piégeage des polluants

A travers leurs propriétés d'échange anionique les HDLs permettent de piéger les molécules présentes dans l'environnement tels que les pesticides (**Del Arco et al., 2006, Kameni., 2020**).

► Application des HDLs en catalyse

Les HDLs sont utilisés comme catalyseurs dans des réactions en chimie organique, et dans la production de biocarburant (**Ahmed et al., 2011**).

► L'insertion de charge réactive dans les polymères

Les HDLs sont utilisés comme charge (pour augmenter la résistance thermique des polymères) dans le PVC, PMMA, PS et le PVA afin d'améliorer des propriétés de retard au feu. Ils sont aussi utilisés pour le revêtement automobile et aéronautique afin d'apporter des propriétés antichocs et anticorrosion (**Lin et al., 2005**).

I-1-5 Application des HDLs comme matériaux d'électrodes pour capteurs électrochimiques

En modifiant leur composition chimique et leur morphologie, il est possible de faire apparaître des propriétés électrochimiques intéressantes laissant envisager l'utilisation des HDLs comme matériaux support de modification de la surface des électrodes (**Pierre., 2014**). Nous pouvons prendre l'exemple des HDLs utilisés comme capteurs pour la détection des pesticides (**Kameni., 2020**). Toutefois, plusieurs travaux présentent la fonctionnalisation des HDLs par des composés organiques intercalés (EDTA, DTPA, citrate ($C_6H_5O_7^{3-}$), acides aminés...) pour l'élaboration de capteurs électrochimiques dédiés à la détection des métaux lourds (**Baig et al., 2017, Dong et al., 2015**).

I-2- Enjeux de la détection des ions métalliques

Certains cations métalliques comme le plomb, le cadmium, le cuivre, même à l'état de traces dans le corps humain peuvent s'accumuler et être à l'origine de nombreuses maladies cancérogènes, d'où la nécessité de les détecter (**Emilie., 2018**). Dans le paragraphe suivant nous développerons les généralités sur les métaux lourds et les différents modes d'interaction avec les HDLs.

I-2-1- Pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds sont généralement des éléments chimiques métalliques dont la masse volumique est supérieure à 5 g/cm^3 . Ils sont présents dans l'environnement à l'état de traces. Le plomb, le cadmium et le mercure sont les plus dispersés dans l'environnement (eau, air, sol) (**Adeline., 2006**). En concentration excessive, les métaux lourds accumulés (bioaccumulation) sont dangereux pour l'être humain et même pour les animaux. Le plomb étant l'un des métaux lourds les plus toxiques, étudier les principales sources de sa pollution ainsi que les méthodes de détection de celui-ci s'avère important.

a) Généralités sur le plomb

Le plomb est un élément chimique situé à la 6^{ème} période et 14^{ème} colonne du tableau périodique des éléments. Il a pour numéro atomique 82 et sa configuration électronique est $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$. C'est un produit de la désintégration de l'Uranium à température ambiante, le plomb est un métal malléable gris bleuâtre qui blanchit lentement en s'oxydant.

b) Sources de pollution

Les sources de pollution des milieux aquatiques par le plomb sont principalement l'industrie métallurgique, les eaux usées domestiques (solubilisation du plomb qui retombent sous forme de pluies acides, des canalisations) et l'industrie minière, mais des retombées atmosphériques peuvent également être responsables de l'augmentation des concentrations dans les eaux. L'érosion, les émissions volcaniques sont à l'origine de la pollution des sols. Dans les aliments la pollution provient du dépôt des poussières de plomb sur les plantes et les sols agricoles. Nous pouvons aussi avoir comme source de pollution les véhicules à moteur (Amdur et al., 1996, Areola et al., 1999).

c) Toxicité du plomb

Le plomb ne se dégrade pas, il change juste de forme en fonction du milieu. La toxicité du plomb est donc fortement liée au fait qu'il est non biodégradable (Ngassa., 2015). Il s'accumule dans le sol, mais peut être transféré d'un compartiment du sol vers un organisme vivant (plantes, êtres humains). Le plomb fait partir des métaux toxiques à très faible concentration (Ngassa., 2015). Un taux de plomb trop important dans l'organisme peut être responsable de l'apparition du saturnisme qui est une pathologie connue depuis l'antiquité. Une intoxication au plomb peut entraîner des troubles digestifs ou des atteintes rénales ou hépatiques. Afin de lutter contre la pollution de l'environnement en général et des eaux en particulier, le Cameroun adopte les normes de l'OMS et fixe la limite de détection du plomb à $4,83 \cdot 10^{-8}$ mol/L (Tchoffo., 2021). La pénétration du plomb dans le corps peut se faire par ingestion ou inhalation ; les organes principalement touchés étant le foie, les reins, la rate, la moelle osseuse et surtout les os. Chez l'adulte, la dose limite létale est de 2 µg/L de sang (Garnier., 2005).

Le plomb existe sous différentes formes dans l'eau, d'où la spéciation du plomb afin de connaître les différentes formes sous lesquels il peut exister dans ce milieu.

d) Spéciation du plomb

Les différentes formes chimiques sous lesquelles on retrouve le plomb dans l'eau constituent la spéciation chimique du plomb. Différents facteurs contrôlent cette spéciation. On peut citer l'influence du pH du milieu qui est susceptible d'engendrer des réactions chimiques (hydrolyse, précipitation, complexation) (Tennah., 2018). Le plomb est présent généralement au degré d'oxydation II sous la forme cationique Pb^{2+} en milieu aqueux. Cependant, sa forme physico-chimique est fortement influencée par le milieu dans lequel il se trouve. Les principaux composés du plomb qui peuvent être retrouvés dans l'environnement sont rassemblés sur la figure 2 ci-dessous (Amara et al., 2016).

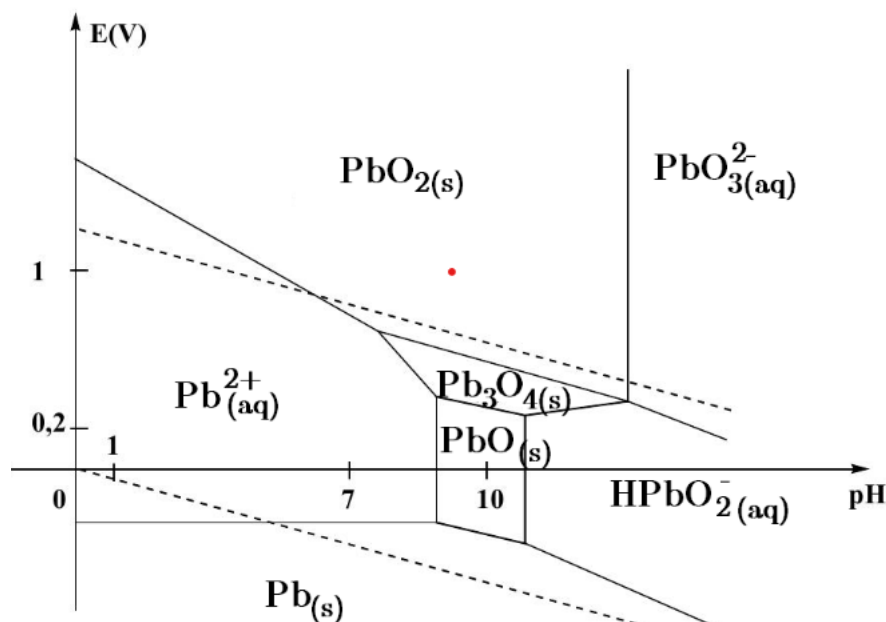


Figure 2: Diagramme de spéciation du plomb (Amara et al., 2016).

Connaissant les différentes formes sur lesquelles le plomb existe en solution, il serait important d'étudier les différentes méthodes de détection de celui-ci.

e) Méthodes de détection

Il existe plusieurs méthodes d'analyses destinées à déterminer la concentration en plomb dans l'eau. Les plus utilisées sont les techniques de spectrométrie : la spectrométrie d'absorption atomique à flamme (F-AAS) ou à atomisation électrothermique (GF-AAS), ou

encore la spectroscopie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-AES) et la spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS). Notons que ces méthodes ont des limites de détection de l'ordre de 0,1 à 50 µg/L (**Bansod et al., 2017**). Des analyseurs électrochimiques se développent de plus en plus. Les capteurs électrochimiques pour la détection de Pb(II) font l'objet de nombreuses études. Les limites de détection atteintes par ces techniques d'analyse sont de l'ordre du nanogramme par litre, ce qui en fait des méthodes sensibles pour la détection ce polluant (**Bansod et al., 2017**).

I-2-2- Différents modes d'interaction entre HDL et métaux lourds

Les HDLs modifiés ou non peuvent interagir avec les métaux lourds suivant les mécanismes ci-après :

Les HDLs non modifiés possèdent dans leur structure des groupements hydroxyles (-OH) capable de complexer les ions M^{n+} par formation d'une liaison dative. La figure 3 (a) ci-dessous illustre un processus de complexation par les groupements hydroxydes présents sur les feuillettes des HDLs (**Xin He et al., 2017, Mousty et al., 2012**). Par ailleurs, les HDLs modifiés par intercalation à l'espace interlamellaire de polymères portant des groupements dits nucléophiles (OH, NH_2 , COO^-) formeraient avec les métaux lourds une liaison dative dont le mécanisme est illustré à la figure 3 (b) ci-dessous (**Mousty et al., 2012, Mousty., 2010, Dong et al., 2015**).

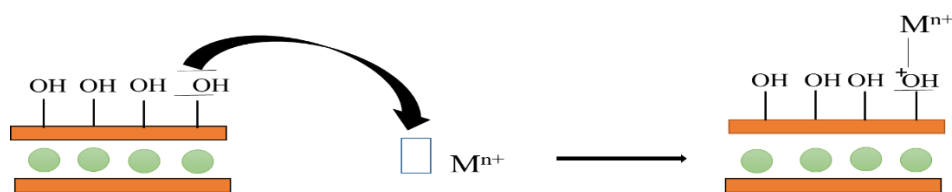


Figure 3 (a): Interaction HDL métaux lourds

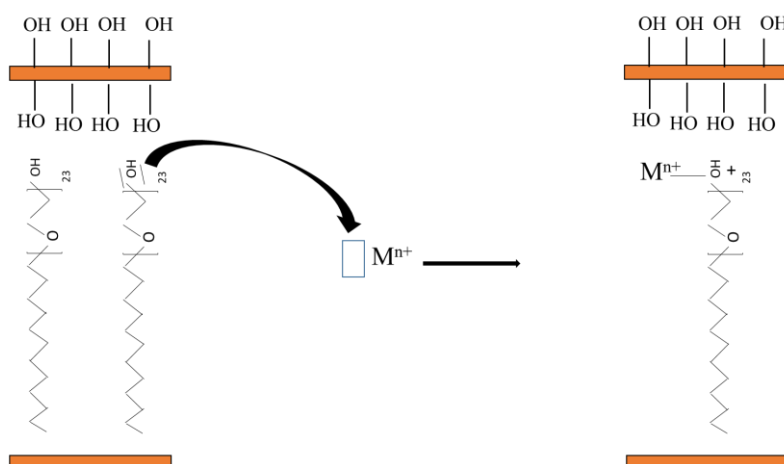


Figure 3 (b) : Processus de complexation du plomb par le polymère brij 35

Toutefois, la pertinence des HDLs comme matériaux d'électrode pour la détection électrochimique de métaux lourds ayant un impact sur l'environnement, la santé ou encore le stockage d'énergie a été récemment soulignée dans plusieurs articles (**Yin et al., 1974, Mousty et al., 2008**). Quel est donc l'implication des HDL en électrochimie pour la détection des métaux lourds ?

I-3- Implication des Hydroxydes Doubles Lamellaires modifiées en électrochimie

Le principal enjeu de ce travail étant de trouver des solutions afin de pouvoir augmenter les propriétés électrochimiques des matériaux HDLs dans le but de développer de nouvelles applications en tant que matériaux d'électrode, les différentes approches peuvent être résumées en trois aspects.

- Le premier aspect consiste à synthétiser des HDLs à partir des cations métalliques qui possèdent des propriétés redox. Il s'agit des cations de métaux de transition comme : Co, Ni, Mn et Fe (**Xin He et al., 2017**).
- Le deuxième aspect consiste à permettre le transfert des électrons dans l'espace interlamellaire par intercalation d'une espèce électroactive chargée négativement. (**Pierre Valat., 2014**).
- Le troisième aspect consiste à élaborer des composites en associant les HDLs avec des dérivés du carbone (carbone de Lorraine), des oxydes de métaux ceci dans le but de favoriser la circulation électronique inter particulaire au sein du composite (**Pierre Valat., 2014**).

I-3-1- Notion de capteurs électrochimiques

Un capteur électrochimique est un dispositif d'analyse autonome qui peut fournir des informations sur la composition chimique de son environnement ; il peut être à l'état liquide ou solide. Par ailleurs, c'est un dispositif dont le principe repose sur les interactions chimiques ou biologiques entre un élément de reconnaissance de l'analyte et le capteur, qui transforme une information chimique ou biologique en un signal quantitatif ou qualitatif facilement analysable (**Mousty., 2004**). Tout capteur électrochimique comprend deux parties : un traducteur et une membrane chimiosélective ou bioselective jouant le rôle d'agent complexant. En parlant de la reconnaissance moléculaire, il s'agit de la capacité que possède une molécule hôte à réagir sélectivement avec une espèce cible grâce à l'établissement d'interactions à l'échelle moléculaire. Ces interactions peuvent être des liaisons hydrogène, des interactions électrostatiques ou hydrophobes ou des liaisons de coordination. Les capteurs électrochimiques sont beaucoup utilisés du fait de leur remarquable sensibilité, leur simplicité expérimentale et leur faible coût. Il sera question pour nous de parler de la nécessité d'élaborer de nouveaux capteurs.

I-3-2- Nécessité d'élaboration de nouveaux capteurs

L'élaboration de nouveaux capteurs est très importante, car elle permet la création de systèmes de détection toujours plus sensibles, plus sélectifs et la demande ne cesse de s'accroître dans les domaines environnementaux. Ceci nécessite la mise sur pieds d'électrodes modifiées.

I-3-3- Electrodes chimiquement modifiées

A l'interface électrode/électrolyte, il est possible de contrôler les propriétés physiques et chimiques. Ce contrôle est rendu possible en modifiant irréversiblement la surface de l'électrode. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécules simples, assemblage moléculaire, matériau moléculaire, matériau hybride (**Lane et al., 1973**).

Le terme électrode chimiquement modifiée (ECM) désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupes redox, catalyseur, complexant, colorant ...) a été fixée (**Murray., 1984**). Comme différents types d'électrodes chimiquement modifiés nous pouvons avoir :

a) Les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées (EPC)

La modification de l'électrode à pâte de carbone est obtenue en mélangeant les composés aux propriétés spécifiques (modifiant) avec du carbone dans des proportions bien définies ; l'ensemble formant une pâte homogène en présence d'un liant. Cette pâte est par la suite tassée dans la cavité d'un embout en téflon ou en verre. La pâte ainsi formée est reliée au circuit électrique par l'intermédiaire d'un fil ou d'une tige conductrice. L'électrode à pâte obtenue est polie sur une feuille de papier propre avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Ce type d'électrode est facile à mettre œuvre et sa surface est facilement renouvelable. Toutefois, la méthode de modification peut varier selon la nature du liant (nujol, paraffine...) et ce dernier est susceptible d'affecter la réponse électrochimique (**Stulik et al., 1987, Adams., 1958**).

b) Les électrodes chimiquement modifiées par un film polymérique

La modification d'une électrode solide par un film de polymère permet de former des multicouches d'espèces actives à sa surface. Typiquement, les polymères utilisés pour la modification chimique d'électrode ont un groupement électrochimiquement ou chimiquement actif (**Goldenberg et al., 1999**).

c) Les électrodes chimiquement modifiées par auto assemblage ou greffage

La modification de ce type d'électrode se fait en trempant une électrode solide (or, carbone vitreux etc...) dans une solution ; il y'a donc formation de monocouche assemblée à la surface de l'électrode un peu comme le phénomène d'adsorption. Cette technique permet d'obtenir un recouvrement maximal d'une fine monocouche. De nombreuses revues traitent de l'application de ce type d'électrode chimiquement modifiée en électrochimie analytique (**Nuzzo et al., 1983, Mandler et al., 1996, Kaifer et al., 1997**).

Nous venons de présenter une brève revue de la littérature, la suite de ce travail consistera donc à présenter le matériel et les différentes méthodes expérimentales utilisées.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes
expérimentales

Chapitre II : Matériel et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, il sera question pour nous de présenter les différentes méthodes de synthèses et de modification des hydroxydes doubles lamellaires ainsi que les techniques d'analyse qui ont permis de les caractériser (Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier, Diffractométrie de Rayons X). Le protocole d'électroanalyse du plomb sera présenté dans la suite.

II-1- Réactifs chimiques

Les réactifs chimiques utilisés dans ce travail sont répertoriés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Liste des produits chimiques utilisés

Produits chimiques	Formule brute	Origine	Pureté
Aluminium nitrate nonahydraté	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Prolabo	98%
Magnésium nitrate hexahydraté	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Prolabo	98%
Plomb nitrate	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Chem pure	98%
Acide acétique	CH_3COOH	Prolabo	99,7%
Sodium hydroxyde	NaOH	Scharlau	99,5%
Potassium hexacyanoferrate(III)	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Prolabo	100%
Potassium hydrogenophosphate	K_2HPO_3	Prolabo	98%
Acide chlorhydrique	HCl	Prolabo	37%
Brij 35 Polyoxyéthylèneglycol dodécyl éther	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$	Prolabo	100%
Potassium dihydrogenophosphate	KH_2PO_4	Prolabo	98%
Huile de silicone	/	Rhodorsil	100%
Carbone de lorraine	/	Groupe Pechiney	100%
Sodium acétate hexahydrate	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Prolabo	100%

II-2 Matériel et appareillage

De nombreux appareils et dispositifs ont été utilisés dans ce travail nous pouvons citer :

- Une balance de marque Sartorius ayant une précision de 1/10000, utilisée pour les pesées des réactifs.
- Un pH-mètre de marque Hanna pour les mesures de pH de la solution électrolytique.
- Un potentiostat de marque μ -Autolab piloté par un ordinateur muni du logiciel GPES (General Purpose Electrochemical System) pour les analyses électrochimiques.
- Une centrifugeuse de marque Prolabo.
- Les analyses électrochimiques ont été faites dans une cellule électrochimique contenant : une électrode de travail (électrode à pâte de carbone contenant les HDLs modifiés ou non), une électrode de référence au calomel saturé en KCl (ECS) et une contre électrode de platine.

La modification des HDLs a été faite à l'aide d'un tensioactif non ionique le brij 35. Le brij -35 ou polyoxyéthylèneglycol dodécyl éther est un tensioactif non ionique, communément utilisé dans les applications HPLC (chromatographie en phase liquide à haute performance). Il est également utilisé en chimie analytique pour séparer les composés d'un mélange chimique. Il est aussi utilisé dans les préparations de tampons pour essais enzymatique. Le brij limite les liaisons non spécifiques dans les gels de filtrations et chromatographies d'affinité. Sa texture très huileuse rend sa manipulation difficile ainsi que sa mise en solution. La figure 4 ci-dessous représente la structure chimique du brij 35.

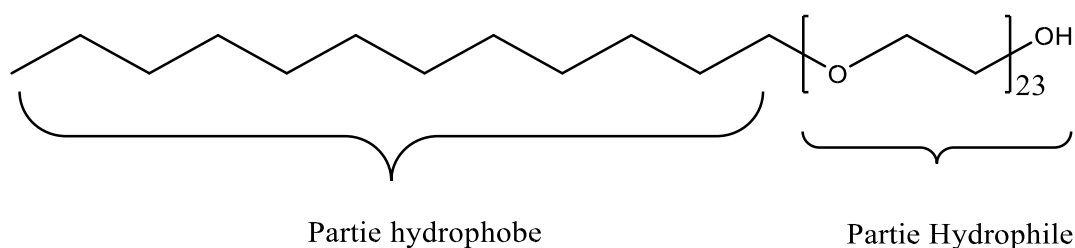


Figure 4 : Structure chimique du brij 35

Dans la suite de ce travail, nous développerons la méthode de synthèse (coprécipitation) de l'HDL utilisé ainsi que la méthode de modification.

II-3- Synthèse des matériaux

II-3-1- Méthode de synthèse des HDLs

L'hydroxyde double lamellaire à base de magnésium et d'aluminium avec les ions nitrate à l'espace interfoliaire a été obtenu par coprécipitation à pH constant. Cette méthode est développée pour la première fois par Miyata., (1980) ensuite par Carraggio et al., (2001). Cette méthode consiste brièvement à dissoudre 2 sels de nitrate d'aluminium et de magnésium dans les proportions 3/1 préparés en dissolvant ces deux composés dans de l'eau désionisée préalablement bouillie. Ce chauffage permet d'éliminer le CO_2 dissout dans l'eau susceptible d'être présent à l'espace interfoliaire. Une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 2M et de volume $V=25\text{mL}$ est aussi préparée. Les deux solutions sont mélangées graduellement et lentement dans un ballon tricol à $\text{pH} = 10 \pm 0,5$ sous atmosphère d'azote. La température est maintenue à 70°C et la solution est agitée pendant 24h. Le résidu ainsi obtenu après filtration est lavé abondamment avec de l'eau déionisée ensuite séché à l'étuve pendant 16 h. La figure 5 ci-dessous présente le dispositif de synthèse utilisé.

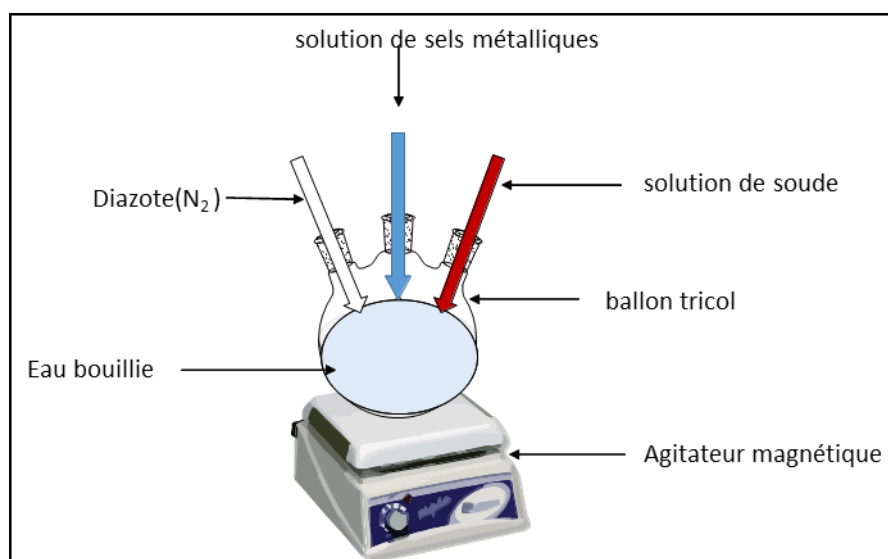


Figure 5 : Dispositif de synthèse du MgAl-NO_3 par coprécipitation à pH constant

II-3-2- Méthode de modification des HDL

La modification des HDLs a été faite suivant le protocole décrit dans la littérature par Mallakpour et al., (2015). Elle consiste brièvement à introduire dans un ballon tricol 1 g d'hydroxyde double lamellaire préalablement chauffé à 120°C pour chasser l'excès d'eau à l'espace interfoliaire, ensuite on y ajoute 0,75g de brij dissout dans 10mL d'eau préalablement

préparé. Le mélange ainsi obtenu est laissé sur agitation pendant 1 h, puis lavé abondamment avec de l'éthanol et ensuite avec de l'eau. Le résidu obtenu à la fin est séché à l'étuve pendant 24 h. La synthèse est réalisée sous atmosphère d'azote afin d'éviter la contamination par les espèces carbonatées. Après fonctionnalisation du HDL, les matériaux obtenus sont caractérisés par des techniques physico-chimiques.

II-3-3- Caractérisation des matériaux

Afin de connaître les propriétés texturales et structurales des matériaux préparés, deux méthodes ont été utilisées. Elles permettent de nous renseigner sur les feuillets et/ou l'espace inter lamellaire : il s'agit de la Diffractométrie de Rayons X (DRX) et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

II-3-3-1- Diffractométrie des Rayons X (DRX)

La diffractométrie de Rayon X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des Rayons X par la matière cristalline, elle permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Si le nombre de maille constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal avec, l'utilisation de la loi de BRAGG (**Lynch., 2001, Ivanova., 2004**).

$$\lambda = 2d \sin \Theta$$

λ : Longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)

d : Distance interarticulaire entre les plans diffractant

Θ : L'angle entre faisceau incident et les plans diffractant

II-3-3-2- Spectroscopie Infra Rouge à Transformer de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse rapide permettant d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes au sein des matériaux. C'est une technique largement utilisée pour la caractérisation et l'identification de la plupart des molécules existantes, c'est un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires (**Newman et al., 1988, Bendaikha., 2013**).

Son principe est basé sur l'absorption des rayonnements infrarouge par des molécules. Les rayonnements absorbés correspondent aux fréquences de vibration des liaisons présentes dans

la molécule et permet ainsi d'identifier les fonctions chimiques présentes dans la molécule (**Prévoit., 2001**). Ayant présenté brièvement les méthodes de synthèse, de modification et de caractérisation des matériaux, nous décrirons par la suite la méthode d'électroanalyse du plomb.

II-4- Electroanalyse des métaux lourds

Le dispositif électrochimique classique utilisé est celui à trois électrodes (électrode de référence, une contre électrode, et une électrode de travail), le tout relié à un potentiostat connecté à un ordinateur contenant le logiciel d'analyse électrochimique (GPES Electrochemical system)

II-4-1- Elaboration de l'électrode de travail

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé les électrodes à pâte de carbone dont la préparation est présentée ci-dessous.

II-4-1-2- Electrodes à pâte de carbone

Les électrodes à pâte de carbone (EPC) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'un mélange de plusieurs composés. Ce type d'électrode a été décrit pour la première fois par **Adams., (1958)**. L'électrode à pâte de carbone est formée d'une cavité remplie d'un mélange de poudre de carbone et d'un liant. Le liant peut être soit un électrolyte, soit une huile. Dans le cadre de ce travail, le liant utilisé est une huile minérale, plus précisément l'huile de silicone. La pâte simple a été faite en mélangeant respectivement le carbone et l'huile de silicone dans les proportions 70 et 30% et la pâte modifiée a été confectionnée en mélangeant carbone, HDL et silicone dans les proportions 60-10-30% respectivement. L'ensemble est broyé dans un mortier à l'aide d'un pilon et le mélange homogène obtenu est introduit dans un embout en téflon muni en son centre d'une tige en acier permettant d'assurer le contact électrique. L'électrode ainsi obtenue est polie sur une feuille de papier blanche jusqu'à obtention d'une surface homogène, lisse et reproductible.

Cette électrode présente certains avantages que ne connaissent pas les électrodes à films : faible courant résiduel, fabrication simple et renouvellement facile de la surface active de l'électrode. Cependant le fait d'utiliser un liant peut engendrer une chute ohmique non négligeable. La figure 6 ci-dessous illustre une électrode à pâte de carbone.

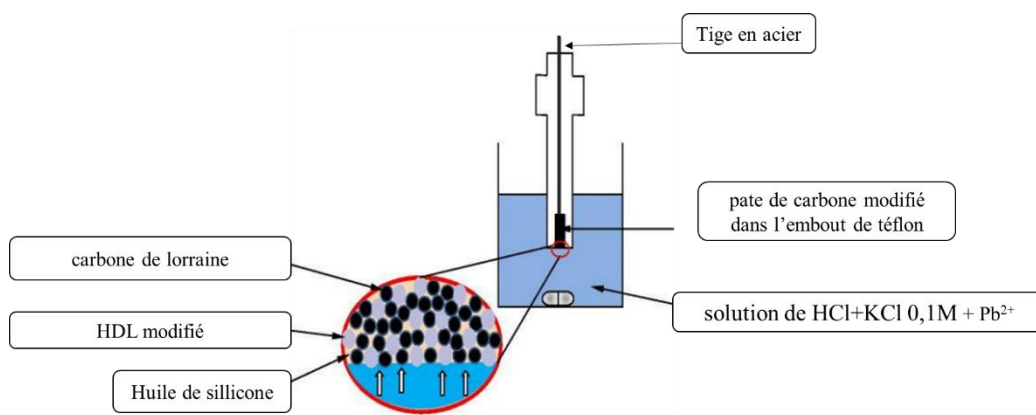


Figure 6 : Schéma illustratif d'une électrode à pâte de carbone

II-4-1-3- Procédure d'analyse des ions Pb^{2+} en solution

L'électroanalyse des ions Pb^{2+} sur l'EPC modifiée ou non consiste à plonger l'électrode dans une cellule électrochimique contenant 50 mL de la solution électrolytique (HCl + KCl 0,1 M) à laquelle on ajoute une quantité convenable d'ions Pb^{2+} . Ensuite, nous appliquons un temps et un potentiel de dépôt convenable en utilisant la technique de voltammétrie impulsionnelle différentielle. Après enregistrement d'un signal, la régénération de l'électrode consiste à polir la surface active de l'électrode sur une feuille de papier jusqu'à obtention d'une surface homogène et lisse. Dans la suite, nous présenterons les méthodes d'analyses électrochimiques utilisées.

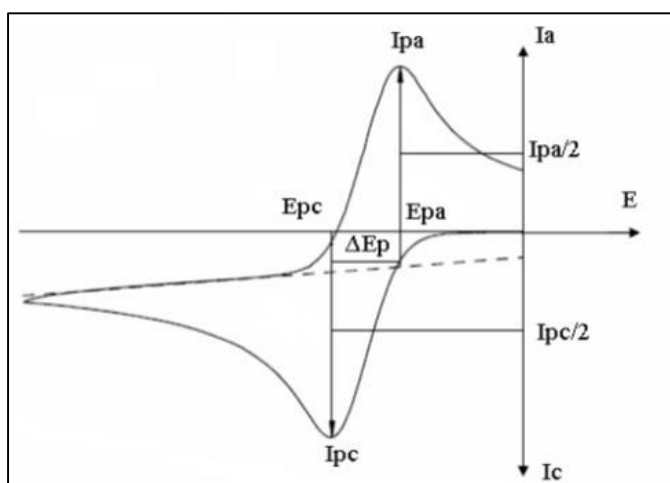
II-4-2- Méthodes d'analyses électrochimiques utilisées

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure d'un flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet l'analyse quantitative d'un bon nombre de composés (composés organiques, certains anions, et cation) et également d'étudier les réactions chimiques impliquant ces composés.

Dans cette étude, nous avons utilisé 2 techniques : la voltammétrie cyclique (VC) et voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV).

II-4-2-1- Voltammetrie cyclique

C'est une technique d'analyse électrochimique basée sur l'inversion du sens de balayage de potentiel c'est-à-dire un balayage effectué à partir d'un potentiel « aller » à courant nul E_i jusqu'à une valeur finale E_f suivi d'un balayage « retour » du potentiel final au potentiel initial à la même vitesse. Les potentiels connus E_i et E_f sont fixés de manière à contenir les potentiels normaux de l'analyte. Lorsque l'analyte se trouve à la surface de l'électrode de travail sous forme oxydé par exemple, le balayage entre E_i et E_f se fera dans le sens cathodique ; de même il s'observe un courant anodique si l'espèce présente à la surface de l'électrode est sous forme réduite. Les potentiels sont mesurés entre l'électrode indicatrice et de référence tandis que les courants sont déterminés entre l'électrode de travail et la contre-électrode (Ngassa., 2015, Oularbi., 2018). Cette technique permet d'obtenir les données thermodynamiques et cinétiques sur les échanges ayant lieu à l'électrode ainsi que les réactions chimiques et phénomènes d'adsorption couplées à ces échanges à l'électrode (Yon et al., 2010). La figure 7 ci-dessous représente l'allure générale d'un voltammogramme cyclique.



I_{pc} et I_{pa} = courant de pic cathodique

E_{pc} et E_{pa} = potentiels cathodiques et anodiques

E_{pc} et E_{pa} = potentiels cathodiques et anodiques

$I_{pc}/2$ et $I_{pa}/2$ = intensité à mi-hauteur des pics cathodes et anodiques

Figure 7 : Allure général d'un voltammogramme cyclique

Dans le cadre de ce travail la voltamétrie cyclique a été utilisé pour la caractérisation électrochimique des matériaux synthétisés.

II-4-2-2- Voltammétrie impulsionnelle différentielle

Cette technique est basée sur la mesure du courant par le potentiostat entre deux temps. La différence entre ces deux courants est reportée sur la courbe intensité-potentiel d'où le nom voltampérométrie différentielle. La hauteur du pic est proportionnelle à la concentration de l'analyte, l'avantage de cette technique est qu'elle permet de supprimer une partie du courant capacitif ce qui augmente le rapport signal/bruit et par conséquent la sensibilité (**Debile., 2013, Tonle., 2004**). La figure 8 ci-dessous présente la séquence de potentiel utilisée ainsi que l'allure d'une courbe intensité-potentiel obtenue en DPV.

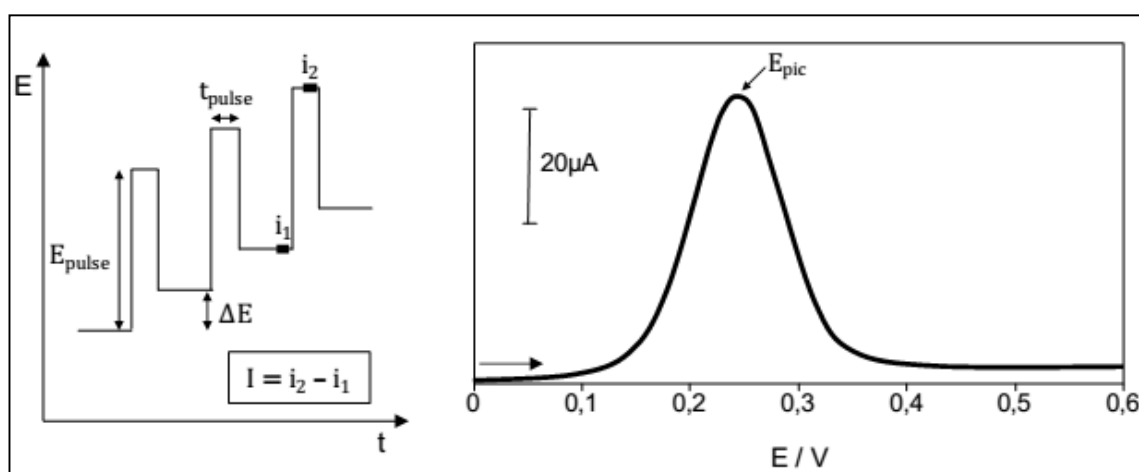


Figure 8 : Séquence de balayage utilisée en DPV (gauche) et exemple de courbe intensité-potentiel obtenue à droite.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les résultats des caractérisations et des applications analytiques des différents matériaux.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

III-1- Caractérisations physico-chimiques des matériaux HDL et HDL modifiés

Les caractérisations effectuées dans cette partie sont essentiellement la DRX et l'analyse IRTF. Celles-ci nous renseignent sur la composition minéralogique et sur les différents groupements fonctionnels présents dans les matériaux utilisés, ce qui permet de s'assurer de l'effectivité de la synthèse.

III-1-1- Diffractogrammes des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une technique utilisée pour vérifier la structure cristalline des matériaux. Les Diffractogrammes des échantillons HDL et HDL-brij sont présentés sur la figure 9 ci-après.

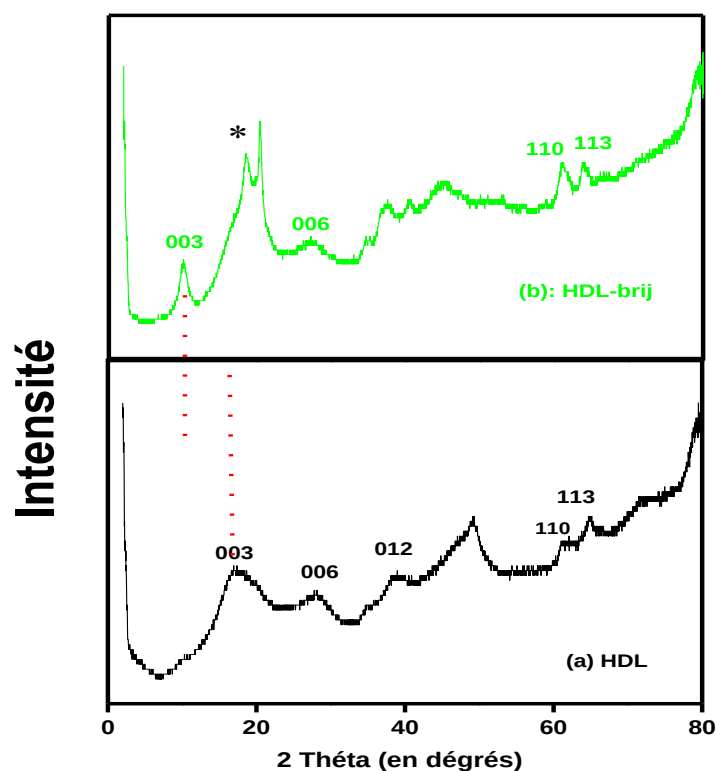


Figure 9 : Diffractogrammes de $MgAlNO_3$ et de $MgAlNO_3$ -Brij

Le diffractogramme du matériau MgAlNO_3 présenté sur la figure 9 (a) ci-dessus, met en évidence la présence des réflexions caractéristiques d'un hydroxyde double lamellaire cristallisant dans un système hexagonal tel que décrit dans la littérature (**Tichit et al., 2003**). La présence des raies caractéristiques (003), (012), (110) et (113) indique la cohérence dans toutes les directions par rapport à la diffusion des rayons X, qui est également une indication sur la bonne cristallinité du matériau (**Caravaggio et al., 2001**). La première raie de diffraction située à $2\theta = 17,25$ correspond à la distance interréticulaire $d_{(003)} = 5,13 \text{ \AA}$. Cette distance interfeuille est calculée à partir de la loi de BRAGG ($\lambda = 2d_{(003)} \sin \theta$ avec $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) et elle permet de trouver le paramètre de maille c ($c = 3d_{003} = 14,98 \text{ \AA}$). La raie située à $2\theta = 49,27^\circ$ correspond à la distance interréticulaire $d_{(110)} = 1,84 \text{ \AA}$. Cette distance renseigne sur le paramètre maille a ($a = b$), $a = 2d_{110} = 3,68 \text{ \AA}$.

Lorsque nous modifions le matériau ainsi synthétisé par un polymère neutre (brij 35), le diffractogramme est représenté sur la figure 9 (b). L'analyse de cette figure présente la majorité des raies observées sur le diffractogramme du matériau MgAl-NO_3 dont la structure cristalline réapparaît avec la présence de certaines raies caractéristiques. Toutefois, nous notons un, décalage de la raie (003) vers les faibles angles avec $d_{003} = 8,72 \text{ \AA}$. Cette augmentation pourrait vraisemblablement traduire la présence du brij à l'espace interfoliaire. Cependant, les raies 003 et 006 demeurent présentes sur le matériau modifié. Ceci indique qu'une fraction du matériau de base n'a pas été modifiée complètement lors du traitement avec le polymère neutre. Toutefois, la raie (110) beaucoup plus marquée dans le matériau modifié témoigne d'une certaine cristallinité par rapport au matériau non modifié (**Kameni et al., 2019**).

III-1-2- Spectres Infra-Rouge

Les spectres infra-rouges de l'HDL et celui modifié ont permis d'identifier les liaisons chimiques et les groupements fonctionnels présents. Les spectres IR de MgAlNO_3 et MgAlNO_3 -brij sont présentés sur la figure 10 ci-dessous.

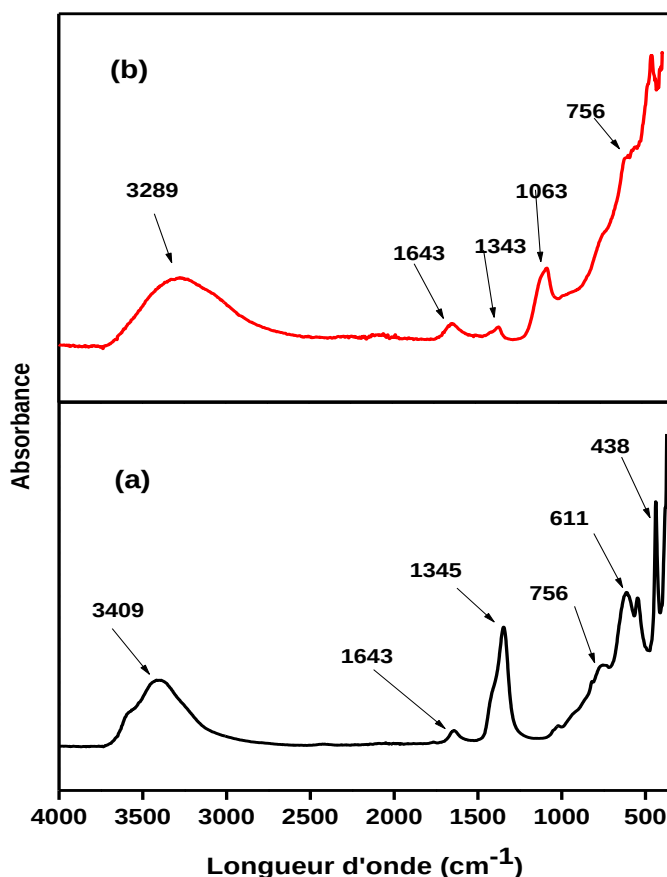


Figure 10 : Spectre IR du MgAl-NO_3 et de $\text{MgAlNO}_3\text{-Brij35}$

De l'analyse du spectre du matériau MgAl-NO_3 (figure 10 (a)), il en découle que : la bande centrée à 3409 cm^{-1} caractérise la vibration des liaisons O-H des molécules d'eau physisorbées et intercalées. Ceci est en accord avec les précédents travaux de la littérature (**Caravaggio et al., 2001, Aisawa et al., 2006, Baig et al., 2017**). L'intensité de cette bande traduit la présence abondante de molécules d'eau associées au matériau. De plus, la bande située à 1643 cm^{-1} correspond aux vibrations par déformations angulaires des molécules d'eau ; la bande très intense autour de 1345 cm^{-1} est attribuable aux vibrations N-O des ions nitrates présents dans l'espace interfoliaire comme référé dans la littérature (**Lijing et al., 2010, Nhlapo et al., 2008**). Enfin, les bandes beaucoup moins intenses apparaissant aux faibles fréquences : 611 cm^{-1} , 756 cm^{-1} , 438 cm^{-1} sont caractéristiques des liaisons métal-oxygène et d'hydroxyde métalliques (AlOH_6 , AlO_6 , Mg-O). Ces résultats sont en accord avec ceux décrits dans la littérature (**Costa et al., 2008, Zhan et al., 2017, Lijing et al., 2010**).

Le spectre IR du matériau modifié est présenté à la figure 10 (b). De l'analyse de ce spectre, nous notons une diminution de bande autour de 3289 cm^{-1} , qui traduit une baisse des molécules d'eau physisorbées et intercalées (**Caravaggio et al., 2001, Aisawa et al., 2006, Baig et al., 2017**). De plus, la baisse de l'intensité de la bande située à 1643 cm^{-1} traduit une perte du caractère hydrophile du matériau modifié. Nous notons également une atténuation de l'intensité du pic situé vers 1343 cm^{-1} , qui correspond à une perte des ions nitrate à l'espace interfolaire. En outre, on observe l'apparition d'une bande autour 1063 cm^{-1} qui correspondrait à la déformation de la liaison $\text{CH}_2\text{-O}$ de la molécule de Brij35. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature (**Manoj et al., 2017**).

La suite de ce travail consistera à étudier l'influence des matériaux élaborés sur deux sondes électrochimiques connues l'ion hexaammineruthénium(III) chargé positivement et l'ion hexacyanoferrate(III) chargé négativement.

III-2- Caractérisations électrochimiques des matériaux

L'accumulation ou non d'une espèce électroactive sur un matériau peut renseigner sur la nature chimique de sa surface. Elle permet aussi d'étudier la cinétique de diffusion des espèces chimiques au sein des matériaux (**Wang et al., 2000**). Les caractérisations électrochimiques permettent d'accéder aux informations telles que : la perméabilité et la sélectivité des matériaux vis-à-vis des analytes. Nous étudierons le comportement électrochimique des ions hexacyanoferrate (III) et des ions hexaammineruthénium (III) à la surface d'une électrode à pâte de carbone modifiée ou non.

III-2-2- Comportement électrochimique des ions hexaammineruthénium (III)

La figure 11 ci-dessous présente les voltammogrammes multicycliques des ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (10^{-3} M) en milieu NaCl ($0,1\text{ M}$) sur différentes électrodes.

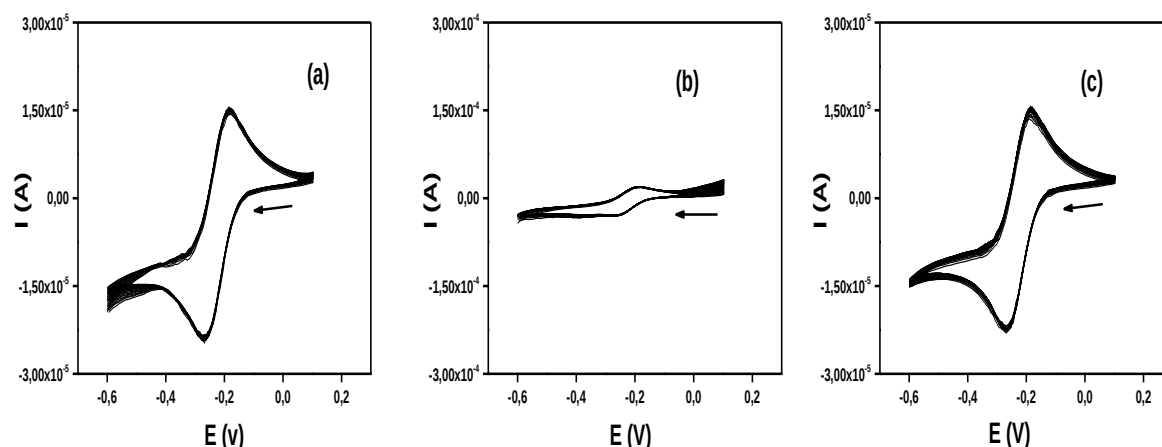


Figure 11 : Voltammogramme multicycliques obtenus dans une solution $10^{-3}M$ de $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ en milieu $NaCl$ ($10^{-1}M$), $V=50$ mV/s ; sur une électrode à pâte de carbone modifié ou non a) EPC ; b) EPC-HDL ; c) EPC-HDL-Brij.

De l'analyse de la figure 11 (a), nous notons que le signal observé sur EPC-nue est formé d'un système redox réversible centré autour de -0,2 V. La différence entre les potentiels de pics est de 89 mV. Le rapport entre le courant de pic d'oxydation et de réduction est 0,94 proche de l'unité. Ce résultat confirme qu'il s'agit d'un système rapide et réversible, qui correspond à une transformation électrochimique monoélectronique traduite par la réaction suivante :



Lorsque l'électrode de travail est modifiée par le matériau $MgAl-NO_3$ (figure 11 (b)), un balayage multi cyclique dans les conditions de la figure 11 (a) donne un comportement similaire. Cependant, nous notons d'une part une augmentation de la différence de potentiel ($\Delta E = 138$ mV) et d'autre part une diminution du rapport de l'intensité du courant de pic d'oxydation et de réduction (0,5). En effet, cette chute de courant s'explique par une répulsion électrostatique induite par les charges positives en bordures des feuillettes des HDLs et la sonde cationique (**Kameni et al., 2019**). La valeur élevée de la différence de potentiel par rapport au signal obtenu sur EPC est due au fait que les HDLs sont des matériaux faiblement conducteurs ;

l'incorporation d'une fraction dans la pâte pourrait réduire le transfert électronique (**Kameni et al., 2019**).

Nous avons par la suite étudié le comportement du système $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ sur électrode à pâte de carbone modifiée par le matériau $\text{MgAl-NO}_3\text{-Brij}$. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 11 (c). Nous observons que le signal est presque identique à celui obtenu sur EPC. Toutefois l'intensité de courant de pic obtenue sur le matériau $\text{MgAl-NO}_3\text{-Brij}$ est 2 fois plus grandes que celle obtenue sur le matériau MgAl-NO_3 . Cependant, l'accumulation obtenue sur EPC-HDL-brij comparée à EPC-HDL s'expliquerait par la porosité des HDLs modifiés qui présentent plus de canaux pouvant faciliter l'incorporation de ces ions (**Kameni., 2020**).

III-2-1- Comportement redox des ions hexacyanoferrate (III)

La figure 12 présente les voltammogrammes multicycliques obtenus dans une solution de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 10^{-3} M en milieu NaCl 0,1 M sur électrode modifiée ou non entre - 0,4 et 0,8 V.

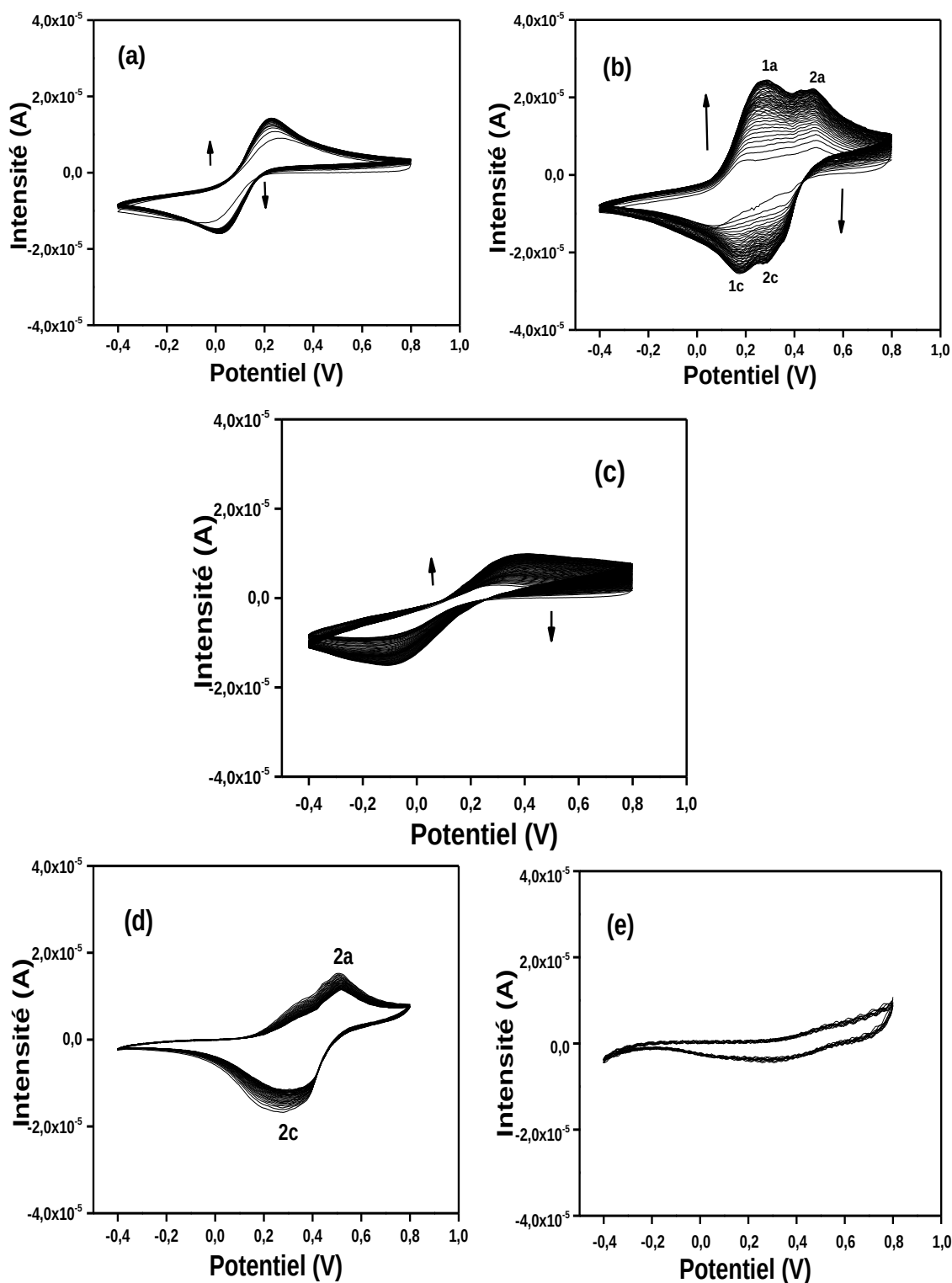
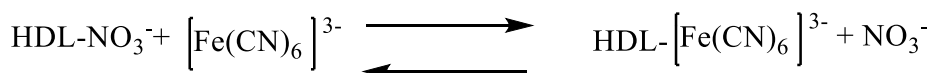


Figure 12 : Voltammogrammes multicycliques obtenus dans une solution de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (10^{-3}M) en milieu NaCl ($0,1\text{M}$), $V = 50\text{mV/s}$ sur une électrode à pâte de carbone modifiée ou non a) EPC ; b) EPC- HDL ; c) EPC- HDL-brij ; d) Voltammogrammes multicycliques obtenus sur EPC- HDL dans NaCl ($0,1\text{M}$) sans régénération de la surface de l'électrode ; e) Voltammogrammes multicycliques obtenus EPC- HDL dans NaCl ($0,1\text{M}$) après régénération de la surface de l'électrode.

De l'analyse de la figure 12 (a), le signal obtenu sur EPC est formé d'un système redox centré autour de 0,125 V avec un rapport entre le courant d'oxydation et de réduction de 1,2 (proche de l'unité), et une différence de potentiel égale à 203 mV. Ce comportement traduit la réduction des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ au balayage allé et l'oxydation de ces derniers pour régénérer les ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ au balayage retour comme illustré à l'équation



Le signal obtenu en utilisant EPC-HDL (figure 12 (b)) présente un comportement différent. Nous notons une augmentation progressive de l'intensité du courant de pic au cours du balayage et la saturation est atteinte au bout de 50 cycles. En effet, l'accumulation des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sur EPC-HDL est la preuve que le matériau MgAl-NO_3 possède la capacité d'échanger les anions. Le mécanisme de ce processus est traduit par l'équation ci-dessous (**Kameni et al., 2019, Ballarin et al., 1998**).



Le courant de pic d'oxydation (1a) obtenu après saturation est d'environ 16 μA (Figure 12b). Cette valeur est 1,7 fois plus élevée que celle obtenue sur EPC. Cependant, nous observons l'apparition d'un nouveau système en oxydation (2a) et en réduction (2c) respectivement autour de 0,48 et 0,3 V. Un tel comportement pourrait suggérer que les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ formeraient avec les cations présents sur la structure du matériau (MgAl-NO_3) un complexe stable. Afin de vérifier ceci ; après saturation du signal obtenu sur EPC-HDL dans la solution contenant les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, l'électrode est directement transférée dans une cellule ne contenant que du NaCl 0,1M. Nous observons bien la disparition des signaux dus aux ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ qui apparaissent respectivement à 0,26 V (1a) et 0,17 V (1c). Par contre, les pics dus au nouveau système (2a et 2c) restent stables dans ledit milieu (figure 12 d). De plus, après avoir régénéré la surface de l'électrode (EPC-HDL), nous l'avons introduite dans la solution de NaCl 0,1 M et aucun signal n'a été observé au bout de 50 cycles (figure 12 e), preuve que le nouveau système (2a et 2c) n'est pas dû au matériau mais plutôt au complexe stable formé entre un des cations (Mg ou Al) du matériau MgAlNO_3 avec les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Un tel comportement a déjà été décrit dans la littérature par (**Mbougeun et al., 2015**), lesquels ont utilisé une argile (Smectite), dopé au Zinc dans le but d'élaborer un capteur pour la détection du tryptophane. Lors des

caractérisations électrochimiques ils se sont rendus compte que les ions Zn^{2+} forment un complexe stable avec les ions hexacyanoferrates. Ces résultats sont en accord avec ceux décrits dans la littérature (Yulin et al., 2023, Minfeng et al., 2022, Eftekhari., 2002, Fengo et al., 2010).

La figure 12 (e) présente le voltammogramme obtenu sur une électrode à pâte de carbone modifiée par le matériau MgAlNO_3 -Brij (EPC-HDL-brij). De l'analyse de cette figure, nous notons que, les intensités de courant de pic sont presque inexistant et la saturation est atteinte plus rapidement. La différence entre les potentiels de pics est de 509 mV ; et le rapport entre le courant de pic d'oxydation et de réduction est de 0,83. La faible valeur du courant s'expliquerait par la diminution de la capacité d'échange anionique du matériau MgAlNO_3 -Brij (Ping et al., 2004). Cependant, la faible accumulation observée est sans doute attribuable aux échanges ioniques entre les ions nitrates et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ résultant de la fraction du matériau MgAlNO_3 présent sur le matériau fonctionnalisé. Ceci est en accord avec les résultats DRX présentés plus haut.

III-3- Etude du comportement électrochimique du Plomb

L'objectif de cette partie est d'évaluer la capacité de l'électrode à pâte de carbone modifiée ou non à accumuler le plomb et d'améliorer la sensibilité de la réponse électrochimique par rapport à l'électrode à pâte non modifiée ainsi que d'évaluer l'effet de la modification de l'HDL par le Brij35 sur l'électroanalyse des ions Pb^{2+} .

III-3-1- Electroanalyse des ions Pb^{2+} sur l'électrode à pâte de carbone modifiée ou non

La figure 13 ci-dessous présente les différents voltammogrammes obtenus lorsque nous avons plongé l'électrode à pâte de carbone qu'elle soit modifiée ou non, dans une solution d'ions Pb^{2+} en milieu $\text{HCl} + \text{KCl}$ 0,1 M

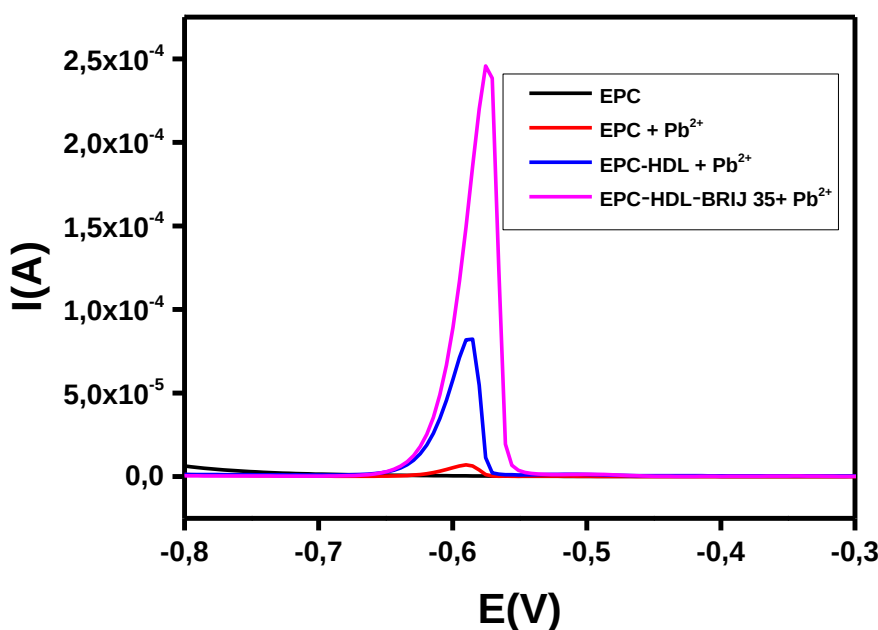


Figure 13 : Voltammogrammes DPV des ions Pb^{2+} sur : EPC (sans analyte), EPC, EPC-HDL, EPC-HDL-Brij35 en milieu HCl (0,1M) + KCl (0,1M) en présence des ions Pb^{2+} (5.10^{-5} M), Temps d'équilibre = 10s, potentiel de déposition = 0,9V, Temps de déposition = 90s.

Il ressort de l'analyse de cette figure que le signal obtenu sur EPC en absence des ions Pb^{2+} ne présente aucun signal ce qui est la preuve qu'il n'y a aucune espèce dans la plage de potentiel explorée susceptible de perturber celui des ions Pb^{2+} . Par contre, les signaux enregistrés sur EPC et EPC-HDL en présence des ions Pb^{2+} sont moins intenses que celui obtenu sur EPC-HDL-Brij. Le courant obtenu sur EPC-HDL-Brij est 3 fois plus intense que celui sur EPC-HDL. En effet, cette sensibilité s'explique d'une part par la fixation des ions Pb^{2+} sur les groupements OH des HDLs en bordures des feuillets et également à l'espace interfoliaire (Mousty et al., 2012, Baig et al., 2017). D'autre part, par la formation des complexes métal-organique entre les ions Pb^{2+} et le modifiant Brij35 par formation de liaison dative entre le doublet libre du groupement OH du Brij35 et la case quantique vide des ions Pb^{2+} (Rewai et al., 2014).

III-3-2- Optimisation des paramètres de détection du Pb^{2+}

III-3-2-1- Etude de la reproductibilité du signal

Dans le but de mettre au point un capteur électrochimique à base de HDL modifié, capable de fixer les ions Pb^{2+} en milieu aqueux, il convient d'étudier la stabilité et la

reproductibilité du signal sur EPC-HDL-Brij. La figure 14 ci-dessous présente les voltammogrammes obtenus sur EPC-HDL-Brij.

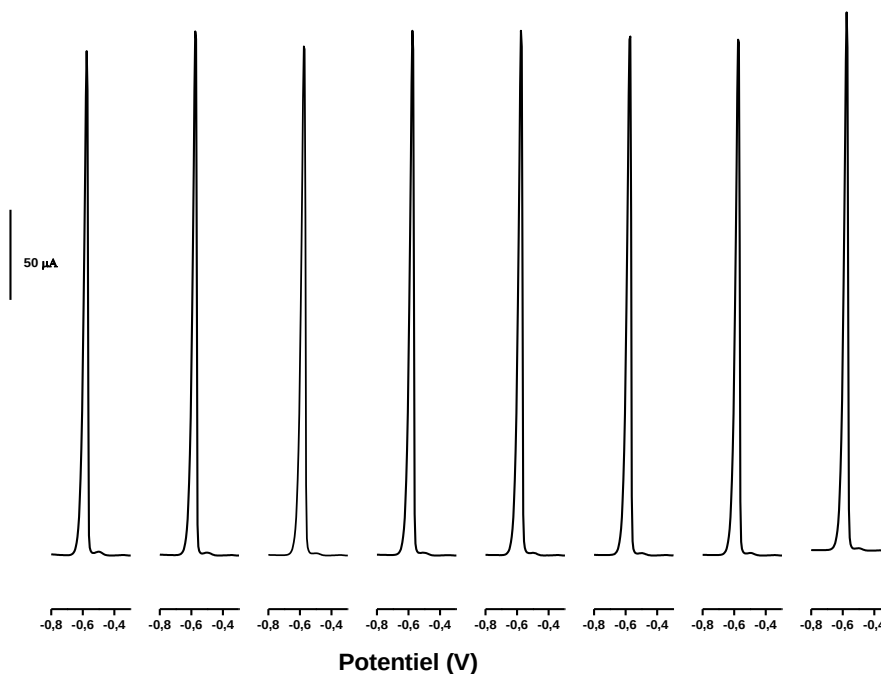


Figure 14 : Voltammogrammes de DPV successifs d'une solution de Pb^{2+} (50.10^{-6} mol/L) enregistré sur EPC en milieu $[HCl] + [KCl]$ (0,1M), Temps d'équilibre=10s, potentiel de déposition =0,9V, Temps de déposition =90s.

Les mesures de reproductibilité ont été effectuées à partir d'une solution aqueuse 50.10^{-6} mol/L de Pb^{2+} en milieu $HCl+KCl$ 0,1 M. Nous avons effectué huit détections les unes après les autres avec la même électrode. A partir des valeurs d'intensité du courant de pic obtenues, nous avons calculé un écart-type qui est de l'ordre de 3,99% indiquant une bonne reproductibilité de la méthode (de l'ordre de (96,01%). Il convient par la suite d'étudier l'influence des paramètres tels que la solution électrolytique, le potentiel de déposition, le temps d'électrolyse, pH du milieu de détection, % HDL-brij dans la pâte et l'effet de la concentration des ions Pb^{2+} .

III-3-3-2- Influence de la solution électrolytique

La figure 15 présente l'influence de la nature de la solution électrolytique sur l'électroanalyse des ions Pb^{2+} sur EPC-HDL-Brij.

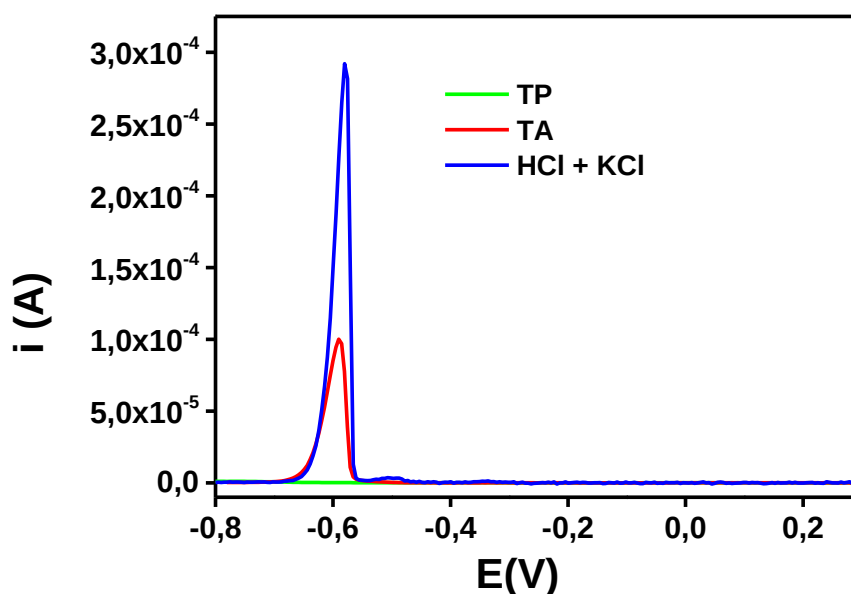


Figure 15 : Influence de la solution électrolytique sur l'intensité du pic par DPV sur une électrode à pâte de carbone EPC-HDL-Brij35 en milieu acide (HCl+KCl 0,1M), milieu Tampon phosphate 0,1 M (TP) et Tampon acétate 0,1M (TA) en présence de Pb^{2+} ($5 \cdot 10^{-5}$ M) Temps de dépôt = 90s, potentiel de dépôt = -0,9 V.

De l'analyse de cette figure, il ressort que le milieu acide (HCl+KCl 0,1 M) donne une réponse électrochimique avec un pic centré autour de -0,6V d'intensité $2,9 \cdot 10^{-4}$ A. La valeur élevée de l'intensité du pic indique que les ions Pb^{2+} diffuse plus rapidement vers la surface de l'électrode en milieu acide ce qui n'est pas le cas en milieu faiblement acide (en milieu tampon acétate). Par contre, en milieu phosphate ($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$) nous observons un signal plat ; ceci pourrait s'expliquer par la formation d'un précipité de phosphate de plomb. Ce constat serait en accord avec la littérature comme décrit dans la chimie de spéciation du plomb (**Amara et al., 2016**).

III-3-3-3- Influence du potentiel de dépôt

Il permet de déterminer le potentiel convenable auquel les ions Pb^{2+} se réduisent en Pb (0) à la surface de l'électrode. Les résultats sont représentés sur la figure 16 ci-dessous.

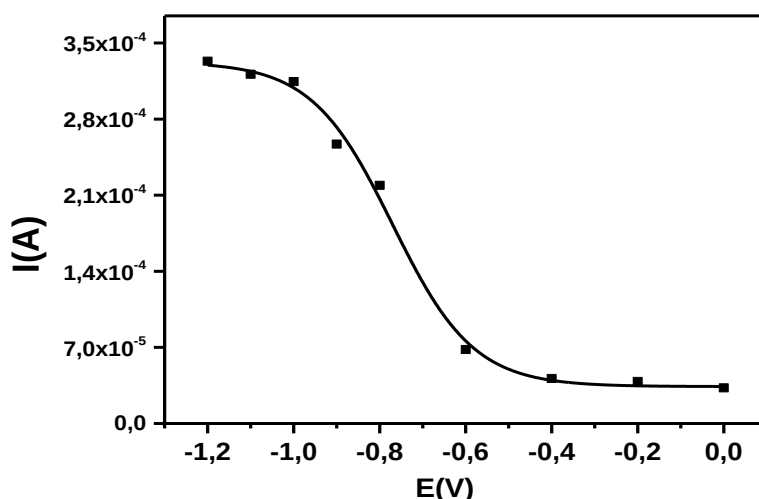


Figure 16 : Influence du potentiel de déposition sur la réponse électrochimique du plomb sur une électrode à pâte de carbone modifié en présence d'ions Pb^{2+} (5.10^{-5} M) en milieu HCl + KCl (0,1 M), Temps de déposition = 90s, Temps d'équilibre = 10s.

Le potentiel de déposition est le potentiel autour duquel les ions Pb^{2+} se réduisent en Pb à la surface de l'électrode. Ici, la méthode électrochimique utilisée ici est dite de redissolution anodique qui consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel dit d'électrolyse ou de réduction des ions Pb^{2+} . De l'examen de cette figure, nous remarquons que pour des potentiels compris entre 1,2V et -1V le courant est plus intense et donne lieu à un pallier traduisant le fait que ces potentiels sont convenables pour une réduction maximale. Nous notons par contre, une baisse considérable de l'intensité du courant pour des potentiels compris entre -0,9V et -0,4V, dû au fait que le potentiel imposé n'est plus suffisant pour réduire les ions Pb^{2+} .

III-3-3-4- Influence du temps d'électrolyse

Le temps d'électrolyse est la durée nécessaire permettant de réaliser des réactions chimiques. Il est effectué dans ce travail entre 0 et 120 s. La figure 17 ci-dessous représente la variation du temps d'électrolyse.

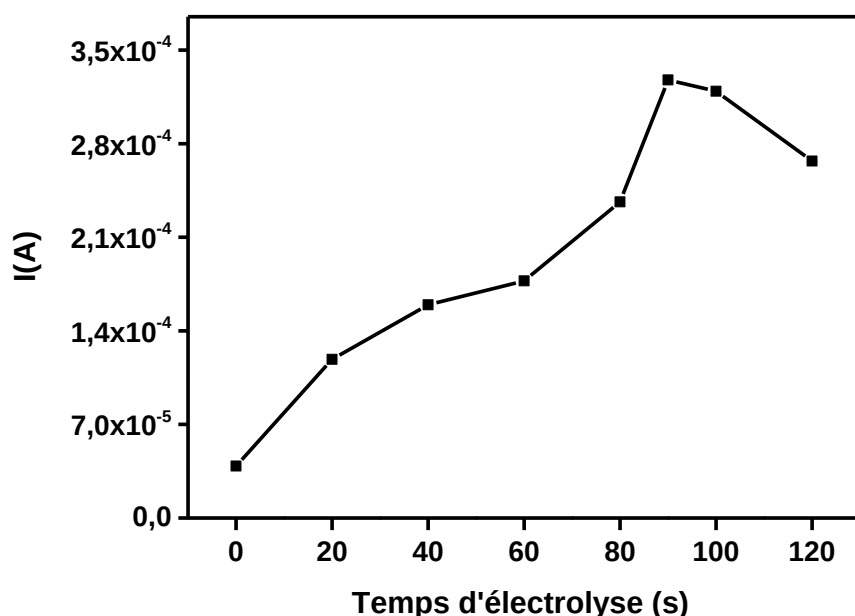


Figure 17 : Influence du temps d'électrolyse sur la réponse électrochimique des ions Pb^{2+} sur une électrode à pâte de carbone modifiée en présence d'ions Pb^{2+} ($5.10^{-5}M$) en milieu acide ($HCl + KCl 0,1M$), potentiel de déposition = -1 (V), entre 0 et 120 s.

De l'analyse de cette courbe, il en ressort que le temps d'électrolyse croît progressivement jusqu'à la valeur 90 s. Cette croissance de l'intensité traduit l'augmentation de la quantité d'ions réduits à la surface de l'électrode. Au-delà de 90 s, nous observons la chute de l'intensité du signal. Cette diminution pourrait s'expliquer par le fait, que pour un temps d'électrolyse au-delà de 90 s, les ions Pb^{2+} accumulés sur la surface de l'électrode diffusent de la surface de l'électrode vers la solution.

III-3-3-5- Influence du pourcentage de matériaux dans la pâte

L'effet de la teneur du matériau dans la pâte sur le signal électrochimique a été étudié pour des valeurs comprises entre 0,5 et 2,5 %. La figure 18 présente la variation des courants de pics en fonction de la quantité de modifiants dans la pâte de carbone.

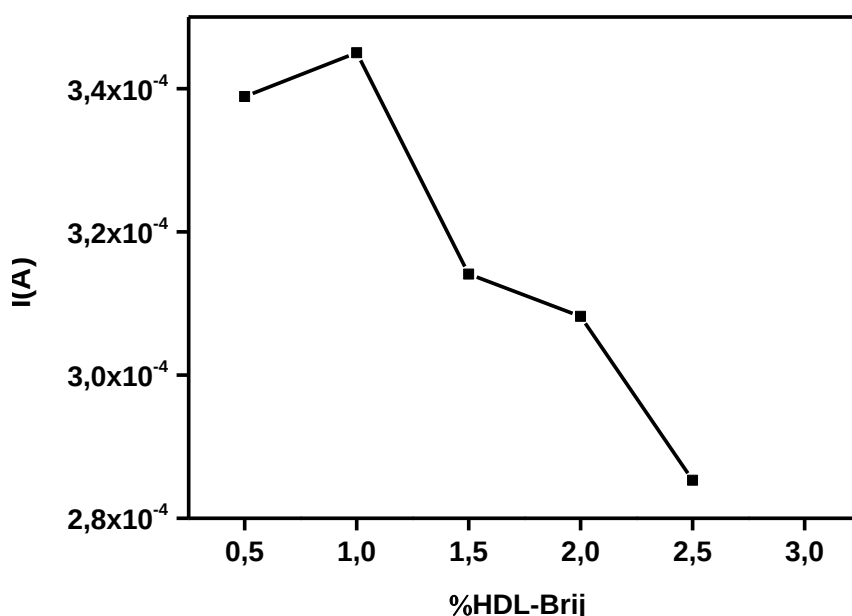


Figure 18 : Influence du pourcentage de matériaux dans la pâte de carbone en présence d'ions Pb^{2+} ($5 \cdot 10^{-5} M$) en milieu $HCl + KCl$ ($0,1 M$), Potentiel de déposition = $-1 V$, Temps de déposition = $90s$.

De l'analyse de cette figure, il ressort que pour des pourcentages de matériau compris entre 0,5 et 1 %, il y a une croissance des courants de pics, ceci pourrait s'expliquer par un accroissement des sites de fixation à la surface de l'électrode. Une meilleure sensibilité est obtenue lorsque le pourcentage de matériaux dans la pâte est de 1 %. Par contre, nous observons une diminution du courant de pic entre 1 et 2,5 %, ceci pourrait être dû au fait qu'au-delà d'une certaine teneur de HDL-Brij dans la composition de la pâte, la conductivité électrique est considérablement réduite (Kameni et al., 2019).

III-3-3-6- Influence du pH du milieu de détection

Le milieu de détection étant une solution acide, l'on ne pourrait terminer cette étude sans évaluer son influence car selon le pH de la solution, les ions Pb^{2+} se trouvent sous différentes formes en solution. La figure 19 ci-dessous représente l'influence du pH sur la réponse électrochimique du Pb^{2+} .

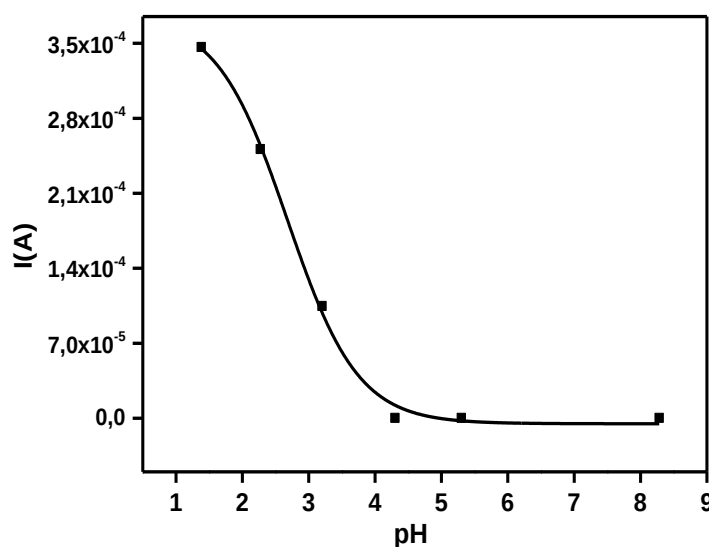


Figure 19 : Influence du pH du milieu de détection sur la réponse électrochimique des ions Pb^{2+} sur EPC-HDL-Brij en présence d'ions Pb^{2+} ($5.10^{-5}M$) en milieu (HCl + KCl) (0,1M) potentiel de déposition = -1 (V), Temps de déposition = 90s, %HDL-brij= 1.

De l'analyse de la figure 19, nous constatons que pour des valeurs de pH comprises entre 8,5 et 4 le signal est pratiquement nul, ceci s'explique par le fait que dans cette zone de pH il y a formation des hydroxydes de métaux en solution et par conséquent diminution de la quantité de plomb disponible. Entre pH 4,5 et 1 nous constatons que l'intensité du courant augmente, ceci pourrait expliquer vraisemblablement par le fait qu'en milieu fortement acide les ions Pb^{2+} existent quantitativement en solution comme l'indique le diagramme de Pourbaix de la figure 2, ce qui est en accord avec les précédents travaux (Ngassa et al., 2014, Tchoffo et al., 2021).

III-3-2-7- Influence de la concentration du plomb

Afin d'utiliser ce capteur pour le dosage des ions Pb^{2+} , il est nécessaire de tracer une droite de calibration pour s'assurer de la linéarité de la réponse de l'électrode. La figure 20 ci-dessous montre l'ensemble des voltammogrammes obtenus en variant la concentration des ions Pb^{2+} entre 5.10^{-6} et $5.10^{-5}M$.

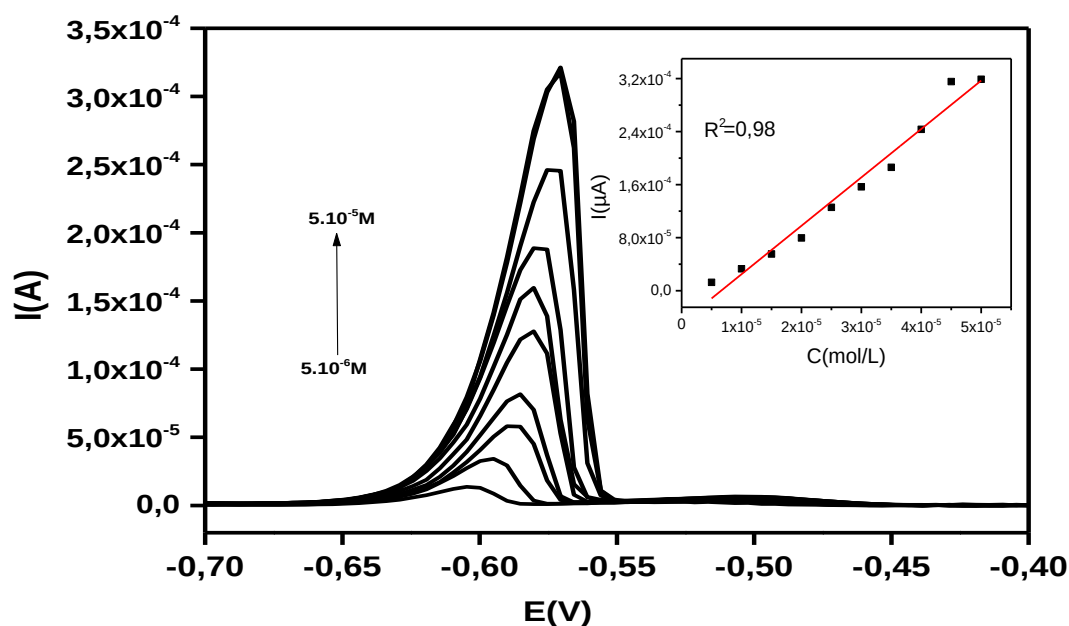


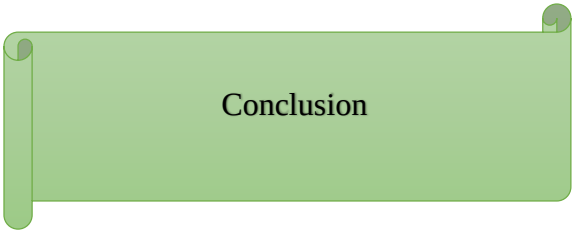
Figure 20 : Influence de la concentration initiale en ions Pb^{2+} entre 5.10^{-6} et $5.10^{-5}M$ sur électrode à pâte de carbone modifié par HDL-Brij35. $V=50mV/s$, potentiel de dépôt = -1 (V), temps d'électrolyse = $90s$, %HDL-Brij= 1 , en milieu acide $pH = 1$, milieu d'accumulation : eau de source, Inset : droite de calibration.

A l'analyse de la figure on constate que le courant de pic croît avec la concentration de l'analyte dans le domaine allant de 5.10^{-6} à $5.10^{-5}M$. Le tracé du courant de pic en fonction de la concentration (figure inset) nous donne une droite de coefficient de régression $R^2=0,98$ proche de l'unité ; traduisant une bonne linéarité. La limite de détection a été calculée suivant le rapport signal/bruit de fond égale à 3 est de $9,56.10^{-7} M$. Les performances du matériau EPC-HDL-Brij35 ont été comparées à celles d'autres électrodes qui ont été appliquées à la détection des ions Pb^{2+} . Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2 : Récapitulatif de quelques limites de détection des électrodes a pate de carbone modifié.

Electrode Modifiés	Méthodes Utilisés	Domaine de Linéarité ($\mu\text{mol/L}$)	Limite de détection (mol/L)	Reference
SPCE-G/PANI/PS	SWASV	0,0483-2,42	$1,59.10^{-8}$	(Ourari et al., 2018)
CPE/Bi	SWASV	0,048-0,48	$2,415.10^{-9}$	(Arduini et al., 2010)
GCE/Sa($S_{a,0,25}$; T)	SWASV	0,01-0,1	$4,2.10^{-10}$	(Ngassa et al ., 2014)
CPE/Bentonite	SWASV	0,1-30	$0,30.10^{-6}$	(Promphet et al., 2015)
EPC HDL-Brij35	SWASV	5-50	$9,56.10^{-7}$	Ce travail

De l'analyse de ces résultats, il en ressort que la limite de détection des ions Pb^{2+} obtenue avec ce capteur est comparable à certains travaux antérieurs **(Ourari et al., 2018)** et dans certain cas meilleur **(Promphet et al., 2015)**. Il est donc possible d'envisager d'utiliser ce capteur pour la détection des ions pb^{2+} en milieu réel.



Conclusion

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était de synthétiser et de caractériser un hydroxyde double lamellaire fonctionnalisé par un polymère neutre, puis de l'appliquer à l'électroanalyse de ions Pb^{2+} . Les caractérisations DRX et IRTF ont mis en évidence un composé de type hydrotalcite à base d'ions Mg^{2+} et Al^{3+} dans les feuillets, et ayant les ions nitrates et les molécules d'eau dans l'espace interfoliaire du matériau MgAlNO_3 . Cependant, ces mêmes caractérisations ont permis de confirmer les fonctions chimiques caractéristiques du brij et de confirmer sa présence dans l'espace interfoliaire grâce à l'augmentation de la distance interfeuille. Les caractérisations électrochimiques ont été faites par voltammétrie cyclique sur une électrode à pâte de carbone modifiée par une quantité de matériau HDL et HDL-Brij. Ces caractérisations montrent que le matériau HDL accumule les ions complexes $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ par attraction électrostatique et confirment ainsi ses propriétés d'échangeur anioniques ce qui n'est pas le cas pour le matériau HDL-Brij ne possédant pas cette capacité d'échanger des anions. Par contre le matériau HDL-Brij accumule mieux les ions complexes $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ confirmant ainsi la capacité du capteur élaboré à l'électroanalyse des cations. C'est dans cette optique que l'électroanalyse des ions Pb^{2+} par voltammetrie impulsionnelle différentielle montre que le capteur à base de HDL-Brij est 3 fois plus sensible que le capteur à base de HDL ceci grâce au polymère qui possède un site nucléophile capable de complexer les ions Pb^{2+} .

L'optimisation des paramètres de détection des ions Pb^{2+} est faite par DPV sur une électrode à pâte de carbone modifiée par le matériau Brij (EPC-HDL-Brij). Le meilleur milieu de détection est une solution de $\text{HCl} + \text{KCl}$, le potentiel de déposition -1V , le temps de déposition 90s, le pH du milieu d'analyse 1,34, % HDL-Brij =1. L'influence de la concentration des ions Pb^{2+} a été faite et l'on a obtenu une droite de calibration qui montre que le courant varie linéairement avec la concentration dans la gamme de concentration explorée. La limite de détection obtenue est de $9,57 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$. Dans la suite de ce travail nous envisageons d'étudier :

- l'influence des ions interférents, qui sont susceptibles de perturber la réponse du capteur élaborer.
- d'appliquer le capteur élaborer dans un milieu réel.
- d'étendre l'application du capteur à d'autres polluants cationiques (Hg^{2+} , Cd^{2+} , paraquat, diquat...).

Références

Références bibliographiques

- Adams R. (1958). Carbon paste electrodes. **Analytical Chemistry**. 30, 1576-1576.
- Adeline T. (2006). Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes : application au effluents de traitement de surfaces. **Thèse de Doctorat**. Ecole Nationale Supérieur des Mines de Saint-Etienne.
- Agence des normes et de la qualité., Environnement-exigences relatives aux rejets des effluents liquides industriels. (2021). **Edition 1, Norme camerounaise NC**. 2867, 43-48.
- Ahmed N., Shibata Y., Taniguchi T., Izumi Y. (2015). Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper -M(III) (M=Aluminium, Gallium) layered double hydroxides. **IFP Energies Nouvelle**. 70 ,841-852.
- Aisawa S., Sasaki S., Takahashi S., Hirahara H., Nakayama H., Narita E. (2006). Intercalation of amino acids and oligopeptides into Zn–Al layered double hydroxide by coprecipitation reaction. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 67, 920-925.
- Amara A., Bisson M., Hulot C., Marescaux M. (2016). Plomb et ses dérivées inorganiques- **Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques**.
- Amdur M., Doull J., and Klassen. (1996). Lead casarett and doull's toxicology. New York, **Mc Grawhill 5th Ed**.
- Arbabi M., Hemati S., Amiri M. (2015). Removal of lead ions from industrial wastewater, A review of removal methods. **International Journal of Epidemiologic Research**. 2,105-109.
- Arduini F., Calvo J., Palleshi G., Moscone D., Amine A. (2010). Bismuth-modified electrodes for lead detection. **Trends in Analytical Chemistry**, 29,1295- 1304.
- Areola O, Williams- Johnson and Jadhaval. (1999). Relation between lead accumulation in blood and soft tissues of rats subchronically exposed to levels of lead. **Toxic substances mechanisms**. 18, 1-13.
- Baig N., Sajid M. (2017). Application of layered double hydroxydes based electrochemical sensors for dertermination of environmental pollutant, A review. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**. 16, 1-15.
- Bansod B., Kumar T., Thakur R., Rana S., Singh L. (2017). A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. **Biosensors and Bioelectronic**. 94, 44- 455.
- Bendaikha M. (2013). Synthèse et caractérisation de nouveaux complexe métaux de transition : les analogues de bleu de prusse. **Mémoire deMaster**. Université Médkhi de Biskra.
- Cai A., Hiller K., Franklin C., Numm C., Wand D. (1994). Nanoscale imaginy of molecular adsorption. **Clay Science**. 266 1551-1555.

- Caravaggio G., Deteller C., Wronski Z. (2001). Synthesis, stability and electrochemical properties of NiAl and NiV Layered double hydroxide. **Journal of matériel chemistry**. 11, 912-921.
- Carlino S. (1997). The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods. **Solid State Ionics**. 98, 73-84.
- Costa F., Leuteritz A., Wagenknecht U., Jehnichen D., Häußler L., Heinrich G. (2008). Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization. **Applied Clay Science**. 38, 153-16.
- Crepaldi E., Valim J. (1998). Layered double hydroxides : structure synthesis , properties and application. **Quimica Nova** 21. 300-311.
- Debile S. (2013). Détection électrochimique du nitrométhane pour un détecteur de traces d'explosif par concentration en milieu liquide. **Thèse de Doctorat**, Université de François Rabellet-tours.
- Dehchar C. (2017). Développement d'électrodes modifiées à base de films mince électroactifs :application à la détection electrocatalytique. **Thèse de Doctorat**. Université Badji Mokhtar-Annaba.
- Del Arco M., Carrazo D., Martin C., Perez G., Rives M. (2006). Characterization of chromate-intercalated layered double hydroxides. **Material Sci Forum**, 514-516, 1541-1545.
- Dong J., Fang Q., He H., Zhang Y., Xu J., Sun Y. (2015). Électrochemical sensor based on EDTA intercalated into layered double hydroxides of magnesium and aluminum for ultra-trace level detection of lead (II). **Microchemical Acta**. 182, 653-659.
- Dong J., Yong H., Ying F., Jun Q., Cheng T. (2014). Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of Pb ion at a montmorillonites/polyaniline nanocomposite modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 714, 206–212.
- Eftekhari A. (2002). Electrochemical and electrocatalytic activity of zinc hexacyanoferrate chemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 537,59-66.
- Emilie M. (2018). Développement de capteurs électrochimiques pour la détection de micropolluants prioritaire. **Thèse de Doctorat**. Université d'Orléans.
- Fahel F. (2016). Intercalation de dicarboxylates et d'acides aminés dans des hydroxydes doubles lamellaires : relation composition-structure. **Thèse de Doctorat**. Université de Lorraine.
- Fengo G., Stradiotto N., Pividori. (2010). Preparation and carактерization of graphite –epoxyde composite modified with zinc hexacyanoferrate and their electrochemical behavior in presence of substitutes anilines. **Electroanalysis**. 24,2979-2984.
- Forano C. (2004). Environmental remediation involving layered double hydroxides in interface. **Sciences and Technologies of Interface**. 43,425-458.

- Garnier R. (2005). Toxicité du plomb et de ses dérivés, **EMC-Toxicology-pathology** 2 67-88.doi : 10.1016/j.emtcp.2004.10.004.
- Gumpu M., Sethuraman S., Krishman M., Rayappan J. (2015). A Review on detection of heavy metal ions in water an electrochemical approach. **Sensors and Actuators B Chemical**. 213, 515-533.
- Guo Z., Seol M, Gao C., Kim M., Ahn J., Choi K., Huang X. (2016). Functionalized porous Si nanowires for selective and simultaneous electrochemical detection of Cd(II) and Pb(II) ions. **Electrochimical Acta**. 211, 998–1005.
- Hammouyaich B. (2017), Etude comparative de l'oxydation catalytique d'un micropolluant organique non biodégradable par deux matériaux HDL. **Thèse de Doctorat**. Université d'Adrar.
- He J., Wei M., Li B., Kang Y., Duan X. (2006) Preparation of Layered Double Hydroxide. **Structure and Bonding**. 119, 89-119.
- Ivan S., Milan S. (2023). Carbon paste electrode surface modified with surfactants :principles of surface interactions at the interface between two immiscible liquid phases. **Electrochemical sensors: Technologies and applications**. 24,9891.
- Ivanova S. (2004). Formation de nanoparticules d'or supportés de la préparation à la réactivité **Thèse de Doctorat**. Université Louis Pasteur.
- Jin H., Euy Y., You H., Man J. (2004), The orientation of anionic β -cyclodextrine in the interlayer space of Zn/Al layered double hydroxide. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, 65, 509-512.
- Kaifer A. (1997). Functionalizes self-assembled monolayers containing performed binding sites. **Isr. Journal Chemistry**. 36, 389-97.
- Kameni A. (2020). Synthèse d'Hydroxyde Double Lamellaires de type nickel/aluminium modifié par des organoanions : Application à la détection électrochimique du méthylparathion et du fenuron. **Thèse de Doctorat**. Université de Yaoundé 1.
- Kameni A., Tcheumi H., Tonle K., Ngameni E. (2019). Sensitive electrochemical detection of methyl paration in the presence of para-nitrophenol on glassy carbon electrode modified by functionalized NiAl-layered double hydroxide. **Comptes Rendus Chimie**, 22, 22-33.
- Kanchana M., Samaresh B. (1999). Amino acid complexes and cyclic voltametric studies. **Polyhedron**. 4, 811-816.
- Kayano M., Ogawa M. (2006). Preparation of large platy particles of Co-Al layered double hydroxides. **Clays Miner**. 54, 382-389.
- Lane R., Hubbard A. (1973). Electrochemistry of chemisorbed molecules I reactants connected to electrodes through olefinic substituent. **Journal of Phys Chem** .77 ,1401-1410.

- Liang F., Zang L., Xu M, Tan X., Hou W., Wang L., Sun Y. (2013). Sorption of metal cations on layered double hydroxides, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 433, 122-131.
- Lijing W., Xiangya X., Evans G., Xue D., Dianqing L. (2010). Synthesis and selective IR absorption properties of iminodiacetic-acid intercalated MgAl-layered double hydroxide. *Journal of solid state chemistry*. 183, 1114 – 1119.
- Lin Y., Li D., Evans D., Duan X. (2005). Modulating effet of Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides on the thermal stability of pvc resin. *Polymer Degradation and stability*. 88, 286-293.
- Lynch J. (2001). Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, **Manuel Pratique de Caractérisation**. 2 eme édition 124-300.
- Mafofa C. (2020). Synthèse et Caractérisation d'un hydroxyde double lamellaire organiquement modifié par un surfactant anionique (BEPH) : application à la détection simultannée des ions Pb²⁺ et Cd²⁺. **Mémoire de Master**. Université de Yaoundé 1.
- Mallakpour S, Dinari M. (2015). Intercaltion of amino acid containing chiral dicarboxylic acid between Mg-Al layered double hydroxide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 119, 1123-1130.
- Mandler J., Turyan I. (1996). Applications of self-assembled monolayers in electroanalytical chemistry. *Electroanalysis*. 8, 207-13
- Manoj K., Ramsingh K., Toshikee Y., Manmohan L. (2017). A comparative study on the effect of imidazolium –based ionic on self –aggregation of cationic, anionic and nonionic surfactants supplied by surface tension, conductivity, fluorescence and FTIR spectroscopy. *Journal of molecular liquids*. 2, 622-632.
- Mathieu S. (2018). Développement de capteurs électrochimiques pour la détection de micropolluants prioritaires. **Thèse de doctorat**. Université d'Orléans.
- Mbougouen C., Angnes L., Mouafo E., Ngameni E., (2015). Electrochemical Determination of Uric Acid, Dopamine and Tryptophan at Zinc Hexacyanoferrate Clay Modified Electrode. *Electroanalysis*. 27, 2387-2398.
- Meng W, Li F, Evans G, Duan X. (2004). Preparation and intercalation chemistry of magnesium-iron (III) layered double hydroxides containing exchangeable interlayer chloride and nitrate ions. *Material Research Bulletin*. 39, 1115-1193.
- Mersellem M. (2014). Synthèse et Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et application au transfert de biomolécules. **Thèse de Doctorat**. Université de Clermont-Ferrand.
- Minfeng H., Zhimin T., Liying W., Linlin Z., Haiyan G., Yu C., Ping G., Jianlin S. (2022). Magnesium hexacyanoferrate nanocatalysts attenuate chemodrug-induced cardiotoxicity through an anti-apoptosis mechanism driven by modulation of ferrous iron. *Nature Communications*. 13,7778-7793.

- Miyata S, (1983). Anionic-exchange properties of hydrotalcite-like compound. **Clays Miner.** 31, 305-311.
- Miyata S. (1980). Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition, **Clays Mineral.** 28, 50-56.
- Mousty C, Korftan O., Prevot V., Forano C. (2008). Alkaline phosphate biosensors based on layered double hydroxides matrices: role of ldh composition. **Sensors and actuators B Chemical.** 133, 442-448.
- Mousty C. (2010). Biosensing applications of clay modified electrodes: **A Review. Analytical and Bioanalytical Chemistry.** 396, 315-325.
- Mousty C., Leroux F. (2012). LDH as electrode materials for electrochemical detection and energy storage: supercapacitors , bio-sensor. **Recent Patents on Nanotechnology.** 3,174-192.
- Murray R. (1984). Chemically modified electrodes. **Electroanalytical chemistry** ,13, 191-368.
- Nakagaki S., Halma M., Bail A., Wypych C. (2005). First into catalytic activity of anion iron porphyrins immobilized on exfoliated layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science.** 281,417-423.
- Newman S, Jones W. (1998). Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. **Solid State Chemistry.** 148, 2640.
- Newman S., Jones W. (1988). Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxide containing organic guests, **New Journal of Chemistry.** 22,105-115.
- Ngassa B. (2015). Matériaux composites inorgano-organiques à base de smectite obtenus par co-intercalation de la thiourée et des ions cetyltriméthylammonium (CTA⁺) Synthèse caractérisation et applications électroanalytiques. **Thèse de Doctorat.** Université de Yaoundé 1.
- Ngassa B., Tonle K., Walcarius A., Ngameni E. (2014). One-step co-intercalation of cetyltrimethylammonium and thiourea in smectite and application of the organoclay to the sensitive electrochemical detection of Pb (II). **Applied Clay Science.** 99,297- 305.
- Nhlapo N., Motumi T., Landman E., Verryn S., Focke W. (2008). Surfactant-assisted fatty acid intercalation of layered double hydroxide. **Journal of Material Science.** 43, 1033-1043.
- Nuzzo R., Allara R. (1983). Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surface. **American Chemical society.** 105, 4481-3.
- Omar B. (2003). Propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. **Thèse doctorat.** Université de Limoges.
- Oularbi L. (2018). Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticules de carbone par impédance électrochimiques et ac-électrogravimétrique :application aux capteurs électrochimique. **Thèse de Doctorat.** Université de hassan II Casablanca.

- Ourari A., Tennah F., Ruiz R., Aggoun R., Morallon D. (2018). Bentonite Modified Carbon Paste Electrode as a Selective Electrochemical Sensor for the Detection of Cadmium and Lead in Aqueous Solution. **Electrochemical science**. 30,57-60.
- Pierre V. (2014). Composition, structure et comportement électrochimique d'hydroxydes doubles lamellaires au cobalt : vers des applications en tant que matériaux d'électrodes autre. **Thèse de Doctorat**. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- Ping W., shan L., Chenxin C. (2004). Electrochemical preparation and characterization of a samarium hexacyanoferrate modified. **Electroanalytical chemistry**. 569, 143-150.
- Prévot V., Farano C., Besse P. (2001). Hybrid derivatives of layered double hydroxides. **Applied Clays Science**.18, 3-15.
- Promphet N., Rattanasat P., Rangkupan R., Chailapakul O, Rodthongkum N. (2015). An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium. **Sensors and Actuators B: Chemical**. 207, 526-534.
- Rao M., Jayalakshmi M., Swarna V., Sridhar B. (2005). Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis. **Mater Res Bull**. 40, 347-359.
- Ravichandran K., Baldwin R. (1983). Phenylenediamine-containing chemically modified carbon paste electrode as catalytic voltammetry sensors. **Anal Chemistry**. 55, 1586-91.
- Rewai R., Siddharth P. (2014). Evidence of water-in-ionic liquid microemulsion formation by nonionic surfactant brij-35. Indian, **American chemical society**.30, 10156 -10160.
- Shaw C., John E. (1995). The decomposition of urea in aqueous media. **American chemical Society**. 77, 4729-4733.
- Smith A., Johnson B. (2018). Modification of layered double hydroxydes with surfactants for electrochemical sensing of heavy. **Journal of electroanalytical chemistry**. 120, 345-356.
- Stulik K., Pacakova V. (1987). Electroanalytical measurements in flowing liquids. **Ellis Hoewood Chichester**. 60,14-15.
- Tao Q., Zhang Y., Zhang X., Yuan P. (2006). Synthesis and characterisation of layered double hydroxide with high aspect ratio. **Solid State Chemistry**. 179, 199-204.
- Tcheumi H. (2011). Synthèse, caractérisation d'une smectique modifiée par intercalation de surfactants géminés ou greffage d'organosilane et application à l'électroanalyse de polluants organiques. **Thèse de Doctorat**. Université de Yaoundé 1.
- Tchoffo R., Ngassa B., Doungmo G., Kamdem A., Tonlé K., Ngameni E. (2021) Surface functionalization of naturel hydroxyapatite by polymerisation of β -cyclodextrine: application as electrode material for the electrochemical detection of Pb^{2+} . **Environmental Science and Pollution Research**. 29, 222-235.

- Tennah F. (2018). Conception d'une nouvelle électrode modifiée à base de composite graphite-maghnite en vue de la détection des métaux lourds à l'état de traces (plomb et cadmium). **Thèse de doctorat**. Université Ferhat Abbas -Setif-1.
- Tichit D., Lutic D., Coq B., Durand R., Teissie Rr. (2003) The aldol condensation of acetaldehyde and heptanal on hydrotalcite-type catalysts. **Journal of Catalysis**. 219, 1, 167-175.
- Tonle K. (2004), Capteurs électrochimiques à base d'argiles smectiques Camerounaise fonctionnalisées par les groupements thiol et amine : élaboration, caractérisation et application au piégeage des métaux lourds à effet polluants. **Thèse de Doctorat**. Université de Yaoundé 1.
- Vaysse C. (2001). Caractérisation structurale d'hydroxyde double lamellaire contenant des anions oxo metallates (Mo,W) ou acrylate intercalés. **Thèse de Doctorat**. Université de Toulouse.
- Wang J., Lu J., Hocesvar S, Farias P. (2000). Bismuth- coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. **Analytical Chemistry**. 72, 3218-3222.
- Wang L., Ferry K. (2017). Layered double hydroxide nanopheets with multiple vacancies obtained by exfoliation as highly efficient oxygen evolution. **Angewandte Chem International**. 56, 1-6.
- Wang L., Hare J. (2012). Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. **Chemical Reviews**. 112, 4124-4155.
- Wielgos T., Fitch A. (1990). A Clay-Modified Electrode for Ion-Exchange Voltammetry. **Electroanalysis**, 2 ,449-454.
- Xin Q., Xinhong H., Chenyan H., Yawen L. (2017). Treatment of heavy metal ions in wastewater using layered double hydroxides: **Journal of Dispersion Science and Technology**, 0193,1532-2351.
- Yin Z., Wu J., Yang Z. (2011). Amperometric sensors based on Ni/Al and Co/Al layered double hydroxides modified electrode and their application for hydrogen peroxide detection. **Biosensors and Bioelectronics**. 26, 1970-1974.
- Yon H., Cai W., Fan W., Zha Q. (2010). Electrochemical détermination of bisphenol at Mg-Al-CO₃, layered double hydroxide modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**. 55, 603-610.
- You Y., Honting Z., Vance F. (2002). Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxide. **Colloids surfaces a physiochemical and Engineering Aspect**. 205, 161-172.
- Yulin K., Yawei X., Shutao Z., Liang C., Zhaoping L., Yude W. (2023). Open-framework aluminum material for high voltage aqueous zinc-ion batteries : effect of Al³⁺ cations on three-phase transition of AlFe(CN)₆. **Inorganic Chemistry Frontiers**. 10, 7274-7284.

Zaghouane B. (2014). Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile Algérienne : application à l'adsorption de polluants organique. **Thèse de Doctorat**. Université d'Alger

Zhan T., Song Y., Li X., Hou W. (2016). Electrochemical sensor for bisphenol A based on ionic liquid functionalized Zn-Al layered double hydroxide modified electrode. **Materials Science and Engineering C**. 64, 354-361.

Zollinger H. (2003). Syntheses, Properties and Application of organic dyes and Pigments. 3rd edition. **Verlag Helvetica Chimica acta**, 15-65.