

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
INORGANIQUE



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCES
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

**MATERIAUX COMPOSITES INORGANO-ORGANIQUES
A BASE DE SMECTITE OBTENUS PAR CO-
INTERCALATION DE LA THIOUREE ET DES IONS
CETYLTRIMETHYLAMMONIUM (CTA+) : SYNTHESE,
CARACTERISATIONS ET APPLICATIONS
ELECTROANALYTIQUES**

Doctorat/Ph.D en Chimie Inorganique

Par :

NGASSA PIEGANG Guy Bertrand
D.E.A en Chimie Inorganique

Sous la direction
Emmanuel NGAMENI
Professeur

Année Académique
2014-2015





AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire de Yaoundé I. Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : biblio.centrale.uyi@gmail.com

WARNING

This document is the fruit of an intense hard work defended and accepted before a jury and made available to the entire University of Yaounde I community. All intellectual property rights are reserved to the author. This implies proper citation and referencing when using this document.

On the other hand, any unlawful act, plagiarism, unauthorized duplication will lead to Penal pursuits.

Contact: biblio.centrale.uyi@gmail.com

Dédicaces

- A mes parents PIENGANG Pierre et PIENGANG Roseline
 - A mes enfants chéris NGASSA PIEGANG Franck Aaron et NGASSA SEIDJOUN Eva Fabiola
 - A ma chère et tendre épouse GHOMSI Olivia Sandra
 - A tous mes frères et sœurs



Remerciements

Le travail présenté dans ce document a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique (LCA) de l'Université de Yaoundé I que dirige le Professeur Emmanuel NGAMENI.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Emmanuel NGAMENI pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire et d'avoir facilité mon intégration au sein de son équipe de recherche. Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour son sens de l'écoute, sa disponibilité, ses précieux conseils et les moyens mis à ma disposition tout au long de ces années de thèse.

Je remercie profondément le Professeur Ignas KENFACK TONLE, Maître de Conférences à l'Université de Dschang, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de le co-diriger. Je le remercie aussi pour avoir suivi de bout en bout cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations, ses remarques fructueuses et les multiples discussions scientifiques que nous avons eues. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

J'adresse mes vifs remerciements au Professeur Charles Péguy NANSEU, Maître de Conférences à l'Université de Yaoundé I, pour tout son soutien, ses encouragements et pour avoir partagé avec moi son expérience scientifique au cours de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur Daniel NJOPWOUO, Vice Doyen à la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I pour sa présence et ses encouragements. Je tiens ici à lui témoigner toute ma reconnaissance pour les conseils qu'il n'a cessés de me donner depuis plusieurs années. Ils m'ont été d'une grande utilité.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Alain WALCARIUS, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) de l'Université de Lorraine (France) pour m'avoir accueilli au sein de son équipe pour un stage. Je le remercie pour sa disponibilité et les multiples discussions scientifiques très fructueuses que nous avons eues.

Je remercie les membres du jury qui malgré leur occupations me font l'honneur en acceptant d'examiner ce travail

Je remercie les Universités de Yaoundé I et de Dschang à travers tous les enseignants des Départements de Chimie Inorganique et Organique pour leur contribution à ma formation académique durant toutes ces années d'étude.

Je remercie toute l'équipe du LCPME de l'Université de Lorraine pour l'ambiance cordiale qui a régné pendant mon séjour. Je remercie en particulier Mathieu ETIENNE et Christelle DESPAS pour leur disponibilité, leur soutien pour les caractérisations (SPX, DEX, UV et Analyses élémentaires) des échantillons de matériaux argileux et pour avoir apporté leurs compétences à l'interprétation des résultats obtenus.

J'exprime mes sincères remerciements au Ministère Français des Affaires Etrangères et Européennes pour l'appui financier accordé au LCA à travers le projet Aires-Sud. Ce soutien financier a permis de m'offrir un stage de quatre mois au LCPME de l'Université de Lorraine où des analyses de structure, de composition chimique et de surface des matériaux utilisés dans ce travail ont été réalisées sur

un équipement non accessible au LCA. J'adresse aussi mes remerciements à l'Académie des Sciences des Pays en Développement (Third World Academic Sciences, TWAS) pour le financement N°07-052-LCD/CHE/AF/AC accordé au professeur Emmanuel NGAMENI qui a permis au LCA de se doter d'un certain nombre d'appareils et consommables chimiques ayant servi dans la réalisation de ce travail.

Je voudrais remercier les Professeurs Achille NASSI, Maître de Conférences à l'Université de Douala et Guy Bertrand NOUMI, Maître de Conférences à l'Université de N'Gaoundéré pour leur présence et leurs encouragements. J'adresse mes sincères remerciements à M. Charles BANENZOUE pour l'ambiance chaleureuse et les encouragements.

Toute ma gratitude et ma reconnaissance au très Honorable Théophile BAORO, Député du Mbéré et Vice-Président à l'Assemblée Nationale du Cameroun pour son soutien, ses conseils et ses encouragements.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux aînés du LCA : les Drs Evangeline NJANJA, Martin Super PENGOU, Serges TCHAMAGO, Aurélien JIEUMBOUE, Gislaine BOUWE, Hervé TCHEUMI, Thierry EBELLE, Eric TCHOMGUI, MM Victor TCHIEDA, Armand YOSSA, Guy TAMNE, Jacques NJIMOU, M^{me} Judith APOHKENG et Huguette SEUYEP pour l'ambiance cordiale qui a régné, leurs soutiens, leurs conseils et pour leurs contributions dans mon initiation à la recherche.

Je voudrais remercier mes camarades de promotion les Drs Linda NYAMEN, Joseline NTIENOUE, Santerre WANKAP, MM Charles NJINE, Jean SIWE. Je voudrais remercier en particulier le Dr Gustave KENNE pour sa contribution à la caractérisation des matériaux utilisés dans ce travail.

Je remercie Floriant DOUMEGNE, Bruno NGUELO, Patrick SEUMO, Serges KUNGO, Jena YANKE, Ariane FOZING, Aude KAMENI, Rodrigue TCHOFFO, Blondel NDOUNKEU et tous les autres camarades du LCA et amis de l'Université de Yaoundé I pour l'ambiance qui a régné pendant un bout de ces années de thèse.

Je voudrais adresser mes remerciements à mes oncles Charles NGUEDJOU, Elie TCHEUKOU et tantes Françoise TEKAP, Odette TOUBOUWE, Mireille TOUMI, Marie PAKOU, Sandrine KOMNANG pour leur contribution à ma formation scolaire et académique. Merci à toute ma famille.

J'exprime toute ma gratitude et mes remerciements à la famille du Pasteur Patrick FONDJA, la famille ECKLY à Nancy et le Dr Jean Aimé MBEY pour le soutien, l'encadrement, les conseils et les encouragements pendant mon séjour à Nancy (France).

Je remercie la famille NANA pour m'avoir accueilli à Yaoundé, pour l'attention portée à l'endroit de ma personne et pour le soutien permanent durant ces années de thèse.

Je voudrais adresser mes remerciements à la famille GHOMSI, mon beau père à Bandjoun et Maman Judith NOUBISSI à Bafoussam pour leur soutien et leurs encouragements.

Je ne saurais oublier de remercier mes amis d'enfance, de mes années au collège et à l'Université de Dschang, Emmanuel FOTSO, Judicaël SAHIM, Alain TCHAKOUTIO, Thierry SOPGUI, Willy TCHAKOUA, Dévaloir TEKAM, Justin NDE et Hervé BIYO'O pour leur soutien et encouragements.

Je voudrais dire merci à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.



Sommaire

DEDICACES.....	i
REMERCIEMENTS.....	ii
SOMMAIRE.....	iv
Liste des abréviations et symboles.....	ix
Liste des schémas.....	xi
Liste des figures.....	xiii
Liste des tableaux.....	xviii
RESUME.....	xix
ABSTRACT.....	xx
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE.....	6
I.1 Introduction	6
I.2 Les argiles naturelles.....	6
I.2.1 Définition.....	6
I.2.2 Origine et processus de formation des minéraux argileux.....	7
I.2.3 Minéralogie, Cristalochimie des argiles et nomenclature.....	8
I.2.4 Propriétés des argiles naturelles et applications à la dépollution.....	18
I.3 Modification des argiles naturelles et applications.....	21
I.3.1 Modification par greffage.....	21
I.3.2 Modification par intercalation	25
I.4 Métaux lourds et pollution de l'environnement.....	32
I-4-1 Pollution de l'environnement par le Plomb.....	33
I-4-2 Pollution de l'environnement par le Cadmium.....	35
I.4.3 Mécanisme d'adsorption des métaux lourds par les argiles naturelles.....	36
I.5 Intérêt de la modification des argiles naturelles pour l'adsorption des métaux lourds et mise en œuvre d'un capteur électrochimique.....	39

I.5.1 Argiles modifiées et adsorption des métaux lourds.....	39
I.5.2 Argiles modifiées et mise en œuvre d'un capteur électrochimique.....	41
I.6 Le Paranitrophénol (PNP) et la pollution de l'environnement.....	42
I.6.1 Propriétés du PNP.....	42
I.6.2 origine de la pollution de l'environnement par le PNP.....	43
I.6.3 Toxicité par le PNP.....	44
I.6.4 Adsorption du PNP sur les argiles naturelles ou modifiées.....	45
I.7 Conclusion partielle	46
 CHAPITRE II : MATERIAUX, REACTIFS ET METHODES.....	48
 II.1 Introduction.....	48
II.2 Matériaux et réactifs.....	48
II.2.1 Matériaux.....	48
II.2.2 Réactifs.....	49
II.3 Synthèse des organoargiles.....	51
II.3.1 Prétraitement de l'argile naturelle.....	51
II.3.2 Procédure expérimentale de synthèse des organoargiles.....	52
II.4 Méthodes physico-chimiques d'analyse des matériaux.....	54
II.4.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	54
II.4.2 Analyse BET des isothermes d'adsorption-désorption d'azote.....	57
II.4.3 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF).....	64
II.4.4 Analyses élémentaires.....	67
II.4.5 Analyse par spectrophotométrie d'absorption Ultra-violet (UV).....	68
II.4.6 Analyse par Spectroscopie de Photoélectrons X (SPX).....	70
II.4.7 Analyse par spectroscopie à Dispersion d'Energie X (DEX).....	71
II.5 Analyses par les techniques électrochimiques.....	72
II.5.1 Dispositif électrochimique d'analyse.....	73

II.5.2 Electrodes modifiées à base d'argile et intérêt.....	74
II.5.3 Voltammétrie Cyclique	77
II.5.4 Voltammétrie à Ondes Carrées.....	81
II.5.5 Droite de calibration et application d'un capteur à l'électroanalyse.....	84
II.5.6 Etude de l'effet des ions interférents sur la réponse électrochimique des ions Pb ²⁺ analysés et principe.....	85
II.5.7 Principe de l'application du capteur CV/Sa(CTA _{0,25} ,T) pour la détection et la détermination de la concentration de Pb(II) en milieu réel.....	85
II.6 Conclusion partielle.....	86
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....	88
III.1 Introduction.....	88
III.2 Caractérisation du matériau naturel et des matériaux synthétisés.....	88
III.2.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	88
III.2.2 Mesure de porosité par la méthode BET des isothermes d'absorption-désorption d'azote.....	91
III.2.3 Identification des fonctions chimiques par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (SIRTF).....	93
III.2.4 Identification et quantification des éléments chimiques à l'extrême surface des matériaux par Spectroscopie de Photoélectrons X (SPX).....	95
III.2.5 Identification et quantification des éléments chimiques à la surface des matériaux par Spectroscopie à Dispersion d'Energie X (DEX).....	101
III.2.6 Identification et quantification des éléments chimiques par analyse élémentaire.....	104
III.2.7 Estimation du taux de thiourée fixé par la spectrophotométrie d'absorption Ultra-Violet (UV).....	105
III.2.8 Caractérisation électrochimique des matériaux.....	107
III.2.9 Conclusion.....	117

III.3 Application des organoargiles pour la détection individuelle ou simultanée des traces de Plomb(II) et de Cadmium(II)	117
III.3.1 Etude électrochimique préliminaire sur le capteur CV/Sa(CTA _x ,T).....	118
III.3.2 Détection électrochimique individuelle de Pb(II) sur le capteur de type CV/Sa(CTA _x ,T).....	120
III.3.3 Application du capteur CV/Sa(CTA _{0,25} ,T) à la détection électrochimique simultanée de Pb(II) et de Cd(II).....	138
III.4 Application de l'organoargile de type Sa(CTA_x) à la mise en œuvre d'un capteur électrochimique du PNP	156
III.4.1 Etude du comportement électrochimique du PNP à la surface d'une électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'organoargile de type Sa(CTA _x).....	156
III.4.2 Détection électrochimique du PNP sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'organoargile de type Sa(CTA _x).....	159
III.4.3 Optimisation des paramètres de détection du PNP.....	161
III.4.4 Etude de l'effet des ions interférents et application analytique du capteur CV/Sa(CTA _x) au dosage du PNP en milieu réel.....	167
III.5 Conclusion partielle	169
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	171
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	174
LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES TIREES DE CE TRAVAIL	193

*Liste des Abréviations et
des Symboles*

- ADN** : Acide Désoxyribonucléique
- AIPEA** : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles
- APTES** : Aminopropyltriéthoxysilane
- ATR** : Attenuated Total Reflection
- BET** : BrunnauerEmmet et Teller
- CEC** : Capacité d'Echange Cationique
- CCN** : Comité Conjoint de Nomenclature
- CIA** : Complexe Inorgano-Argileux
- CIOA** : Complexes Inorgano-Organo-Argileux
- CMS** : Clay Minerals Society
- CNRS** : Centre National pour la Recherche Scientifique
- COA** : Complexe Organoargileux
- CTA⁺** : Ion Cetyltriméthylammonium
- CTAB** : Cetyltriméthylammonium Bromure
- CV** : Carbone Vitreux
- CV/Sa(CTA_x,T)** : Electrode de Carbone Vitreux modifiée par un film d'organoargile de type Sa(CTA_x,T)
- CV/ Sa(Na)** : Electrode de Carbone vitreux modifiée par un film d'argile naturelle Sa(Na)
- CV/Sa(Na,T)** : Electrode de Carbone Vitreux modifiée par un film d'organoargile de type Sa(Na,T)
- DEX** : Dispersion d'Energie X
- DMSO** : Diméthylsulfonamide
- DPV**: Differential Pulse Voltammetry
- DRX** : Diffraction des Rayons X
- ER** : Electrode de Référence
- ECMA** : Electrodes à couches minces d'argiles
- ECS** : Electrode au Calomel Saturé
- EFA** : Electrode à Film d'Argile
- EPC** : Electrode à Pâte de Carbone
- ETM** : Eléments Traces Métalliques

FA : Film d'Argile

GCE : Glassy Carbon Electrode

GPES : General Purpose for Electrochemical System

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

LCA : Laboratoire de Chimie Analytique

LCPME : Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement

MET : Microscopie Electronique à Transmission

METHR : Microscope Electronique à Transmission Haute Résolution

ML : Métaux Lourds

MP : Méthylparathion

MPTES : Mercaptopropyltriéthoxysilane

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PCH : PorousClaysHerterostructures

PNP : Para-Nitrophénol

Sa : Argile naturelle de Sabga

Sa(CTA_x,T) : Argile modifiée par co-intercalation de la thiourée et des ions CTA⁺ à la teneur x fois la CEC

Sa(CTA_x) : Argile modifiée par intercalation uniquement des ions CTA⁺ à la teneur x fois la CEC

Sa(Na) : Argile naturelle sodique

Sa(Na,T) : Argile naturelle modifiée uniquement par intercalation de la thiourée

SIRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier

SPX : Spectroscopie de Photoélectrons X

TEOS : Tétraéthoxyorthosilicate

TP : Tampon Phosphate

UV : Ultra-violet

VID : Voltammétrie Impulsionnelle Différentielle

VOC : Voltammétrie à Ondes Carrées

VC : Voltammogramme Cyclique

Ip_c: Courant de pic cathodique

Liste des Schémas

Schéma 1 : Représentation du plan anionique X ou s.....	9
Schéma 2 : Représentation du plan anionique Y ou m.....	10
Schéma 3 : Représentation du plan anionique Z ou i.....	10
Schéma 4 : Représentation d'un tétraèdre (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique.....	11
Schéma 5 : Représentation d'un octaèdre (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique.....	11
Schéma 6 : Représentation des empilements des tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite).....	14
Schéma 7 : Représentation des empilements des tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux avec des cations compensateurs hydratés / empilements des feuillet unitaires (cas d'une smectite).....	15
Schéma 8 : Modèle structural des argiles fibreuses : cas de la palygorskite.....	17
Schéma 9 : Surface interne et externe des particules argileuses (cas d'une smectite).....	18
Schéma 10 : Fonctionnalisation d'une argile 2/1 naturelle par greffage en surface ; où R : groupement alkyl ; X : fonction organique (-NH ₂ , -SH...)	22
Schéma 11 : Fonctionnalisation d'une argile mésoporeuse hétérostructurée (PCH) par greffage post-synthèse.....	24
Schéma 12 : Mécanisme d'intercalation d'un cation organique dans une argile de type 2/1.....	27
Schéma 13 : Différents types d'organisation des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire d'une argile 2/1 en fonction de la quantité intercalé. Disposition a) monocouche, b) bicouche, c) pseudo-tricouche, d) structure paraffine.....	27
Schéma 14 : Mécanisme d'intercalation d'un polycation hydroxymétallique dans une argile de type 2/1 et formation des piliers.....	29
Schéma 15 : Mécanisme d'adsorption des ions métalliques par complexation en surface des argiles 2/1.....	38
Schéma 16 : Mécanisme d'adsorption des ions métalliques par échange ionique dans l'interfeuillet (échange cationique interne) des argiles 2/1.....	39
Schéma 17 : Structure de l'ion Cetyltriméthylammonium.....	49
Schéma 18 : Structure de la molécule de thiourée et formes mésomères.....	50
Schéma 19 : Mécanisme de la modification de la smectite naturelle par co-intercalation dans l'espace interfoliaire des espèces organiques (ions CTA ⁺ et thiourée).....	53
Schéma 20 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.....	55
Schéma 21 (a) : Transitions électroniques responsables de la production de rayons X.....	57
Schéma 21 (b) : Différents composants d'un diffractomètre des rayons X.....	57

Schéma 22 : Modèle B.E.T. pour l'adsorption multicouche : $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$ sont respectivement recouvertes par 0, 1, 2, ..., i couches de molécules.....	59
Schéma 23 : Différents types d'isothermes d'adsorption physique de vapeurs condensables d'après l'IUPAC.....	60
Schéma 24 : Différents types de boucles d'hystérésis d'après l'IUPAC.....	61
Schéma 25 : Principe de la réflexion totale atténuée sur cristal en diamant.....	66
Schéma 26 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude des analyses électrochimiques.....	74
Schéma 27 : Principe de l'évolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique (VC).....	78
Schéma 28 : Allure du voltampérogramme cyclique d'un système réversible en régime de diffusion pure (Red seul présent en solution).....	78
Schéma 29 : Allures des voltammogrammes cycliques pour des systèmes : rapide (A) quasi rapide (B) et lent (C).....	79
Schéma 30 : a-) Programmation en potentiel d'un signal de voltammétrie à ondes carrées b-) Allure de la courbe de VOC obtenue.....	81
Schéma 31 : Les deux étapes de la voltammétrie à redissolution anodique.....	82
Schéma 32 : Protocole expérimental mis en œuvre pour la détection électrochimique des ions métalliques étudiés sur électrode à film d'argile naturelle ou d'organoargile.....	83



Liste des Figures

Figure 1: Diffractogrammes superposés de l'argile naturelle Sa(Na), de l'organoargile Sa(Na,T) et de tous les autres matériaux de type (a) Sa(CTA _x) et (b) Sa(CTA _x ,T).....	89
Figure 2 : Superposition des diffractogrammes des Rayons X (A) des organoargiles Sa(CTA _{0,25} ,T) et Sa(CTA _{0,25}) ; (B) des organoargiles Sa(CTA _{1,0} ,T) et Sa(CTA _{1,0}).....	90
Figure 3 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K : A) pour l'argile naturelle et l'organoargile Sa(Na,T) ; B) pour l'argile naturelle et l'organoargile Sa(CTA _{0,25} ,T).....	91
Figure 4 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K : pour (a) l'argile naturelle, superposé à ceux des organoargiles (b)Sa(Na,T), (c) Sa(CTA _{0,25} ,T), (d) Sa(CTA _{0,75} ,T) et (e) Sa(CTA _{1,0} ,T).....	92
Figure 5 : Spectres Infrarouge (IR) des matériaux a) Sa(Na) ; b) Sa(Na,T) ; (c) Sa(CTA _{0,25} ,T) ; (d) Sa(CTA _{0,5} ,T) ; (e) Sa(CTA _{0,75} ,T) et (f) Sa(CTA _{1,0} ,T) enregistrés entre 4000 cm ⁻¹ et 400 cm ⁻¹	94
Figure 6 : Spectre SPX d'une particule d'argile naturelle Sa(Na).....	96
Figure 7 : Spectre SPX d'une particule d'organoargile Sa(Na,T).....	97
Figure 8 : Spectre SPX d'une particule d'organoargile Sa(CTA _{0,25}).....	98
Figure 9 : Spectre SPX d'une particule d'organoargile Sa(CTA _{0,25} ,T).....	99
Figure 10 : Spectre DEX d'une particule de Sa(Na) et tableau récapitulatif des teneurs des différents éléments chimiques présents.....	101
Figure 11 : Spectre DEX d'une particule de Sa(Na,T) et tableau récapitulatif des teneurs des différents éléments chimiques présents.....	102
Figure 12: Spectre DEX d'une particule de Sa(CTA _{0,25}) et tableau récapitulatif des teneurs des différents éléments chimiques présents.....	103
Figure 13: Spectre DEX d'une particule de Sa(CTA _{0,25} ,T) et tableau récapitulatif des teneurs des différents éléments chimiques présents.....	104
Figure 14: Spectres d'absorption UV de la thiourée et droite de calibration pour une gamme de concentration allant de 5 µmol/l à 160 µmol/l.....	106
Figure 15: Spectres d'absorption UV de la thiourée pour les filtrats des matériaux (a) Sa(Na), (b) Sa(CTA _{0,25}), (c) Sa(Na,T) et (d) Sa(CTA _{0,25} ,T).....	106
Figure 16: Voltammogramme cyclique enregistré pour une solution contenant les ions [Fe(CN) ₆] ³⁻ 10 ⁻³ M sur CV nue en milieu KCl 10 ⁻¹ M à la vitesse de balayage v = 50 mV/s.....	108
Figure 17: Voltammogrammes multicycliques enregistrés pour une solution contenant les ions [Fe(CN) ₆] ³⁻ 10 ⁻³ M, en milieu KCl 10 ⁻¹ M sur (a) CV/Sa(Na) et (b) CV/Sa(CTA _{1,0}).....	108
Figure 18 : Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une solution contenant les ions [Fe(CN) ₆] ³⁻ 10 ⁻³ M, en milieu KCl 10 ⁻¹ M à la vitesse de balayage v = 50 mV/s sur (a) CV/Sa(CTA _{0,25}) ; (b) CV/Sa(CTA _{0,25} ,T).....	110
Figure 19: Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une solution contenant les ions [Fe(CN) ₆] ³⁻ 10 ⁻³ M, en milieu KCl 10 ⁻¹ M à la vitesse de balayage v = 50 mV/s sur (a) CV/Sa(CTA _{0,25} ,T) à pH 7, 3 et 1; (b) CV/Sa(CTA _{0,25}) à pH 7 et 1.....	111

- Figure 20 :** Voltammogramme cyclique enregistré pour une solution contenant les ions $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ 10^{-3} M sur CV nu en milieu KCl 10^{-1} M à la vitesse de balayage $v = 50$ mV/s..... 112
- Figure 21 :** Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une solution contenant les ions $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ 10^{-3} M sur CV/Sa(Na) en milieu KCl 10^{-1} M 113
- Figure 22 :** Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une solution contenant les ions $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ 10^{-3} M sur CV/Sa(CTA_{0,25}) en milieu KCl 10^{-1} M 114
- Figure 23 :** Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une solution contenant les ions $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ 10^{-3} M sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) en milieu KCl 10^{-1} M..... 114
- Figure 24 :** Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une solution contenant les ions $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ 10^{-3} M sur CV/Sa(CTA_{1,0}) en milieu KCl 10^{-1} M à la vitesse de balayage $v = 50$ mV/s..... 115
- Figure 25 :** Voltammogrammes cycliques stables enregistrés à saturation du film, pour une solution contenant les ions $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ 10^{-3} M sur (a) CV/Sa(CTA_{0,25}) ; (b) CV/Sa(CTA_{0,25},T) en milieu KCl 10^{-1} M pour pH 1 et 7..... 116
- Figure 26 :** VOC de quelques ions métalliques, chacun des ions étant à la concentration de 10^{-6} M enregistrés (a) individuellement (b) simultanément sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) en milieu HCl (10^{-1} M) ; potentiel d'électrolyse : - 0,9 V ; Temps d'électrolyse : 60 s après 5 min d'accumulation en milieu aqueux..... 118
- Figure 27 :** VOC du Pb^{2+} enregistrés en milieu HCl 10^{-1} M, sur (a) électrode de CV modifiée par un film argile naturelle CV/Sa(Na), superposé à ceux obtenus sur (b) CV/Sa(Na,T); (c) CV/Sa(CTA_{0,25}); (d) CV/Sa(CTA_{0,25},T). Autres conditions comme à la figure 26..... 121
- Figure 28:** VOC des ions Pb^{2+} enregistrés en milieu HCl 10^{-1} M sur électrode de CV modifiée par un film d'organoargile [CV/Sa(CTA_{0,25},T)] après 5 min d'accumulation en milieu aqueux pH= 4, traduisant la reproductibilité du signal..... 123
- Figure 29:** A) VOC des ions Pb^{2+} enregistrés en milieu HCl (10^{-1} M) sur électrode de CV modifiée par un film de (a) Sa(CTA_{1,0},T) ; (b) Sa(CTA_{0,75},T); (c) Sa(CTA_{0,5},T) et (d) Sa(CTA_{0,25},T). Autres conditions comme à la figure 26. B) courbe donnant $I_p = f(\%CTA^+)$ 124
- Figures 30 :** Influence de la concentration de la suspension en organoargile sur la réponse électrochimique des ions Pb^{2+} après dépôt dans chaque cas de 20 μ L d'une suspension de Sa(CTA_{0,25},T) à la surface de CV. Autres conditions comme à la figure 26..... 126
- Figure 31 :** Effet de la nature du milieu de détection HCl 10^{-1} M, HNO₃ 10^{-1} M, H₂SO₄ 10^{-1} M et HClO₃ 10^{-1} M sur la réponse électrochimique du Pb(II) (10^{-6} M) enregistré sur CV/Sa(CTA_{0,25},T). Autres conditions comme à la figure 26..... 128
- Figure 32 :** Evolution du courant de pic de Pb(II) (10^{-6} M) en fonction du potentiel d'électrolyse imposé à l'électrode CV/Sa(CTA_{0,25},T) dans un domaine allant de 0 à - 1,4 V avec des pas de - 0,1 V après 4 min d'accumulation à circuit ouvert. Autres conditions comme à la figure 26..... 129
- Figure 33 :** Evolution du courant de pic de Pb(II) (10^{-6} M) en fonction du temps d'électrolyse enregistré sur l'électrode de CV/Sa(CTA_{0,25},T) dans un domaine allant de 0 à 120 s après 2 min d'accumulation à circuit ouvert. Autres conditions comme à la figure 26..... 130

- Figure 34 :** Evolution du courant de pic de Pb(II) (10^{-6} M) en fonction du pH du milieu d'accumulation enregistré sur l'électrode CV/Sa(CTA_{0,25},T) après 4 min d'accumulation pour les pH allant de 7 à 1. Autres conditions comme à la figure 26.....131
- Figure 35 :** (a) Effet du temps d'accumulation, en milieu aqueux, de Pb(II) (10^{-7} M) sur la réponse électrochimique enregistrée sur CV/Sa(CTA_{0,25},T). Autres conditions de détection comme à la figure 29. (b) évolution du courant de pic en fonction du temps d'accumulation.....133
- Figure 36 :** Variation du courant de pic de la réponse électrochimique enregistré sur l'électrode CV/Sa(CTA_{0,25},T) dans les mêmes conditions de détection que celles de la figure 26 en fonction du temps d'accumulation, en milieu aqueux, de Pb(II) (a) 10^{-7} M et (b) 10^{-6} M.....134
- Figures 37 :** (a) VOC enregistrés sur électrode de CV/Sa(CTA_{0,25},T) pour chaque concentration en ion Pb²⁺ de (i) à (vii) : 0, 10, 20, 40, 60, 80 et 100 nM ; après 10 min d'accumulation en milieu aqueux pH 3,5 ; autres conditions comme celles de la figure 26. (b) Droite de calibration.....135
- Figures 38 :** (a) VOC enregistrés dans les conditions optimales sur électrode de CV/Sa(CTA_{0,25},T) pour chaque concentration en ion Pb²⁺ de (a) à (j) : 0, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, et 360 nM ; après 10 min d'accumulation dans une eau de robinet pH 3,5 ; (b) Droite de calibration137
- Figure 39 :** VOC des ions Pb²⁺ et Cd²⁺ enregistrés (a) individuellement (b) simultanément tous à la concentration de 10^{-6} M sur électrode de CV modifiée par un film d'organoargile [CV/Sa(CTA_{0,25},T) en milieu HCl (10^{-1} M) après 5 min d'accumulation en milieu aqueux pH = 3,5.....139
- Figure 40 :** VOC des ions Pb²⁺ et Cd²⁺ enregistrés sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'organoargile [CV/Sa(CTA_{0,25},T)] en milieu HCl 10^{-1} M après 5 min d'accumulation traduisant la stabilité du signal. Autres conditions comme à la figure 39.....140
- Figure 41 :** VOC de détection simultanée de Pb²⁺ et de Cd²⁺ enregistrés en milieu HCl 10^{-1} M, sur CV/Sa(Na) (a) ; CV/ CV/Sa(CTA_{0,25}) (b) après 5 min d'accumulation en milieu aqueux 10^{-6} M. Autres conditions comme à la figure 39.....141
- Figure 42 :** VOC de détection simultanée de Pb(II) (10^{-6} M) et de Cd(II) (10^{-6} M) enregistrés en milieu HCl 10^{-1} M, HNO₃ 10^{-1} M, H₂SO₄ 10^{-1} M et HClO₃ 10^{-1} M sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) après 5 min d'accumulation en milieu aqueux pH 4. Autres conditions comme à la figure 39.....143
- Figure 43 :** Evolution du courant de pic (a) de Cd(II) (10^{-6} M) et (b) de Pb(II) (10^{-6} M) en fonction du potentiel d'électrolyse imposé sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) dans un domaine allant de 0 à -1,4 V avec des pas de -0,1 V après 2 min d'accumulation à circuit ouvert. Autres conditions comme à la figure 39.....144
- Figure 44 :** Evolution du courant de pic (a) de Cd(II) (10^{-6} M) et (b) de Pb(II) (10^{-6} M) en fonction du temps d'électrolyse enregistré sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) dans un domaine allant de 0 à 120 s après 2 min d'accumulation à circuit ouvert. Autres conditions comme à la figure 39.....145
- Figure 45 :** Evolution du courant de pic (a) de Cd(II) (10^{-6} M) et (b) de Pb(II) (10^{-6} M) en fonction du pH du milieu d'accumulation, enregistré sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) après 5 min d'accumulation pour les pH allant de 7 à 1. Autres conditions comme à la figure 39.....146
- Figure 46 :** (a) Effet du temps d'accumulation en milieu aqueux du Pb(II) (10^{-7} M) et Cd(II) (10^{-7} M) sur la réponse électrochimique enregistrée sur CV/Sa(CTA_{0,25},T). Autres conditions comme à la figure 39. (b) Evolution du courant de pic en fonction du temps d'accumulation.....147

- Figure 47 :** (a) Effet du temps d'accumulation en milieu aqueux du Pb(II) (10^{-6} M) et Cd(II) (10^{-6} M) sur la réponse électrochimique enregistrée sur CV/Sa(CTA_{0,25},T). Autres conditions comme à la figure 40. (b) Evolution du courant de pic en fonction du temps d'accumulation.....148
- Figure 48 :** (a) Effet de la concentration sur les VOC de détection simultanée directe des ions Cd²⁺ et Pb²⁺. La concentration du Pb(II) variée entre 1×10^{-8} et 1×10^{-7} M, et celle de Cd(II) entre 1×10^{-7} à 1×10^{-6} M, après 5 min d'accumulation. (b) Droites de calibration.....149
- Figure 49 :** VOC de détection simultanée des ions Cd²⁺ et Pb²⁺ pour plusieurs cas de concentrations de Pb(II) fixée à 2×10^{-7} M; 6×10^{-7} M ou $1,4 \times 10^{-6}$ M, avec la concentration de Cd(II) qui varie entre 1×10^{-7} M et 1×10^{-6} M. Détection dans les conditions optimales après 5 min d'accumulation.....151
- Figure 50 :** VOC de détection simultanée des ions Cd²⁺ et Pb²⁺ pour plusieurs cas de concentrations de Pb(II) fixée soit à 3×10^{-7} M; soit à 6×10^{-7} M soit à 1×10^{-6} M, avec la concentration de Cd(II) variant entre 1×10^{-7} M et 1×10^{-6} M. Détection dans les conditions optimales après 10 min d'accumulation.....152
- Figure 51 :** Droite de calibration de détection des ions Cd²⁺, avec les courants de pic enregistrés sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) pour différentes concentrations de Pb²⁺ fixée à (1) 0 M, (2) 3×10^{-7} M, (3) 6×10^{-7} M, (4) 1×10^{-6} M, (5) $1,4 \times 10^{-6}$ M, (6) 2×10^{-6} M, après 5 min d'accumulation à circuit ouvert152
- Figure 52 :** (a) courbe donnant les pentes des droites de calibration de Cd(II) en fonction de la concentration Pb (II) fixée. (b) Courant de pic en fonction de la concentration fixée de Pb(II) (A) 5 min d'accumulation et (B) 10 min d'accumulation à circuit ouvert en milieu aqueux.....155
- Figure 53 :** Voltammogrammes multicycliques du PNP 4×10^{-4} molL⁻¹ enregistrés en milieu tampon phosphate (TP) ($0,1$ molL⁻¹) pH non ajusté (pH 6,7) sur électrode de CV(a) nue et (b) modifiée par un film d'organo-smectite Sa(CTA_{1,0}), $V_b = 50$ mVs⁻¹.....157
- Figure 54 :** (a) Premier voltammogramme cyclique du PNP (4×10^{-4} mol L⁻¹) enregistré sur CV/Sa(CTA_{1,0}) à la vitesse de balayage (i) à (v): 10; 25; 50; 75 et 100 mVs⁻¹ (b) variation de I_{p_c} du PNP du système irréversible et de I_{p_a} du système réversible en fonction de $V_b^{1/2}$159
- Figure 55 :** VOC du PNP (5×10^{-5} mol L⁻¹) enregistrés en milieu TP à pH 6 sur électrode de (a) CV nue ; (b) CV/Sa(Na ;) (c) CV/ Sa(CTA_{1,0}) après 5 min d'accumulation. 4g/L étant la quantité d'organo-smectite dans la suspension.....160
- Figure 56 :** Variation du courant de pic du PNP (50 μM) enregistré en milieu TP non ajusté (pH = 6,7) après 5 min d'accumulation sur CV modifiée par un film d'organoargile avec le taux de CTA⁺ intercalé égale à 0 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 et 1,0. Autres conditions comme à la figure 55.....162
- Figure 57 :** Variation du courant de pic du PNP (50 μM) enregistré en milieu TP non ajusté (pH = 6,7) après 5 min d'accumulation sur électrode de CV/Sa(CTA_x) obtenue à partir d'une suspension de concentrations 0 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 et 10 g/L. Autres conditions comme à la figure 55.....163
- Figure 58 :** (A) VOC du PNP (100 μM) enregistrés sur CV/Sa(CTA_{1,0}) en milieu TP ajusté au pH 1 (a); 2 (b); 3 (c); 4 (d); 5 (e); 6 (f); 7 (g); 8 (h); 9 (i); 10 (j). (B) Variation du courant de pic du PNP (100 μM) avec le pH du milieu d'analyse. Autres conditions comme à la figure 55.....164
- Figure 59 :** Variation du potentiel de pic du VOC du PNP en fonction du pH du milieu d'analyse.....165

Figure 60 : (a) Effet du temps d'accumulation sur la réponse électrochimique du PNP $5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ enregistré en milieu TP non ajusté (pH 6,7) sur CV/Sa(CTA_{1,0}). Autres conditions à la figure 56. (b) Evolution de l'intensité du courant de pic en fonction du temps d'accumulation.....166

Figure 61 : (a) Effet de la concentration sur le signal électrochimique du PNP enregistré dans les conditions optimales sur CV/Sa(CTA_{1,0}). De (i) à (viii), les concentrations du PNP sont respectivement 0,2; 0,4; 1,2; 2,0; 2,8; 3,6; 4,4; et 5,2 μM . (b) Droite de calibration.....167

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Ordre de grandeur des valeurs des surfaces spécifiques et de la CEC pour cinq types d'argile.....	19
Tableau 2 : Composition minéralogique de l'argile naturelle de Sabga (Sa).....	48
Tableau 3 : Composition chimique de l'argile naturelle Sa.....	49
Tableau 4 : Récapitulatif des réactifs utilisés au cours de ce travail.....	50
Tableau 5 : Valeurs récapitulatives de la raie d_{001} des différents matériaux de type $Sa(CTA_xT)$ et de type $Sa(CTA_x)$	90
Tableau 6 : Surface spécifique, volume total des pores, et volume d'azote adsorbé pour l'argile naturelle $Sa(Na)$ et pour tous les matériaux de type $Sa(CTA_xT)$	93
Tableau 7 : Récapitulatif des différents éléments chimiques identifiés dans les échantillons d'argile naturelle et modifiées ainsi que leur teneur par la technique d'analyse XPS.....	99
Tableau 8 : Composition chimique CNHS de l'argile naturelle et des argiles modifiées.....	104
Tableau 9 : Quantité de molécule de thiourée (en milli mole par gramme de matériau) pour l'argile naturelle et chacun des argiles modifiées.....	107
Tableau 10: Pourcentage de variation du courant de pic anodique de $Pb(II)$ 2×10^{-7} M, enregistré en absence (100 %) et en présence d'autres espèces ioniques dont la concentration est une fonction de celle de $Pb(II)$	136
Tableau 11: Récapitulatif de quelques données et paramètres relatifs à la droite de calibration dans différent domaine de concentrations de $Cd(II)$ et limite de détection pour 5 min d'accumulation.....	153
Tableau 12: Récapitulatif de quelques données et paramètres relatifs à la droite de calibration dans différent domaine de concentrations de $Cd(II)$ et limite de détection pour 10 min d'accumulation.....	153
Table 13: Taux de variation du courant de pic cathodique du PNP 50×10^{-6} M, enregistré sur CV/ $Sa(CTA_x)$ en absence d'ions interférents (100%) et en présence d'ions interférents introduits à une concentration C_i fonction de celle du PNP.....	168



Résumé

Dans le cadre de ce travail, une argile smectitique récoltée dans la localité de Sabga (Nord-Ouest du Cameroun), prétraitée et dénommée Sa(Na) a été modifiée par co-intercalation en une seule étape des ions cetyltriméthylammonium (CTA^+) et la thiourée dans l'objectif d'améliorer son aptitude à adsorber les ions des métaux lourds. L'organoargile obtenu a été symbolisé par $\text{Sa}(\text{CTA}_x, \text{T})$ où x , désigne en terme de nombre de mole, la quantité de matière de CTA^+ utilisée au cours de la synthèse et T la quantité de matière de thiourée. Si T a été maintenue constante à 7,5 CEC au cours de la synthèse, x par contre qui est une fraction de la capacité d'échange cationique (CEC) de Sa(Na) a été variée entre les valeurs 0 ; 0,25, 0,5 ; 0,75 et 1 CEC. Les organoargiles obtenus ont été, dans un premier temps, caractérisés par plusieurs techniques (DRX, BET, SPX, DEX, Analyse UV, Analyse élémentaire et Analyses électrochimiques) puis dans un second temps, utilisés pour modifier la surface d'une électrode de carbone vitreux (CV). L'électrode modifiée a été exploitée pour la détection des traces de Pb(II) et Cd(II) pour le film d'organoargile de type $\text{Sa}(\text{CTA}_x, \text{T})$ et d'un micropolluant organique, le Paranitrophénol (PNP) pour le film d'organoargile, $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$ obtenu par intercalation uniquement des ions CTA^+ .

De ces différentes caractérisations, il ressort que la modification s'est faite avec succès, l'intercalation des composés organiques entraîne une expansion de la distance interfoliaire de l'argile Sa(Na), une diminution de la surface spécifique et du volume des micropores qui s'accroît avec la quantité de CTA^+ intercalée. La caractérisation par voltammétrie cyclique consistant en l'étude du comportement électrochimique des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ sur électrode à film d'organoargile, indique que la charge de la surface des argiles modifiées de type $\text{Sa}(\text{CTA}_x, \text{T})$ dépend du pH du milieu d'analyse. Les argiles modifiées de type $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$ ont une charge globale de surface positive permanente qui augmente avec la quantité de CTA^+ intercalée. L'électrode CV/ $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25}, \text{T})$ est apparue comme la plus sensible pour la détection individuelle des ions Pb^{2+} avec un courant de pic environ 8 fois plus intense que celui enregistré sur CV/Sa(Na). Après optimisation de quelques paramètres liés à l'étape de détection et d'accumulation, une droite de calibration a été tracée entre 1×10^{-8} et 1×10^{-7} M pour le Pb^{2+} puis entre 1×10^{-7} et 1×10^{-6} M pour le Cd^{2+} . Sur la base du rapport signal sur bruit de fond de 3 (SN/3), la limite de détection a été estimée pour le Pb(II) à 0,029 et 0,42 nM respectivement en détection individuelle et simultanée puis à 1,27 nM pour le Cd(II) en détection simultanée. Considérant la forte affinité du capteur $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25}, \text{T})$ avec les ions Pb^{2+} , une nouvelle méthode de détermination beaucoup plus fiable de la concentration des ions Cd^{2+} dans un milieu contenant aussi Pb^{2+} , et qui tient compte des interférences entre les courants de pic a été mise sur pied. L'électrode de CV modifiée par un film d'organoargile de type $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$ a servi quant à elle à la détection des traces de PNP. L'électrode CV/ $\text{Sa}(\text{CTA}_{1,0})$ s'est révélée la plus sensible à la détection du PNP. Dans les conditions optimales d'accumulation et de détection, une droite de calibration du PNP a été tracée dans un domaine de concentration allant de 0,4 à 5 $\mu\text{mol/L}$, ce qui a permis d'obtenir une limite de détection égale à $3,75 \times 10^{-8}$ M.

Mots clés : Thiourée, CTA^+ , Co-intercalation, Organoargile, plomb, cadmium, PNP, électroanalyse

Abstract

A Cameroonian smectite clay collected from the Sabga locality (North West of Cameroon) was first treated [Sa(Na)] and then modified by co-intercalation of cetyltrimethylammonium ions (CTA^+) and thiourea in one step synthesis approach, aiming at improving its capacity to adsorb heavy metals ions. The organoclay obtained after modification was denoted by $\text{Sa}(\text{CTA}_x, \text{T})$ where x , the fraction of the cation exchange capacity (CEC) of $\text{Sa}(\text{Na})$, which corresponding to the number of moles of CTA^+ used during the synthesis and T , the number of mole of thiourea. The amount of thiourea T was held constant at 7.5 CEC during synthesis, while the quantity of CTA^+ ions x was varied (0; 0.25, 0.5; 0.75 and 1 CEC). The obtained organoclays were firstly characterized using several techniques such as XRD, BET, XPS, EDX and UV analyses, elemental analysis and electrochemical analysis and then, to modify the surface of a glassy carbon electrode (GCE). The modified electrode was exploited for the detection either $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ ions in trace amount when organoclay film $\text{Sa}(\text{CTA}_x, \text{T})$ was used or electrochemical detection an organic micropollutant, paranitrophenol (PNP) when organoclay film $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$, obtained by intercalation of CTA^+ ion alone was used.

The results showed that the modification was successfully made. The intercalation of organic compounds lead to an expansion of the basal spacing of the $\text{Sa}(\text{Na})$ clay, a decrease of its specific surface area and volume of micropore which an increase of the amount of CTA^+ ions inserted in interfoliar space. The characterization by cyclic voltammetry, carried to study the electrochemical behavior of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ and $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ions complexes on organoclay electrode indicated that, the surface charge of modified clays of type $\text{Sa}(\text{CTA}_x, \text{T})$ depends on the pH of assay medium. Modified clays of type $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$ showed permanent overall positive surface charge which increases with the amount of CTA^+ inserted. The GCE/ $\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25}, \text{T})$ electrode is likely most sensitive for detection of Pb^{2+} ions alone with current peak 8 times more intense than the one recorded on GCE/ $\text{Sa}(\text{Na})$. After optimization of some parameters related to the detection and accumulation steps, a calibration line was plotted between 1×10^{-8} and 1×10^{-7} M for Pb^{2+} and between 1×10^{-7} and 1×10^{-6} M for the Cd^{2+} . Based on the background noise signal (SN/3) ratio the estimated limit of detection for $\text{Pb}(\text{II})$ was 0.029 and 0.42 nM individual and simultaneous detection respectively and 1.27 nM for $\text{Cd}(\text{II})$ is simultaneous detection. Considering the strong affinity of $\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25}, \text{T})$ sensor with Pb^{2+} ions, a new and more reliable method in determining the concentration of Cd^{2+} ions in a medium also containing Pb^{2+} and which takes into account the interference amongst currents peaks was established. The GCE modified by organoclay film of type $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$ was used for detection of traces of PNP and GCE/ $\text{Sa}(\text{CTA}_{1.0})$ electrode proved to be the most sensitive to the detection of PNP. After optimization of several electroanalytical parameters related to accumulation and detection steps, a PNP calibration line was plotted in concentration range from 0.4 to 5 $\mu\text{mol/L}$, allowing the obtention of the detection limit equal to 3.75×10^{-8} M.

Keywords: Thiourea, CTA^+ , Co-intercalation, Organoclay, Cadmium, Plomb, PNP, Electroanalysis.

Introduction Générale

La présence des espèces micropolluantes dans les sols, les milieux aquatiques et les eaux souterraines, à une concentration dépassant un certain seuil, représente un réel problème de pollution de l'environnement [1, 2]. On distingue plusieurs groupes de micropolluants dont : minéraux constitués essentiellement d'éléments traces métalliques (plomb, mercure, cadmium, arsenic...) et organiques qui comprennent entre autres les pesticides, les composés aromatiques nitrés, chlorés et phénoliques, les détergents et les hydrocarbures aromatiques. La forte activité de l'agriculture mécanisée [3, 4, 5], la prolifération sans cesse croissante des champs d'exploitation minière à travers le monde, le rejet accidentel ou volontaire de déchets non traités en provenance des industries chimiques de synthèse des peintures sont à l'origine de la présence des métaux lourds (ML) dans l'environnement. L'utilisation massive des matériaux métalliques et autres composites du domaine de l'électronique, de la fabrication des piles, des batteries, des accumulateurs et de l'automobile contribuent aussi à un rejet considérable de métaux lourds (ML) dans l'environnement [6,7-9]. La présence des micropolluants organiques quant à elle est essentiellement liée aux rejets des eaux usées non traitées provenant des industries pharmaceutiques, pétrochimiques, textiles, agroalimentaires, de caoutchouc et de colorants [10-13]. L'utilisation massive des pesticides et autres intrants dans l'agriculture mécanisée est aussi source de pollution de l'environnement par les micropolluants organiques [10, 14-18]. Le paranitrophénol (PNP) appartient à cette dernière catégorie. Il fait partie de la famille des composés aromatiques nitrés, et en particulier du groupe des nitrophénols [10, 13, 15, 19]. La toxicité des métaux lourds est directement liée à leur grande réactivité avec la matière vivante et surtout à leur très faible biodégradabilité [9, 20-24]. Présents en particulier dans le milieu aquatique, les métaux lourds et les nitrophénols causent de nombreux torts à la faune et à la flore aquatique, ce qui a pour conséquence le déséquilibre du biotope de cet écosystème. Aussi, leur présence (ML et dérivés aromatiques phénoliques) dans les eaux de consommation à des teneurs supérieures aux normes fixées par des organismes en charge de leur régulation, tels que l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), apparait-elle aujourd'hui comme un véritable problème de santé publique [5, 25-27]. Les métaux lourds sont toxiques pour l'homme même à l'état de trace. En effet, ingérés même à de très petites doses à travers la consommation des eaux souillées ou poissons contaminés, ils ont la particularité de s'accumuler progressivement dans les organismes vivants et devenir alors la cause de plusieurs maladies [24, 28-31]. C'est le cas par exemple du plomb et du cadmium qui, une fois présents dans les systèmes biologiques, interfèrent sérieusement dans les mécanismes de biosynthèse entraînant alors leur bioaccumulation progressive. Ayant atteint un certain seuil de concentration à la suite du processus de bioaccumulation, ils provoquent des dysfonctionnements aigus du métabolisme

des organismes vivants concernés, et sont alors par exemple chez l'homme à l'origine de certains cancers, de l'anémie, de l'hypertension artérielle, des troubles neurologiques et mentaux, de certains cas de malformations congénitales et de mutations génétiques [31-38]. Le seuil maximal de concentration toléré dans une eau de consommation fixée par l'OMS est de 0,01 mg/L, soit $4,82 \times 10^{-8}$ mol/L pour le plomb et de 0,003 mg/L, soit $2,66 \times 10^{-8}$ mol/L pour le cadmium [39, 40]. Le PNP est très toxique pour les organismes vivants en général, et pour l'homme en particulier. Cette toxicité est liée à sa faible biodégradabilité, à sa grande volatilité et surtout à sa bonne réactivité avec la matière vivante. L'agence américaine en charge de la protection de l'environnement place le PNP dans la classe des micropolluants organiques prioritaires à cause de ses multiples conséquences sur la santé des êtres vivants et sur l'environnement [10, 15, 16, 41-43]. Tout comme les ML, le PNP est ingéré par l'homme, soit par inhalation dans un environnement contaminé, soit par consommation dans les eaux souillées. Une fois présent dans le sang, et au-delà du seuil de concentration maximale toléré, le PNP expose l'homme à des risques de méthémoglobinémie. La norme européenne fixe à 0,1 µg/L la concentration maximale tolérée de PNP dans une eau de consommation [44, 45]. L'OMS recommande pour le phénol et ses dérivés une concentration maximale de 1 µg/L dans une eau potable bonne à la consommation [18, 46].

Détecter, contrôler et maîtriser le devenir des métaux lourds et des micropolluants organiques tels que les nitrophénols dans les milieux souillés représente alors pour les chimistes analystes un enjeu considérable pour la préservation d'un environnement sain. Les méthodes conventionnelles telles que la spectrométrie par adsorption atomique, la spectrométrie par fluorescence atomique et la spectroscopie de masse couplée au plasma sont utilisées depuis plusieurs années à cet effet. Dans le cas particulier de l'analyse du PNP, les méthodes telles la spectrophotométrie [47], la chromatographie en phase gazeuse, la chromatographie liquide haute performance [48-52], l'électrophorèse capillaire haute performance [53], la chromatographie couplée à la spectroscopie de masse et la spectrophotométrie [54-56] sont très utilisées. Malgré leur sélectivité et leur relative bonne sensibilité, ces méthodes présentent encore des inconvénients liés non seulement au coût très onéreux de l'équipement, de la maintenance, de l'appareillage utilisé mais aussi à leur mise en œuvre qui reste assez complexe et difficile [9, 57, 58], ce qui entraîne des temps d'analyse assez longs. Les méthodes électrochimiques exploitées en analyse environnementale depuis quelques décennies présentent quant à elles l'avantage d'être plus accessibles, plus sensibles, de ne nécessiter qu'un équipement et une maintenance peu onéreux, un protocole simple et facile de mise en œuvre, ce qui permet alors d'avoir des temps d'analyse beaucoup plus courts. Cependant, le type

d'électrode de travail d'une part et la qualité du matériau utilisé pour son élaboration d'autre part, influencent fortement la sensibilité et la sélectivité de cette méthode. Les électrodes classiques (Hg, Or, CV, Pt...) présentent intrinsèquement des limites. L'électrode à film de mercure par exemple utilisée pour la détection électrochimique des métaux lourds est mécaniquement peu stable. Cette électrode constitue également, du fait de sa forte toxicité, une autre source potentielle de pollution [9, 57-62]. La possibilité de la formation des oxydes à la surface des électrodes d'or et de platine, au cours de la détection électrochimique des métaux lourds, rend leur utilisation pour l'électroanalyse difficile [63, 64]. Il en est de même, de la passivation de la surface des électrodes classiques de carbone vitreux (CV) [41, 65], d'or et de platine [64, 66, 67, 68] par polymérisation des radicaux au cours de la détection anodique directe de certains micropolluants organiques. Le souci d'apporter une solution à ces différentes insuffisances des électrodes classiques, justifie l'émergence depuis cette dernière décennie d'une multitude d'électrodes chimiquement modifiées appliquées jusqu'ici surtout pour la détection et l'électroanalyse des métaux lourds [57-60, 63, 69-72] et quelquefois des micropolluants organiques [11, 13, 15, 16, 19, 73, 74].

En raison de leur structure microcristalline, de la nature de leurs groupements fonctionnels de surface, de leur bonne capacité d'échange ionique (cationique), de leur relative disponibilité dans plusieurs pays dans le monde à l'instar du Cameroun, et de leur coût peu onéreux, les argiles naturelles ont servi à modifier des électrodes classiques. Cette modification peut se faire soit par dépôt en film sur électrode solide, soit par inclusion dans une matrice de carbone pour améliorer leur sensibilité vis-à-vis de la détection des métaux lourds [20, 39, 70, 75]. Pour le premier cas, le principe consiste à déposer à la surface d'une électrode conventionnelle un film plus ou moins mince d'un matériau argileux. Cette approche a été réalisée pour la première fois par Bard et Gosh en 1983 [76]. Dans le second cas de figure, la modification consiste à incorporer le matériau argileux dans la fabrication de la pâte devant servir à élaborer une électrode dite à pâte de carbone (EPC). Ce type d'électrode a été expérimenté pour la première fois par Adams et coll. en 1958 [77] pour étudier les composés non solubles en milieu aqueux. Dans le but, d'améliorer leur performance, sélectivité et sensibilité, des traitements chimiques ont été, au fil des années, apportés aux argiles naturelles avant leur utilisation pour l'élaboration de nouvelles électrodes [20, 63, 78, 79]. Ces traitements chimiques sont multiples et divers en fonction des applications recherchées. Les organoargiles obtenus par greffage des fonctions organiques à réactivité spécifique, via les groupements hydroxyles de surface des argiles naturelles, sont les argiles chimiquement modifiées les plus sollicitées jusqu'ici, non seulement pour l'adsorption

en mode batch des métaux lourds mais aussi pour la modification des électrodes classiques [20, 72, 75, 78-83] appliquées pour leur détection à l'état de traces. Plusieurs travaux dans la littérature démontrent qu'il existe une grande affinité entre les hétéroatomes soufre (S) et azote (N) avec certains métaux lourds à l'instar de Hg(II), de Pb(II), de Cd(II) et de Cu(II). C'est ce qui explique le choix porté aux fonctions organiques aminées (-NH₂) et thiolées (-SH) pour ce type de modification chimique des matrices silicatées en général et des matrices d'argiles naturelles en particulier [20, 24, 29, 72, 75, 78, 80-84].

Il existe dans la littérature une autre catégorie d'organoargile, de la classe des complexes organoargileux (COA) dont le protocole de synthèse est beaucoup plus simple que celui des matériaux obtenus par greffage. Pour la plupart, la synthèse des COA consiste à intercaler dans l'espace interfoliaire du minéral argileux, des espèces organiques ou inorganiques chargées positivement par un mécanisme d'échange cationique ou d'espèces organiques neutres suivant un processus d'insertion par diffusion simple [85-93]. A cause de leurs propriétés hydrophobes, cette catégorie d'organoargile, jusqu'ici, est très prisée et ce depuis plusieurs années pour l'absorption en mode batch des polluants et micropolluants organiques à l'instar des nitrophénols [18, 85-94]. Par contre, leur utilisation comme matériaux d'électrodes dans le champ de la détection et de l'électroanalyse de ces micropolluants organiques et des métaux lourds en particulier, reste un domaine très peu ou presque non exploré [18, 41, 63, 94]. Malgré les avancées faites jusqu'ici en matière de synthèse de nouvelles électrodes performantes avec les argiles modifiées, surtout celles obtenues par greffage des fonctions organiques, il demeure encore de réelles limites, notamment celles liées à la stabilité des matériaux d'électrodes et à la résistance mécanique des films d'organoargile, ce qui a pour conséquent une mauvaise reproductibilité des signaux obtenus. Aussi, le souci d'atteindre des seuils de détection toujours plus bas et ce, avec les électrodes faciles de mise en œuvre et peu onéreuses reste-t-il un grand défi pour les chimistes analystes soucieux de la protection de l'environnement.

Ainsi, dans le cadre de ce travail, nous nous proposons de synthétiser un nouveau matériau composite inorgano-organique de la famille des COA par co-intercalation en une seule étape de la thiourée (molécule organique neutre à pH = 7) et d'un tensioactif, l'ion cetyltriméthylammonium (CTA⁺) dans une smectite naturelle d'origine camerounaise. En effet, considérant la petite taille des molécules de thiourée, nous envisageons que l'intercalation des ions CTA⁺ par échange cationique va entraîner l'expansion de l'espace interfoliaire et faciliter alors l'intercalation des molécules de thiourée par insertion dans cet

espace. Après la synthèse, le matériau obtenu sera, dans un premier temps, caractérisé par les techniques courantes d'analyse des matériaux. Dans un second temps, en tenant compte de la structure et de la composition chimique des molécules de thiourée intercalées qui comportent les hétéroatomes soufre (S) et azote (N), bien connus pour leurs bonnes propriétés complexantes des métaux lourds, le matériau synthétisé servira à élaborer une électrode à film simple, mécaniquement stable, performante et hautement sensible à la fixation, à la détection et à l'électroanalyse individuelle puis simultanée des traces de Pb(II) et de Cd(II) dans un milieu aqueux contaminé. Sachant (i) que les organoargiles obtenus uniquement par intercalation du cetyltriméthylammonium ont un caractère hydrophobe beaucoup plus fort que celui de l'argile naturelle, (ii) qu'ils ont, en fonction du taux de surfactants intercalés, une charge globale positive induite en bordure des feuillets, ils serviront, par dépôt à la surface d'une électrode de CV, à élaborer un capteur électrochimique sensible du PNP.

Le premier chapitre de cette thèse porte sur une revue de la littérature sur les minéraux argileux et les différentes méthodes de leur modification avec des applications environnementales y afférentes. Les généralités sur les métaux (cas du plomb et du cadmium) et le PNP, de même que leur mécanisme de pollution de l'environnement sont également évoqués dans ce chapitre.

Les matériaux et les différents réactifs utilisés dans ce travail sont tous consignés dans le second chapitre. Consacré également à la partie expérimentale, ce chapitre présente la méthode de synthèse des organoargiles et les différentes méthodes physicochimiques utilisées pour leurs caractérisations.

Le troisième et dernier chapitre de cette thèse regroupe l'essentiel des résultats obtenus. Il comprend trois grandes parties : la première partie est consacrée aux résultats de la synthèse et de la caractérisation des organoargiles ; la deuxième partie présente les différents résultats obtenus de l'application du nouveau capteur électrochimique mise en œuvre à la détection (i) individuelle performante des traces de plomb(II) et (ii) simultanée avec les traces de cadmium(II) dans un milieu aqueux artificiel contaminé ; la troisième et dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse des résultats obtenus de l'application des organoargiles de type $Sa(CTA_x)$ à la détection et l'électroanalyse du PNP.

Chapitre I
Revue de la Littérature

I.1 Introduction

Les argiles sont des matériaux naturels utilisés depuis la plus haute antiquité, surtout pour leur plasticité et leur abondance comme matière première. Les argiles représentent près de 50% des roches sédimentaires du globe terrestre [95]. Dans la littérature, il existe très souvent une réelle confusion entre argile et minéral argileux, certains utilisent le mot argile pour parler des minéraux argileux. Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions pour définir les argiles. Par exemple, Eslinger et Peaver (1988) [96] définissent les argiles comme un minéral constitué en majorité de fraction fine inférieure à 2 micromètres des roches (basalte et granite) et des sols dont ils sont les produits de la dégradation chimique et physique. En fonction de l'épaisseur et de la structure du feuillet élémentaire, on distingue plusieurs types d'argiles. En raison de leur structure microcristalline, de leur composition chimique, de la nature de leur groupements fonctionnels de surface, de leur bonne réactivité, et de leur disponibilité, les argiles sont très prisées pour l'adsorption des polluants dans l'environnement à l'instar des métaux lourds (mercure, plomb, cadmium, cuivre, argent...) [20, 97-100]. Fort de cette dernière application, les argiles sont également depuis quelques années, utilisées avec succès pour modifier les électrodes classiques et améliorer leur sensibilité à la détection et à l'électroanalyse des espèces chimiques à caractère polluant [20, 59, 70, 75]. Toutefois, à l'état naturel, ces argiles présentent une faible capacité d'adsorption et une mauvaise sélectivité vis-à-vis des espèces piégées. Ce qui justifie l'intérêt accordé cette dernière décennie par les chimistes soucieux de la protection de l'environnement à la modification des argiles naturelles en vue d'une meilleure accumulation des espèces polluantes [20, 63, 69, 79, 85-94].

Ce chapitre présente dans un premier temps les généralités sur les argiles (définition, cristallographie, structure, classification et propriétés) puis dans un second temps, les différentes méthodes chimiques de leurs modifications avec les applications y afférentes. Enfin, dans un troisième temps, quelques informations sur les métaux lourds (cas du plomb(II) et du cadmium(II)), liées à leur origine, leur disponibilité, leurs formes dans la nature, leur caractère polluant et leurs interactions avec les minéraux argileux seront explorées.

I.2 Les argiles naturelles

I.2.1 Définition

Le mot argile vient du grec « argilos » dérivé du terme « argros » qui veut dire blanc ou du latin argila qui veut dire blanc; ce qui laisse donc penser que ce soit la couleur du matériau qui ait donné son appellation [101, 102]. Il existe plusieurs concepts pour définir les argiles selon le producteur, l'utilisateur et la discipline considérée de l'ingénieur et des chercheurs. C'est ainsi que pour les céramistes, l'argile est un matériau humide qui développe une certaine plasticité en présence de l'eau et qui durcit par séchage ou par frittage [44, 103, 104]. Dans le même sens, Selon la CCN (Comité Conjoint de Nomenclature) de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) et la CMS (Clay Minerals Society), l'argile est un matériau en occurrence naturel, composé principalement de particules minérales très fines, généralement plastique en contact avec l'eau et qui devient dur après déshydratation [95]. Cette définition se base alors sur les termes plasticité et durcissement des argiles. Pour les géologues, les argiles sont des roches constituées de particules finement divisées de l'ordre du micromètre (μm) composées principalement de silicates en feuillets (phyllosilicates) plus ou moins hydratés [89, 95, 105].

Du point de vue minéralogique, les argiles naturelles sont des matériaux constitués d'un mélange de minéraux argileux et de minéraux non spécifiques dont la majeure partie possède une granulométrie inférieure à $2 \mu\text{m}$. Sur le plan structural, les minéraux argileux sont des particules fines d'aluminosilicates de taille inférieure à $2 \mu\text{m}$ plus ou moins hydratées et cristallisées, caractérisées par un agencement de feuillets constitués de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques ou magnésiques [44, 104, 106-108].

I.2.2 Origine et processus de formation des minéraux argileux

Les argiles sont les matériaux sédimentaires de la couche superficielle de l'écorce terrestre, obtenus par dégradation physique (gel, cristallisation de sels,...) et altération par l'hydrolyse des minéraux des roches éruptives et magmatiques (granite et basaltes) sous l'action physique et chimique des eaux de surface. Ces résidus détritiques sont déplacés par voie glaciaire, fluviale ou éolienne et se déposent dans les bassins de sédimentation. Le type d'argile formé ou produit à la suite de ce processus (réaction d'altération) dépend, de la nature de la roche mère initiale (basique ou acide), des conditions de l'environnement comme le climat (chaud et humide avec forte hydrolyse ou non), de la topographie (cuvette ou sommet) qui commande le drainage actif ou non, et de la durée de la réaction [95, 109, 110].

Compte tenu de sa formation détritique, l'argile se présente sous la forme de très petits cristaux, en forme de plaquettes, ou sous formes de paillettes pseudo hexagonales ou

tubulaires ou en écailles, qui comprennent des feuillettes visibles. Les cristaux sont généralement de taille inférieure à 2 μm et contiennent chacun quelques dizaines à quelques milliers de feuillettes. La formation des argiles est le résultat d'un certain nombre d'altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives jusqu'à ce qu'on obtienne le complexe d'altération.

➤ **L'altération physique** des roches englobe les processus érosifs et les processus thermiques. Les processus érosifs sont dus aux eaux de ruissellement, cours d'eau, glaciers, aux vagues et aux vents. Les processus thermiques sont liés aux alternances de températures élevées et basses, alternance du gel et du dégel, alternance de l'hydratation et de dessiccation, etc... [102, 109, 111-113].

➤ **L'altération chimique** est constituée de l'ensemble des réactions chimiques que la roche mère ou celle ayant subi l'altération physique opère avec son environnement. Ces réactions chimiques sont de type silicates parentaux primaires (quartz, feldspaths, pyroxène, amphibole....) qui réagissent avec l'eau de percolation pour donner les silicates stables (quartz) ou incomplètement altérés (feldspaths), les minéraux secondaires (minéraux argileux et hydroxydes de fer et d'aluminium) et une solution enrichie en ions. Selon la nature de la solution de percolation, la réaction sera une acidolyse (dégradation de la roche en milieu acide), une alcalinolyse (dégradation de la roche en milieu basique), une hydrolyse (dégradation de la roche en milieu neutre, eau pure ou chargée en CO_2), ou une salinolyse (dégradation de la roche en milieu riche en sel de Na^+ ou de K^+) [109-111, 114, 115].

➤ **Les processus biologiques** de dégradation renvoient aux métabolismes de décomposition de la matière végétale et animale des sols. Notons que tous ces processus qui conduisent à la formation des argiles sont favorisés, au moins dans les parties hautes ou superficielles des massifs rocheux, lorsque les roches sont plus fissurées [109, 110, 114, 116].

I.2.3 Minéralogie, cristallographie des argiles et nomenclature

Chaque domaine de la recherche possède son propre langage qui englobe l'ensemble des termes qui sont utilisés par les spécialistes du domaine, ceci pour une parfaite compréhension dans les échanges. C'est dans cette optique que, pour une meilleure harmonisation des termes utilisés dans le domaine des argiles depuis plus d'un demi-siècle, certains scientifiques internationaux comme Caillière et Hénin (1982) [103], Brindley et Brown (1980) [117] et Grim (1953) [118], et d'autres scientifiques de concert avec l'AIPEA [119] ont proposé une nomenclature homogène des minéraux argileux. Les termes utilisés

renvoient à des arrangements plus ou moins épais d'atomes ou groupes d'atomes et sont utilisés de la manière suivante : plan, couche, feuillet, cristallite et particule.

I.2.3.1 Empilement des atomes et plans anioniques

Un **plan anionique** renvoie à un arrangement soit d'anions oxygènes O^{2-} , soit d'anions hydroxyles (OH^-), ou un arrangement à la fois d'anions O^{2-} et d'anions OH^- . Il existe trois modèles de plans anioniques que l'on symbolise par les lettres X, Y et Z ou s, m et i (pour désigner supérieur, médian et inférieur) [103, 120-122].

i- Les plans anioniques X ou s

Ils sont formés par un assemblage de sphères d'oxygène (O^{2-}) en contact dans lequel on enlève une sphère sur deux toutes les deux lignes. Cette disposition laisse apparaître sur ce plan des cavités hexagonales telles que le montre le schéma 1.

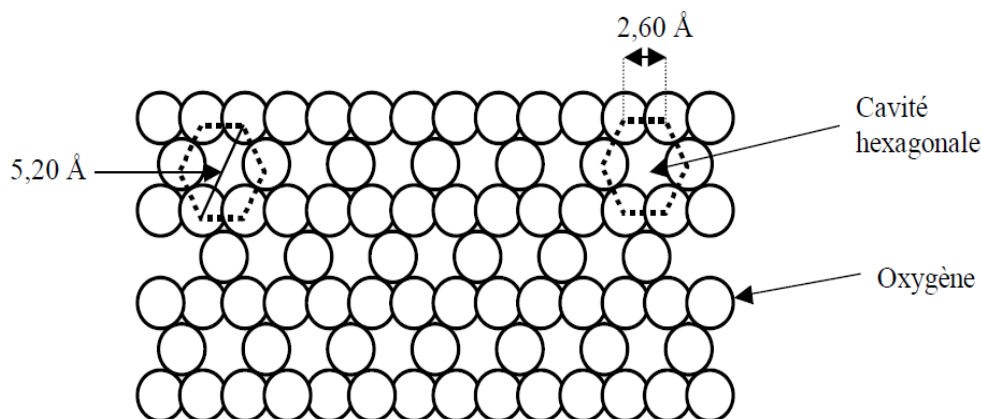


Schéma 1 : Représentation du plan anionique X ou s [120, 121].

ii- Les plans anioniques Y ou m

Ce sont des plans anioniques compacts constitués à la fois d'anions oxygène (O^{2-}) et hydroxyle (OH^-) où un oxygène sur trois est remplacé dans chaque ligne par un hydroxyle. Ainsi, chaque groupement OH^- est entouré de six anions oxygène O^{2-} comme l'illustre la figure 2.

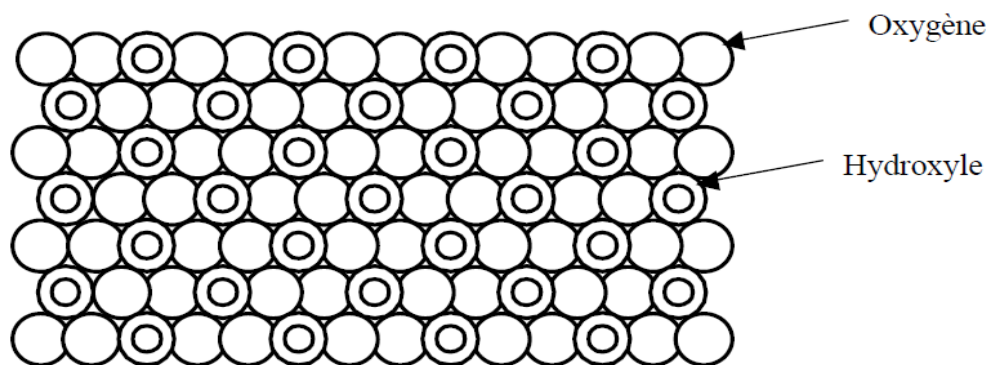


Schéma 2 : Représentation du plan anionique Y ou m [120, 121].

iii- Les plans anioniques Z ou i

Ce sont des plans compacts constitués uniquement d'hydroxyles (OH^-). Les groupements hydroxyles de deux rangs contigus sont décalés d'un rayon si bien que les centres de deux groupements hydroxyles d'une même ligne et celui placé sur une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral (schéma 3).

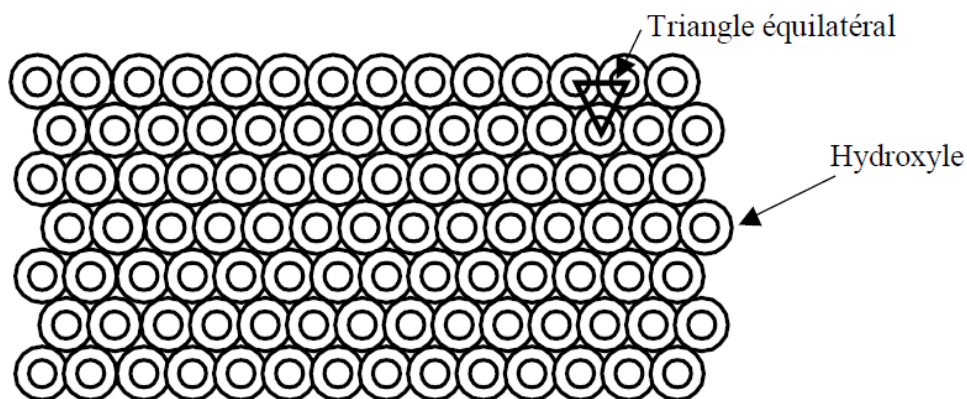


Schéma 3 : Représentation du plan anionique Z ou i [120, 121].

I.2.3.2 Formation des couches ioniques, description des cavités tétraédriques et octaédriques

La superposition des plans anioniques donne lieu à des **feuilletés élémentaires**. On distingue deux types de feuilletés élémentaires en fonction du nombre de plan. Les feuilletés élémentaires à trois plans anioniques (X, Y, Z) et les feuilletés élémentaires à quatre plans anioniques (X, Y, Z, X). De même, on peut noter que les plans sont superposés et organisés de sorte à laisser apparaître les **cavités**. On dénombre deux types de cavités : les cavités octaédriques qui sont généralement occupées par les cations Al^{3+} ou Mg^{2+} et les cavités tétraédriques qui sont très souvent occupés par les ions Silicium Si^{4+} . Ainsi on parlera d'octaèdres aluminiques $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ et de tétraèdres siliciques SiO_4^{4-} . **Une couche** étant une

combinaison de plans, et une combinaison de plans pouvant délimiter des polyèdres, on en déduit donc qu'une **couche** sera aussi constituée d'un arrangement (agencement) de polyèdres qui sont soit des tétraèdres siliciques soit des octaèdres aluminiques ou magnésiques [105, 120-122]. Deux types de couches sont alors à distinguer : les couches tétraédriques et les couches octaédriques.

a- Couche tétraédrique

La **couche tétraédrique** encore appelée couche T est formée de tétraèdres de quatre atomes d'oxygène avec un atome de silicium au centre (schéma 4). Il s'agit de l'anion orthosilicate qu'on retrouve dans le quartz. Cependant, ici, seuls trois atomes d'oxygène (et non quatre) sont partagés avec des atomes de silicium. Ces tétraèdres s'allient six par six en formant des hexagones dans le plan, ce qui donne la formule de base de la couche $n(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$.

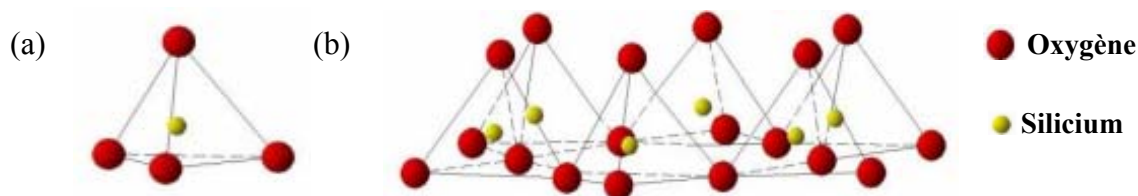


Schéma 4 : Représentation d'un tétraèdre (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique [73, 78].

Les atomes d'oxygène des sommets supérieurs (dits apicaux) ne sont pas neutres et peuvent former des liaisons avec d'autres composants (cations).

b- Couche octaédrique

La **couche octaédrique** encore appelée couche O est formée d'octaèdres de gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_6$), qui sont un empilement de six hydroxyles OH^- avec un ion aluminium au centre (schéma 5). Un octaèdre est le volume formé par deux pyramides de base carrée, assemblées par les bases. De plus, les octaèdres s'associent en formant des hexagones suivant un plan.

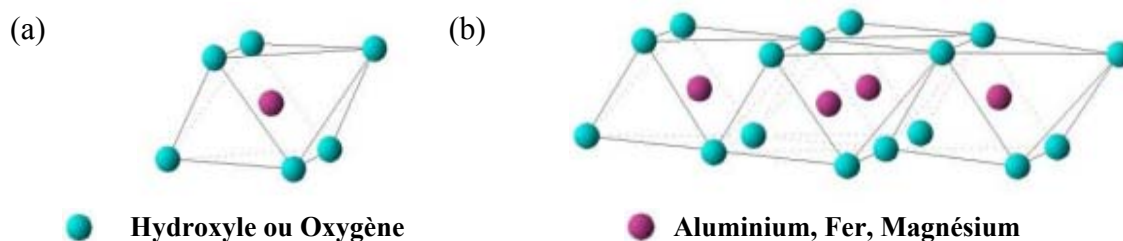


Schéma 5 : Représentation d'un octaèdre (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique [96, 101].

On peut également trouver de la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) à la place de la gibbsite ($(\text{Al}(\text{OH})_6)$). Les feuillets sont constitués d'une combinaison de plans, et par conséquent ils sont aussi une combinaison de couches tétraédriques et/ou octaédriques. La taille ou l'épaisseur du feuillet dépend du nombre de couches octaédriques et/ou tétraédriques empilées ou combinées. Un feuillet dans le cas des phyllosilicates peut être constitué de deux ou trois couches de polyèdres. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle **espace interfoliaire** ou **zone interfoliaire** [101, 120, 123]. En considérant le feuillet élémentaire et la zone interfoliaire, nous pouvons alors décrire la structure unitaire de l'argile. Le **crystal** résulte de l'empilement de plusieurs feuillets. Dans le cas où le cristal n'est constitué que d'un seul feuillet, il est assimilable au feuillet.

Le terme **crystallite** ou unité structurale sera utilisé pour désigner la cellule de base des minéraux argileux, constitué d'un feuillet et d'un inter-feuillet ou espace interfoliaire [120, 123, 124]. La cohésion entre les feuillets du minéral sera assurée soit par les liaisons hydrogènes, soit par des interactions qui découlent des substitutions isomorphiques au niveau des sites octaédriques et ou tétraédriques ayant pour conséquence l'intercalation des cations secs, hydratés ou hydroxylés à l'espace interfeuillet appelé cations compensateurs [101, 102].

Une **particule** d'argile résulte de l'empilement de quelques cristallites élémentaires. Elle n'est formée quelquefois que d'un seul cristallite. Parfois, il peut arriver que le terme cristallite soit employé pour désigner un empilement de plusieurs feuillets ; à ce moment, il se réfère à une particule. L'observation d'une particule au Microscope Electronique à Transmission Haute Résolution (M.E.T.H.R.) montre que les cristallites peuvent s'assembler de diverses façons. Soit en plaquettes hexagonales, sous forme de tubes ou d'écaillés [101, 102]. En considérant les différentes possibilités d'empilement des couches dans les feuillets élémentaires, de substitutions isomorphiques, de liaisons interfeuillets, d'arrangement spatial des cristallites et enfin du degré de cristallinité du minéral argileux, on dénombre une grande diversité de structure et de propriétés des argiles.

I.2.3.3 Classification des minéraux argileux

On distingue deux catégories de minéraux argileux : les minéraux argileux amorphes et les minéraux argileux cristallisés. Les minéraux argileux amorphes sont des minéraux n'ayant pas de structure cristalline bien définie. Ils sont pour la plupart formés de gels. Ainsi, on distingue trois types de gels [105, 122] :

- ✓ les gels silico-alumineux (allophane) de formule $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui sont caractérisés par un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 1 et 2,
- ✓ les gels silico-ferriques désignés sous le nom d'hisengérite, qui peuvent être un mélange d'oxyde hydraté, de silicate amorphe de silicate ferrifère non encore décrit ou montronite non cristallisée,
- ✓ les gels de silice de formule $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Dans la nature, ils sont associés à d'autres espèces dans le sol et dans les formations sédimentaires.

En s'appuyant d'une part, sur les travaux de l'AIPEA (1966-1972) et plus tard de ceux de Pédro 1994 et 1995 [112, 124], et d'autre part sur les critères suivants : type de feuillet élémentaire, nombre de couches par feuillet élémentaire, épaisseur du feuillet, charge globale du feuillet et nature des cations interfoliaires, on dénombre trois grandes familles de minéraux argileux cristallisés : les minéraux phylliteux, les minéraux fibreux et les minéraux interstratifiés.

a – Les minéraux argileux phylliteux

Les minéraux argileux phylliteux (phyllosilicates ou phyllites) sont de loin les plus répandus du fait de la diversité du nombre d'espèces qui les constituent et des propriétés multiples qui découlent de leur structure (surface spécifique, capacité d'échange, gonflement...) [125, 106, 122]. Cette famille de minéraux argileux est également la plus étudiée. Selon la séquence d'empilement des couches à l'intérieur du feuillet, on distingue deux principaux types de minéraux argileux phylliteux : les minéraux argileux phylliteux de type 1/1 (T-O) et ceux du type 2/1 (T-O-T).

i - Les minéraux de type 1/1 (T-O)

Le feuillet élémentaire est constitué par la superposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (schéma 6). Suivant l'occupation de l'espace interfoliaire, on distingue :

➤ ***Les phyllites 1/1 du groupe de la kaolinite*** dont le feuillet élémentaire est électriquement neutre [101, 124, 102]. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation (schéma 6). La distance basale est de l'ordre de 7 Å. Les particules constituant les minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face des groupements hydroxyles du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par les liaisons hydrogènes interfeuillets [120, 124, 125]. Les particules se présentent alors

comme des plaquettes rigides dont l'extension latérale est de l'ordre de quelques centaines de nanomètre et l'épaisseur de quelques dizaines de nanomètre.

➤ **Les phyllites 1/1 du groupe de l'halloysite.** Le feuillet élémentaire est semblable à celui de la kaolinite à la différence que l'espace interfeuillet ici renferme les molécules d'eau. La distance du grand espacement réticulaire devient 10 Å, mais par chauffage, l'eau peut être chassée et on retrouvera une valeur environ égale à celle de la kaolinite soit 7,2 Å. Cette halloysite déshydratée est encore appelée méta-halloysite [102, 109].

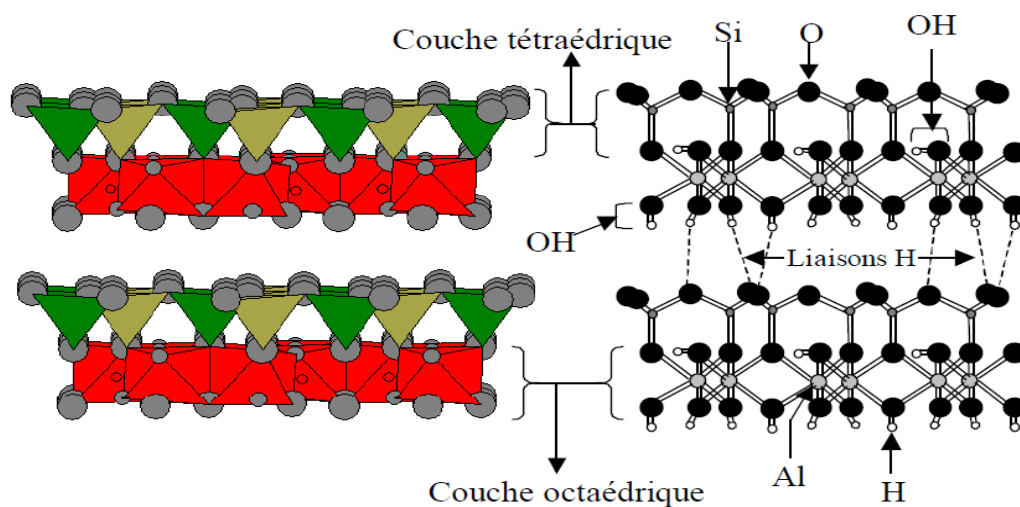


Schéma 6 : Représentation des empilements des tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite) [120, 126].

ii - Les minéraux de type 2/1 (T-O-T)

Le feuillet élémentaire est composé ici d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques. Les phyllites 2/1 peuvent avoir des feuillets neutres ou chargés. En l'absence de substitution isomorphiques cationiques, le déficit de charge est nul, le feuillet élémentaire est donc neutre et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire. La distance basale est alors de l'ordre de 9 Å. Cependant, il faut noter qu'on observe très souvent des substitutions isomorphiques cationiques dans les minéraux de type 2/1. Dans les octaèdres, Al^{3+} peut être remplacé par Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li^+ . Cette substitution entraîne alors un déficit de charge positive au niveau du feuillet [101, 102, 120].

Lorsque le déficit de charge du feuillet élémentaire est compris entre 0,2 et 0,9, la compensation peut être assurée par des cations interfoliaires (K^+ , Na^+ et Ca^{2+}) plus ou moins hydratés. Ces cations avec leur eau d'hydratation pénètrent dans l'espace

interfoliaire, induisant ainsi un gonflement de la particule. Dans ce cas, la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à ces cations. Sur la base du déficit de charge du feuillet élémentaire, on dénombre plusieurs groupes de minéraux 2/1 [101, 102, 107, 120].

- *Le groupe des smectites*

Les minéraux les plus importants de ce groupe sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. Ils ont une charge de surface foliaire négative permanente et élevée, comprise entre 0,2 - 0,6 et qui dépend du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge (schéma 7) [101, 120]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Ce qui provoque une augmentation de la distance interfoliaire de ces minéraux et par conséquent du volume du feuillet : on dit alors que les smectites ont des propriétés gonflantes et c'est pour cette raison qu'on les désigne par l'expression « d'argiles gonflantes » [101, 102, 127]. Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation et de l'humidité relative.

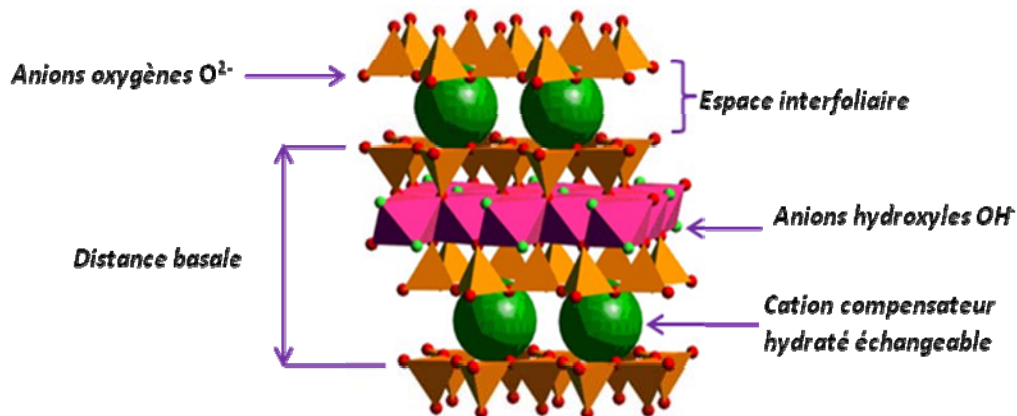


Schéma 7 : Représentation des empilements des tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux avec des cations compensateurs hydratés / empilements des feuillets unitaires (cas d'une smectite) [128].

D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de particules plates d'une grande extension latérale, avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Les particules sont elles mêmes constituées de feuillets unitaires, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable et formant spatialement une structure de type « jeu de carte ». A l'opposée des phyllites 2/1 du groupe des micas et des vermiculites, les smectites ont une capacité d'échange cationique élevée ; ce qui justifie le choix d'une argile de cette famille comme matériau de base pour le travail présenté dans ce document.

- ***Le groupe des vermiculites***

Il se caractérise par la présence de cations compensateurs hydratés dans l'espace interfoliaire. Ils ont une charge x de bordure de feuillet comprise entre 0,6 et 0,9 inférieure à celle des micas ($x = 1$) mais supérieure à celle des smectites ($x = 0,2 - 0,6$). Le complexe interfoliaire comprend généralement des cations Mg^{2+} , Ca^{2+} et deux couches de molécules d'eau. La distance basale est alors égale à environ 14 Å [101, 102, 127].

- ***Le groupe des illites***

Le déficit de charge de surface du feuillet élémentaire noté x est supérieur ou égal à 0,9 mais inférieur à 1. La compensation est assurée par la présence dans l'espace interfoliaire de cations non hydratés (K^+). La distance basale est voisine de 10 Å. Les ions compensateurs s'insèrent entre les feuillets et contribuent à rigidifier l'ensemble de l'édifice. La capacité de gonflement de l'illite par insertion d'eau entre les feuillets est inexistante du fait de la faible distance inter feuillets. Les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible [101, 102, 127].

- ***Le groupe des micas***

Lorsque la charge des bordures du feuillet élémentaire est supérieure ou égale à 1, le minéral argileux 2/1 appartient au groupe des micas. On distingue deux sous groupes des micas. **Les micas mous** pour lesquelles le déficit de charge x est égal à 1 et où le cation interfoliaire (K^+ , Na^+) est non hydraté. La distance interfoliaire est environ égale à 10 Å. **Les micas durs** pour lesquelles le déficit de charge x est environ égal à 2. Le cation interfoliaire (généralement divalent Ca^{2+}) est également non hydraté. La distance interfoliaire est aussi environ égale à 10 Å [107, 120].

- ***Le groupe des chlorites (groupe des phyllites 2/1/1)***

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet faites d'empilement d'octaèdres d'hydroxyde de Mg (brucite) ou de Al (gibbsite) chargé positivement. On les désigne également d'argile 2/1/1. L'épaisseur du feuillet atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température. Cette stabilité accrue s'explique par les liaisons fortes existant entre les hydroxyles [101, 102, 127].

b – Les minéraux argileux fibreux

Les minéraux fibreux sont des espèces à pseudo-feuillets. Leurs faciès fibreux résultent d'une discontinuité du feuillet selon l'axe b . Ce pseudo-feuillet est constitué de plans

continus d'oxygène. Dans ces plans, les oxygènes sont aux sommets d'un hexagone plus ou moins régulier. Entre deux plans continus d'oxygène, on trouve deux plans discontinus formés d'oxygène et d'hydroxyle [101, 120]. L'empilement des deux plans discontinus forme des octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque famille. Les oxygènes du plan continu forment la base de tétraèdre dont la pointe est constituée par un oxygène du ruban. Ces tétraèdres sont occupés en leur centre par des ions Si^{4+} . Les ions Mg^{2+} ou Al^{3+} occupent les lacunes octaédriques. Les rubans se terminent par des liaisons entre les cations et les molécules d'eau. On distingue deux principales familles [101, 102, 120]:

- la famille des **palygorskites** (appelée aussi attapulgite) où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres (schéma 8). Les particules ont la forme d'aiguille rigide.

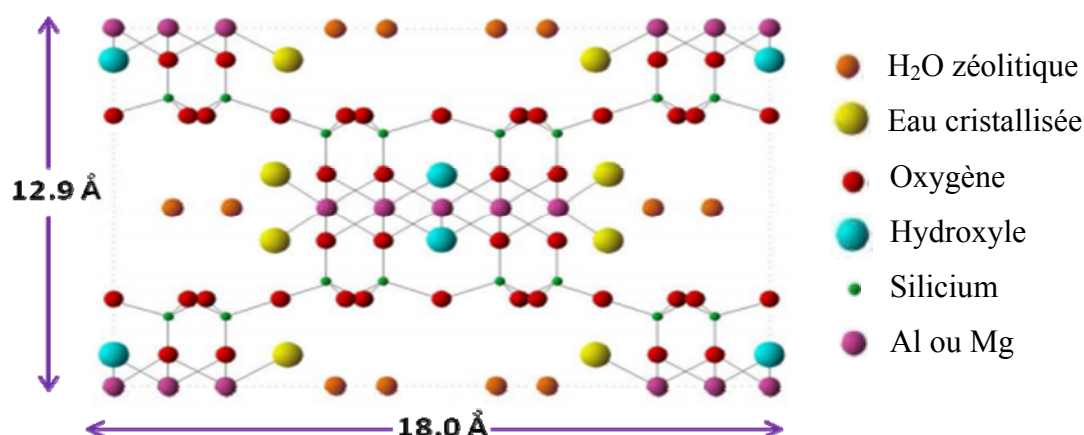


Schéma 8 : Modèle structural des argiles fibreuses : cas de la palygorskite [102, 109, 115].

- la famille des **sépiolites** où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres. Les particules ont la forme de fibres flexibles.

c – Les minéraux argileux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés sont constitués par l'empilement, plus ou moins régulier, de feuillets de natures différentes. On distingue deux types :

- ✓ les minéraux interstratifiés ordonnés où les feuillets différents, A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB...ou AABBBA...),
- ✓ les minéraux interstratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets (par exemple BBBB... ou BAABABB..., etc....).

I.2.4 Propriétés des argiles naturelles et applications à la dépollution

Les argiles naturelles ont de nombreuses applications résultant de leurs multiples propriétés qui elles mêmes découlent de leur microstructure cristalline et de leur composition chimique. La dépollution de l'environnement avec les argiles repose essentiellement sur les mécanismes d'adsorption et d'absorption des contaminants à la surface et à l'intérieur des micropores (filtrage, épuration, séparation etc...). Etant donné la grande diversité des minéraux argileux telle que présentée ailleurs, ils n'ont pas tous les mêmes capacités à fixer les polluants dans l'environnement. En effet, l'adsorption et l'absorption des polluants par les minéraux argileux naturels sont étroitement liées entre autres à [101, 123]:

- la taille de leurs micropores de surface (microstructure),
- leur surface spécifique,
- la charge de leurs surfaces
- leur capacité à adsorber de l'eau
- leur capacité à gonfler dans les milieux organiques
- la nature de leurs groupements fonctionnels de surface et
- leur capacité d'échange ionique.

En tenant compte du fait qu'ils sont étroitement liés entre eux, ces différents facteurs qui soutendent la bonne capacité de certaines argiles à fixer les polluants peuvent se résumer en trois principales propriétés à savoir : la surface spécifique (forme des particules et porosité), la capacité d'absorption de l'eau (gonflement) et la capacité d'échange cationique (CEC).

❖ **La surface spécifique** est certainement la propriété des argiles et en particulier des argiles phylliteuses qui affecte le plus leur utilisation en tant que adsorbant ou absorbant des polluants. En effet, sa valeur dépend étroitement des autres propriétés. On distingue deux types de surface [96, 101] : la surface externe comprise entre les particules argileuses et la surface interne qui correspond à l'espace interfoliaire comme le montre le schéma 9.

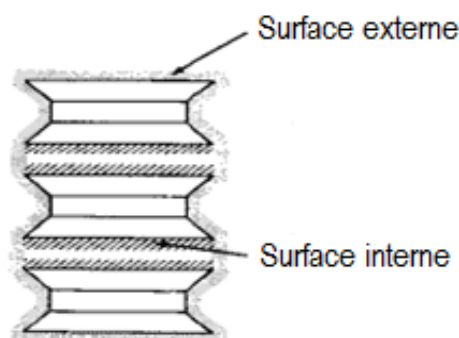


Schéma 9 : Surface interne et externe des particules argileuses (cas d'une smectite) [101].

Au cours de l'adsorption, la surface externe des argiles phylliteuses est beaucoup plus accessible par l'espèce piégée, comparée à la surface interne dont l'accès aux sites de fixation est plus difficile et qui dépend fortement de la taille et de la nature électrique de l'espèce accumulée. La surface spécifique s'exprime en mètre carré par gramme de matériau (m^2/g).

❖ **L'échange cationique** est une opération qui consiste à remplacer un cation préalablement fixé sur la matrice inorganique par un autre cation présent dans la phase liquide. Dans le cas des argiles, l'échange cationique peut être externe ou interne. L'échange cationique externe se passe sur les groupements silanols et aluminols de surface à un pH où ils ne sont pas protonnés. Par contre, dans le cas de l'échange cationique interne, l'espèce à intercaler va remplacer progressivement les cations compensateurs préalablement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile. La CEC est la grandeur qui permet de quantifier les propriétés d'échange d'un minéral argileux vis-à-vis des cations. On distingue alors deux types de capacité d'échange cationique [1] : une capacité d'échange cationique interne qui est la plus fréquente (due aux substitutions des Al^{3+} par les Mg^{2+}) et une capacité d'échange cationique externe liée aux phénomènes de bordures des argiles (attraction électrostatique entre l'ion métallique et les groupements $-\text{OH}$ sur leur formes déprotonnées). Elle s'exprime en milliéquivalents par unité de masse ou de surface de l'échangeur et représente la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être adsorbée à la surface du solide (surface interne et externe) à pH 7. Elle s'exprime dans l'unité du système international en milliéquivalents pour 100 g de matériau ($\text{meq}/100\text{g}$) [101, 102, 120, 129, 130].

Le Tableau 1 donne l'ordre de grandeur des valeurs des surfaces spécifiques totales et de la CEC pour cinq grandes familles argileuses [96]. De toutes ces familles argileuses, on constate bien que les smectites ont la surface totale maximale la plus élevée.

Tableau 1 : Ordre de grandeur des valeurs des surfaces spécifiques et de la CEC pour cinq types d'argile à pH 7 [131, 101, 117].

Minéral	Surface interne (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Surface totale (m^2/g)	CEC (milliéquivalent/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectite	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	0	100-175	100-175	10-40

❖ **Le gonflement** est une caractéristique des argiles (en particulier les argiles 2/1 de la famille des smectites) qui s'illustre par le fait qu'une fois mise en suspension aqueuse, elles peuvent fixer les molécules d'eau dans leur structure. On distingue deux types de gonflement :

- Le gonflement interfoliaire où l'eau pénètre dans l'espace interfoliaire et s'organise en couche mono moléculaires autour des cations compensateurs.
- Le gonflement inter particulaire où l'eau ne pénètre pas dans l'espace interfoliaire mais reste entre les micropores formés par l'agencement des particules (ensemble de plusieurs feuillets). L'hydratation des argiles est un phénomène réversible, car elles peuvent être séchées ou gonflées à nouveau en gardant leurs propriétés.

La surface spécifique relativement élevée des argiles phylliteuses de type 2/1 (notamment ceux du groupe **des smectites**), leur très bonne capacité d'absorption des molécules d'eau et leur capacité d'échange cationique élevée, justifient certainement leur forte sollicitation dans un premier temps pour l'adsorption des polluants, micropolluants organiques et métalliques [30, 97-100], puis dans un second temps pour des applications en électrochimie où elles ont été utilisées comme matériaux d'électrodes. Ainsi, pour cette dernière application, l'argile est soit déposée sous forme de couche mince à la surface des électrodes classiques (CV, Au...) soit incorporée dans l'élaboration des électrodes à pâte de carbone pour en faire des nouvelles électrodes mécaniquement stables, utilisés pour la détection ampérométriques des traces de micropolluants organiques ou inorganiques à l'instar des métaux dans les milieux souillés [20, 59, 70, 75]. C'est fort de cette dernière application, que pour ce travail, le choix a été porté sur une argile du groupe des smectites d'origine camerounaise comme matériau de base de la synthèse des organoargiles. Toutefois, il est important de noter que la sensibilité des capteurs élaborés à base d'argiles naturelles est restée jusqu'ici très limitée du fait de la difficulté des espèces analysées à accéder à tous les sites de fixation. De même, la sélectivité de ces capteurs est restée mauvaise certainement liée à l'absence au sein du matériau naturel de groupements fonctionnels ayant une réactivité spécifique vis-à-vis des espèces accumulées. Modifier les argiles naturelles pour augmenter leur capacité d'adsorption en vue d'une meilleure sensibilité des nouvelles électrodes, apparaît donc comme un enjeu considérable. Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans cette optique. Améliorer la sélectivité des nouvelles électrodes à base d'argiles modifiées et leur stabilité mécanique, pour ne prendre que le cas des électrodes à film obtenus par dépôt de suspension de matériau à la surface de CV par exemple, reste un challenge.

I.3 Modification des argiles naturelles et applications

La modification des argiles naturelles dans l'objectif d'améliorer leurs propriétés dépend d'une part de la nature du matériau argileux naturel de base, et d'autre part de l'application que l'on veut en faire. Ainsi, on distingue plusieurs types de modifications parmi lesquelles la modification par greffage et la modification par intercalation.

I.3.1 Modification par greffage

Cette méthode de modification consiste à greffer sur les argiles naturelles des groupements organiques ou inorganiques. Le greffage des fonctions organiques est le plus connu et le plus courant. On parle aussi de fonctionnalisation. Cette modification est chimique et s'accompagne par la formation d'une liaison chimique entre un organosilane porteur d'une fonction organique spécifique et les hydroxyles disponibles en surface de l'argile ou à l'intérieur de l'espace interfoliaire. En effet, après hydrolyse, les silanes, devenus silanols, peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de l'argile pour former des liaisons siloxanes [125, 132, 133]. Le matériau résultant combine à la fois une réactivité spécifique des fonctions organiques greffées et une rigidité de la matrice inorganique. Le succès de la modification par greffage dépend essentiellement de la position, de l'accessibilité et du nombre de groupements hydroxyles présents à la surface du matériau argileux de base [134, 135]. Le greffage peut se faire soit sur un matériau déjà constitué (matrice d'argile naturelle ou argile mésoporeuse hétérostructurée issue d'un relargage acide des tensioactifs), soit en une seule étape au cours de la synthèse d'une argile mésoporeuse (greffage co-mésostraturation). A l'opposé de la modification par intercalation, la modification par greffage a l'avantage de conduire à des matériaux hybrides où les fonctions organiques établissent des liaisons fortes avec la charpente inorganique [80, 125, 132, 136]. Plusieurs types de groupements organiques peuvent être greffés sur une matrice inorganique. Les plus connus sont les groupements thiol et amine pour leur réactivité spécifique avec certains métaux lourds. Le matériau modifié résultant est dénommé selon la nature de la fonction greffée : argile aminée ou argile thiolée et est utilisé le plus souvent pour l'adsorption en mode batch des métaux lourds tels le mercure, l'argent, pour un fragment organique portant le groupement thiol [81, 132, 133, 136] ; le cuivre, le plomb, le nickel et le cadmium pour un fragment organique portant le groupement amine [72, 78, 79, 132]. Les matériaux hybrides organo-inorganiques obtenus de cette méthode de modification sont également utilisés en électrochimie ou ils servent à modifier les électrodes classiques dans le but surtout

d'améliorer leur sensibilité et leur sélectivité [63, 79, 132, 133] à la détection des ions de métaux lourds.

I.3.1.1 Greffage sur l'argile naturelle

Pour ce greffage, la matrice inorganique sur laquelle se passe la modification est une argile naturelle. Les minéraux argileux les plus utilisés à cet effet sont les argiles 2/1 surtout ceux du groupe des smectites et des vermiculites pour des raisons de structure et de composition chimique évoquées plus haut.

I.3.1.1.1 Greffage en surface de l'argile naturelle

Ce mode de greffage consiste à greffer directement un groupement organique à la surface d'une argile naturelle par réaction directe avec les groupements hydroxyle de surface. L'opération de modification se fait évidemment suivant une réaction chimique entre les groupements hydroxyle de surface et un organoalkoxysilane portant le fragment organique ou le groupement organique à greffer choisi comme l'illustre le schéma 10. Les organoalkoxysilanes les plus utilisés à cet effet sont l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et du mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTES). Toutefois, il est important de noter que pour cette approche, le greffage des fonctions organiques est très souvent limité à l'extrémité des pores sur les silanols libres et géminaux ; beaucoup plus disponibles que les silanols associés par les liaisons hydrogène situées à l'intérieur des pores.

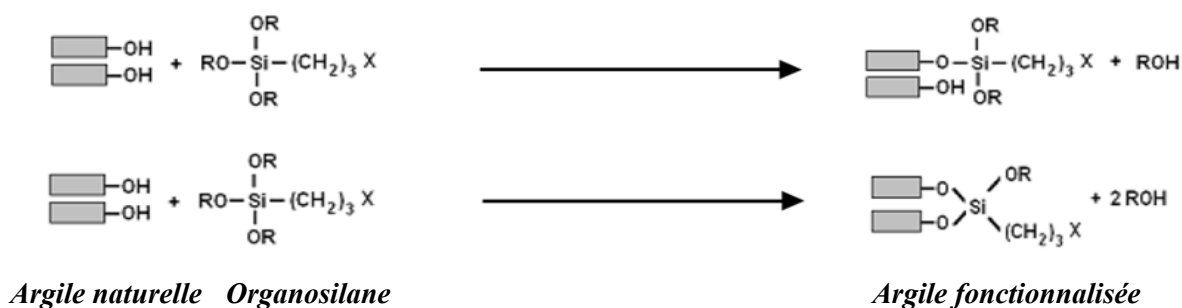


Schéma 10 : Fonctionnalisation d'une argile 2/1 naturelle par greffage en surface ; où R : groupement alkyl ; X : fonction organique (-NH₂, -SH...) [125].

En milieu réactionnel aqueux, on observe très souvent pour ce mode de greffage une condensation anarchique de l'organoalkoxysilane, ce qui a pour conséquence non seulement de diminuer considérablement la taille des pores ou micropores initiaux mais aussi de rendre difficile tout contrôle du processus. L'hybride organo-inorganique obtenu présente une accessibilité limitée aux fonctions organiques greffées [134, 137].

1.3.1.1.2 Greffage dans l'espace interfoliaire de l'argile naturelle

Cette approche de greffage a été initiée pour la première fois par Mercier et al en 1995 [134, 135]. En fait, dans le but d'optimiser la quantité de fonctions organiques greffées, Mercier et coll [134] entreprennent d'aller au-delà du seul greffage sur les groupements hydroxyles de surface disponibles et décident alors de solliciter les autres hydroxyles présents dans l'espace interfoliaire de l'argile naturelle [134, 135]. Cependant, ils sont vite confrontés au problème d'accessibilité des groupements hydroxyles de l'interfeuille qui limite la quantité d'organoalkoxysilane intercalé à l'interfoliaire. Les argiles 2/1 sont jusqu'ici les plus utilisées pour ce type de greffage à cause de leurs propriétés gonflantes. Toutefois, Tonle et coll. en 2008 [138] ont réussi à greffer dans l'espace interfoliaire d'une kaolinite un groupement amine avec un protocole de synthèse qui s'articule autour de deux principales étapes : intercalation du DMSO (diméthylsulfonamide) qui va réduire les liaisons hydrogène et provoquer l'expansion de l'interfeuille, puis diffusion facile des molécules de triéthanolamine dans l'interfeuille devenu plus expansible et expulsion du DMSO. Une fois intercalées, les molécules de triéthanolamine réagissent avec les aluminols avec formation des liaisons Al-O-C [132, 139].

1.3.1.2 Modification par greffage couplé à la mésostructuration

La mésostructuration est une opération qui consiste à induire dans la structure d'une matrice inorganique à l'instar des argiles, une mésoporosité bien organisée. Ainsi, la modification par greffage couplée à la mésostructuration revient à combiner par greffage des fonctions organiques à une mésostructure induite au sein d'une matrice inorganique en général et au sein de l'argile en particulier. Cette opération de modification peut se faire soit par une approche post-mésostructuration, soit par une approche co-mésostructuration. Les argiles résultant de l'opération de mésostructuration sont dénommées argiles mésoporeuses. Aussi bien connus dans la littérature par leur désignation en anglais de « Porous Clays Heterostructures » (PCH), les argiles mésoporeuses constituent une nouvelle classe d'argile à pilier, découverts en 1995 par l'équipe de Pinnavaia [139]. A la différence des autres argiles à piliers, elles présentent une structure bien organisée qui combine à la fois une microporosité et une mésoporosité permanente. Leur synthèse consiste en la formation des murs de silice par hydrolyse d'un précurseur silicaté tel que le tétraétoxyorthosilicate (TEOS) autour des micelles de tensioactifs préalablement intercalé dans l'espace interfoliaire d'une argile naturelle de base (très souvent les argiles 2/1). La micro et mésoporosité est alors induite après extraction des micelles de tensioactifs qui peut se faire soit par calcination entre

600-700°C soit par extraction acide avec un mélange EtOH/HCl [139-141]. Dans le cas particulier de l'extraction acide, la charpente siliceuse qui en résulte possède des groupements hydroxyles sur sa surface interne et externe pouvant alors se prêter au greffage. Ces matériaux sont prisés pour leurs propriétés catalytiques dans les industries de raffinage de pétrole (craquage du pétrole) [44, 139-140].

1.3.1.2.1 Greffage post-mésosstructuration

On parle de greffage post- mésosstructuration lorsque l'organoalkoxysilane précurseur de la fonction organique est greffé sur une matrice inorganique mésoporeuse synthétisée au préalable. Pour y parvenir, au cours de la synthèse de l'argile mésoporeuse, on procède à l'extraction des tensioactifs par voie acide soit dans un mélange EtOH/HCl, ce qui assure une disponibilité des groupements hydroxyle -OH nécessaire pour le greffage. A l'opposé du greffage dans l'espace interfoliaire de l'argile naturelle où l'accès aux fonctions -OH est difficile [134, 135], dans le cas du greffage sur les PCH, on a l'avantage que la mésoprosité induite à la fin de la synthèse de celui-ci, facilite la diffusion de l'organoalkoxysilane jusqu'aux groupements hydroxyle (schéma 11). Cette approche de greffage a été également abordée par Louis Mercier et coll. en 1998 [102, 137]. Ce type de modification peut impliquer un fragment organique ou un fragment inorganique.

➤ **Cas d'un fragment organique** : il implique très souvent la condensation d'un réactif portant dans sa structure au moins une fonction organique avec les groupements silanols présents en surface. Le silane précurseur de la fonction organique utilisé est un organoalkoxysilane $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ (aminoalkoxysilane ou un thiolalkoxysilane).

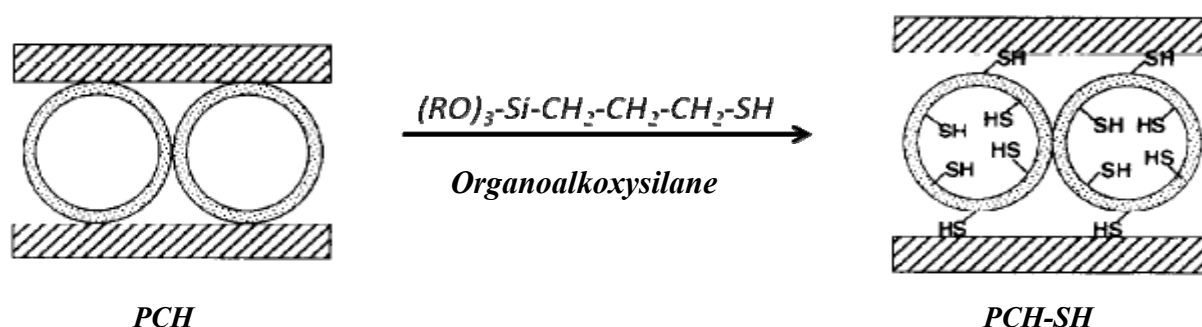


Schéma 11 : Fonctionnalisation d'une argile mésoporeuse hétérostructurée (PCH) par greffage post-synthèse [137].

➤ **Cas d'un fragment inorganique** : ce type de greffage a été réalisé par Polverejan et coll. [141, 142]. Il consiste en une réaction acido-basique entre la matrice de l'argile mésoporeuse et un dérivé acide ou basique de l'aluminium (AlCl_3 ou NaAlO_2).

L'augmentation du caractère acide du matériau résultant liée certainement à la présence de la case quantique vide de l'aluminium justifie l'utilisation particulière de cette classe de matériaux pour la catalyse acide [143].

1.3.1.2.2 Greffage par la méthode co- mésostructuration

Cette approche de greffage consiste à incorporer directement la molécule support du fragment (molécule organique ou inorganique) à greffer dans le mélange réactionnel pendant la deuxième étape de la synthèse de l'argile mésoporeuse hétérostructurée.

- ***Cas d'un fragment organique*** : il consiste à faire réagir simultanément au cours de la deuxième étape de la synthèse des PCH le précurseur silicaté, un alkoxy silane $\text{Si}(\text{OR}')_3$ tel le TEOS et l'organoalkoxy silane $(\text{RSi}(\text{OR}')_3)$ à l'espace interfoliaire autour des micelles de tensioactifs. Il s'en suit alors une hydrolyse qui conduit à la formation des murs de silice. Après extraction des tensioactifs, on obtient directement une argile mésoporeuse fonctionnalisée c'est-à-dire portant dans sa structure les groupements organiques souhaités. [80, 144, 145].

- ***Cas d'un fragment inorganique*** : cette modification a été décrite dans la littérature par Chunchui et coll. [146]. Du TEOS et de l'isopropoxyde d'alumine sont mis ensemble avec une argile contenant déjà un tensioactif à l'espace interfeuille. Le matériau final est obtenu en extrayant le surfactant à 540°C pendant 4 h. Ces auteurs montrent que le composite ainsi préparé présente des fragments d'aluminium et peut être utilisé comme catalyseur dans l'alkylation de Friedel-Craft du catéchol et du *tert*-butylalcool. On peut aussi citer dans le même sens les travaux d'Ahnach et coll [147] qui fait réagir en une seule étape l'acetylacetonate d'aluminium sur les groupements silanols d'une argile mésoporeuse suivi d'une calcination.

1.3.2 Modification par intercalation

L'étude bibliographique des minéraux argileux faite plus haut indique que l'espace interfoliaire des argiles 2/1 est constitué de deux plans anioniques d'anions O^{2-} qui s'opposent. La conséquence est l'existence des forces de répulsion électrostatiques entre les deux plans. Aussi, il existe dans les minéraux de type 2/1 très souvent des substitutions isomorphiques cationiques. Cette substitution entraîne alors un déficit de charge positive au niveau du feuillet qui est compensé par des cations appelés cations compensateurs. C'est bien la présence de ces cations interfoliaires qui confère à cette classe d'argile phylliteuses des

propriétés d'échanges cationiques. La modification d'une argile par intercalation fait l'objet de multiples travaux depuis plusieurs décennies [44, 74, 79, 148-151]. Elle peut se faire soit par simple diffusion de l'espèce à intercaler dans l'espace interfoliaire ou dans les micropores de surface de l'argile : on parle alors d'insertion, dans ce cas, l'espèce à intercaler est généralement neutre, soit par échange cationique qui peut être externe ou interne. Dans ce dernier cas de figure, l'espèce intercalée est chargée positivement. Les argiles 2/1 du groupe des smectites sont les plus sollicitées pour ce genre de modification à cause de leur capacité d'échange cationique élevée (tableau 1). Les molécules intercalées peuvent être de nature organique ou inorganique. A cause de leur espace interfoliaire figée par formation des liaisons hydrogène, les argiles 1/1 ne se prêtent pas à la modification par intercalation par échange ionique [101, 102, 120, 124, 125]. Les argiles modifiées par intercalation présentent de nouvelles propriétés qui leur confèrent de multiples applications en fonction de la nature de l'espèce intercalée.

I.3.2.1 Intercalation des cations organiques

Cette intercalation se fait essentiellement par échange cationique, échange au cours duquel les cations organiques remplacent progressivement les cations compensateurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...) préalablement présents dans l'espace interfoliaire (schéma 12). Les premiers travaux d'intercalation des cations organiques dans les argiles 2/1 ont été réalisés par Giesecking et coll. entre 1939 et 1942 [152-156]. Les alkylammonium font partie des cations organiques les plus utilisés pour ce type de modification. Plusieurs travaux bien connus dans la littérature, réalisés dans ce sens [44, 74, 130, 149, 150, 157-162] démontrent que ce type d'intercalation est réversible. Les matériaux résultant sont connus dans la littérature sur l'appellation de complexes organoargileux (COA). Leurs propriétés dépendent étroitement de la nature et de la taille du cation organique utilisé. Dans tous les cas de figures, l'intercalation de la molécule organique augmente non seulement la distance interfoliaire comme l'illustre le schéma 12, mais aussi le caractère hydrophobe du matériau résultant. Cette dernière propriété explique alors leur forte sollicitation pour l'adsorption des polluants et micropolluants organiques tels que les colorants, les pesticides, les dérivés phénoliques et aniliques dans les milieux contaminés [44, 74, 150].

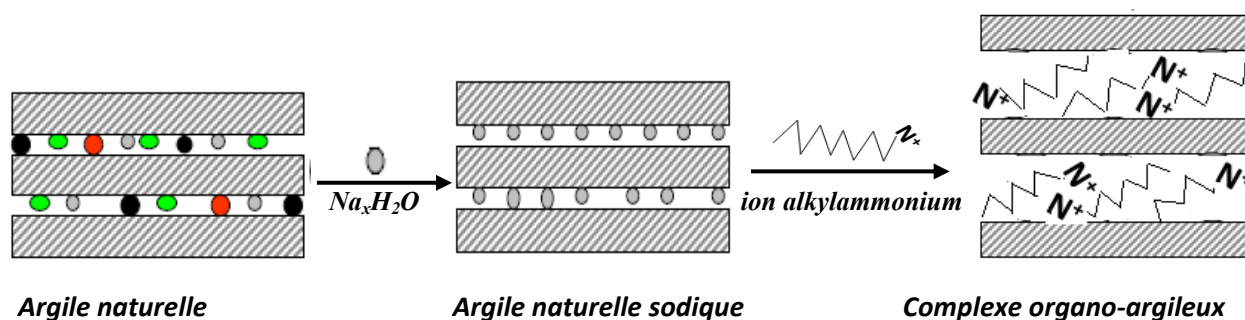


Schéma 12 : Mécanisme d'intercalation d'un cation organique dans une argile de type 2/1 [44].

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) effectuées sur les COA au cours des travaux antérieurs indiquent que l'augmentation de la distance interfoliaire est fonction de la taille de l'espèce organique (cationique ou neutre) intercalée. De même des travaux antérieurs faits en particulier dans le sens de l'intercalation des cations organiques dans les argiles naturelles, démontrent que l'orientation et la disposition des cations encore appelés surfactant dans l'interfeuillet dépendent de la quantité intercalée [101, 157].

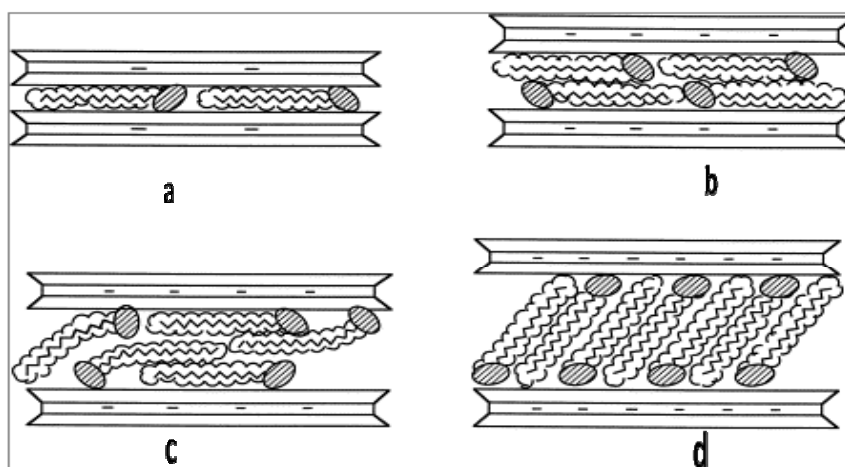


Schéma 13 : Différents types d'organisation des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire d'une argile 2/1 en fonction de la quantité intercalée. Disposition a) monocouche, b) bicouche, c) pseudo-tricouche, d) structure paraffine [101, 157].

On distingue ainsi quatre types d'orientations possibles des ions alkylammonium dans l'interfeuillet comme l'indique le schéma 13: l'orientation monocouche et bicouche pour les petites quantités de surfactants intercalés, une orientation pseudo-tricouche et à structure paraffine pour les grandes quantités de cations organiques. Dans le cas d'une organisation de type structure paraffine, les ions alkylammonium sont disposés de façon presque verticale, ce qui entraîne, une expansion maximale de l'espace interfoliaire et un encombrement considérable des pores et micropores du matériau résultant lié certainement à la quantité importante de cations intercalés. Par contre, pour les petites quantités de surfactant, l'espace

interfoliaire ne s'accompagne pas d'un encombrement notable. Le caractère hydrophobe du COA et la charge positive induite en surface est une fonction croissante de la quantité et de la longueur de l'ion alkylammonium intercalé [44, 101, 157].

I.3.2.2 Intercalation des molécules organiques neutres

Dans ce cas d'intercalation, le caractère neutre des molécules organiques rend impossible toute forme d'intercalation par un mécanisme d'échange ionique. L'intercalation se fait donc essentiellement par simple diffusion des molécules organiques non seulement dans l'espace interfoliaire, mais aussi dans les micropores présents à la surface de la matrice de l'argile naturelle. On parle alors d'intercalation par **insertion**. La quantité de cations compensateurs présents dans l'espace interfoliaire varie très peu après l'intercalation. L'interfeuillet contient alors après le traitement, à la fois la molécule organique neutre intercalée et les cations compensateurs préalablement présents dans cet espace et quelquefois les molécules d'eau.

L'intercalation des molécules neutres dans les argiles 2/1 est la plus répandue, succès certainement lié à la capacité de l'espace interfoliaire de ce groupe de minéraux argileux à s'expandre, à leur surface spécifique élevée et à leur grande capacité à adsorber les molécules d'eau (argiles gonflantes). On dénombre dans la littérature une diversité de molécules organiques neutres qui ont été intercalées dans l'interfeuillet des matrices d'argiles 2/1: c'est le cas par exemple des travaux de Bouwé et coll. [79] et De Busseti et coll. [163] qui, ont intercalé avec succès en milieu aqueux à pH 7 la molécule de phénanthroline dans l'espace interfoliaire d'une smectite naturelle. Dans la suite des travaux de Bouwé et coll. en particulier, le matériau obtenu par cette approche a servi à élaborer une nouvelle électrode (électrode à pâte de carbone) qui a été appliquée à la détection des traces d'ions plomb et d'ions cuivre dans un milieu aqueux souillé [63, 79].

Même si l'intercalation des molécules organiques neutres se fait un peu plus aisément avec les argiles 2/1 à propriétés gonflantes, depuis quelques années, elle peut déjà, aussi bien dans certaines conditions se faire avec les argiles 1/1. Toutefois, il est important de noter que, tout comme dans le cas de l'intercalation dans les argiles 2/1, le succès de l'opération dépend étroitement des conditions de manipulation. L'intercalation dans les argiles 1/1 peut se faire de façon directe ou indirecte. Dans le cas particulier de l'approche indirecte, l'acétate de potassium utilisé comme précurseur est intercalé dans une kaolinite. Ensuite, la molécule neutre choisie est intercalée par déplacement de l'acétate de potassium. On dénombre alors

dans la littérature les travaux de plusieurs auteurs ayant intercalé suivant cette approche diverses molécules neutres telles que : les alkylamines [164, 165] les polymères [166, 167]. Pour les deux approches d'intercalation, la stabilité des espèces intercalées dépend fortement des interactions qui existent entre elles et la matrice argileuse. Les matériaux résultant de cette modification connus également sous l'appellation de matériaux hybrides organo-argileux sont très sollicités pour l'adsorption des polluants et micropolluants organiques.

I.3.2.3 Intercalation des cations inorganiques

Cette modification consiste en une intercalation des polycations hydroxymétalliques dans l'espace interfoliaire d'une argile naturelle généralement de la famille des argiles 2/1, essentiellement suivant un mécanisme d'échange cationique. Le protocole consiste à préparer dans un premier temps une solution à base d'ions métalliques de sorte que les concentrations en ions OH^- et ions métalliques choisies restent dans un rapport pouvant conduire à la formation de polycations de type $[\text{M}_x(\text{OH})_y]^{n+}$ ou M représente le métal. Dans un second temps, une quantité de matériau d'argile naturelle est introduite dans la solution précédente et l'ensemble est agité pendant une durée bien déterminée, dans les conditions à faciliter l'échange entre les polycations hydroxymétalliques et les cations compensateurs initialement présents à l'interfeuillet de l'argile naturelle (schéma 14).

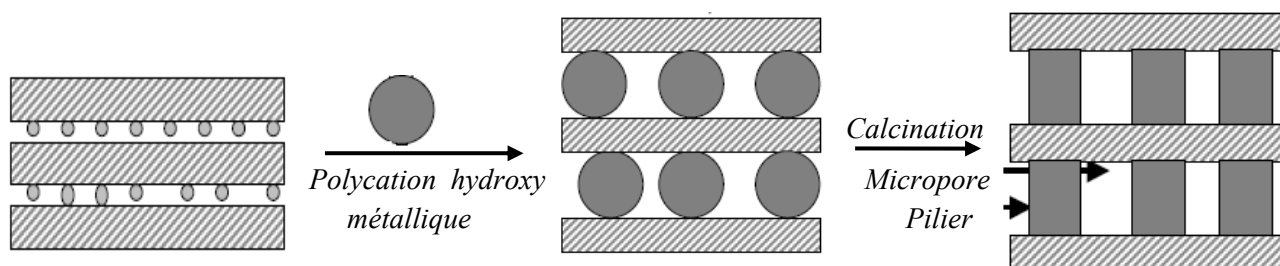


Schéma 14 : Mécanisme d'intercalation d'un polycation hydroxymétallique dans une argile de type 2/1 et formation des piliers [44].

Les argiles pontées les plus étudiées sont celles où l'intercalation est faite par les polycations hydroxyaluminiques. Les premiers travaux d'intercalation des polycations hydroxymétalliques ont été réalisés dans les années 1960. Parmi ceux-ci, on peut citer ceux de Sheng et Rich (1962) [168] qui ont essayé de préparer des montmorillonites homoioniques aluminiques en utilisant des solutions pontantes d'hydroxydes d'aluminium Al(III) de rapport molaire OH/Al compris entre 0 et 1,35 auxquelles sont ajoutées des quantités croissantes de soude sous agitation. Hsu et Bates (1964) [169, 170] ont préparé des complexes vermiculite- $[\text{Al}_x(\text{OH})_y]^{n+}$ et ont suggéré par la suite des formules de type $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ et $[\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}]^{8+}$.

Dans un autre travail, Chin et Brindley (1980) [171], ont intercalé les montmorillonites par des complexes d'aluminium et de magnésium avec des rapports molaires respectivement compris entre 0 et 3 puis entre 0 à 2. Ils ont ensuite confirmé la formation des précipités $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ au delà de ces intervalles. Les matériaux résultant de ce type d'intercalation sont plus connus dans la littérature sous les noms d'argile à pilier, d'argile pontée ou encore complexe inorgano-argileux (CIA). Suivant les propriétés recherchées, les ponts de cations organiques peuvent rester sous forme de polycations hydroxymétalliques ou transformés sous forme d'oxydes métalliques correspondant par calcination à température élevée (500-600°C). Contrairement au cas de l'intercalation des cations organiques, dans le cas de l'intercalation des cations inorganiques, les travaux de Brown et Newman (1970) [172] démontrent que l'échange cationique est irréversible, et ce surtout lorsque le rapport OH^-/Al est élevé. L'analyse physico-chimique des CIA montre que ces matériaux ont un espace interfeuillet agrandi comparé à celui de l'argile naturelle de base, une micro et mésoporosité accrue pour le cas où les piliers sont des oxydes métalliques et par conséquent une surface spécifique relativement élevée. Ce qui explique alors leur forte utilisation pour l'absorption des micropolluants organiques (colorants acides anioniques, composés phénoliques, pesticides organophosphorés...) dans les milieux souillés. En effet, au cours de l'accumulation, les espèces polluantes vont se loger dans les pores et micropores de l'argile pontée. Pour certains hydroxydes métalliques (Cr, Ni, Fer, Ti...), le matériau résultant est très utilisé dans le domaine de la catalyse.

I.3.2.4 Intercalation à la fois des cations inorganiques et des cations organiques

Le mécanisme de cette intercalation est similaire aux deux précédentes avec ceci de particulier qu'elle engage l'intercalation à la fois d'un cation organique et d'un cation inorganique dans l'interfeuillet d'une matrice argileuse naturelle. On parle aussi dans ce cas de co-intercalation. Le matériau résultant appartient à la famille des complexes inorgano-organo-argileux (CIOA) encore appelé argiles pontées mixte [44]. Les premiers travaux publiés sur l'application de ces complexes ont effectivement montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. Ce type de modification a été entrepris pour la première fois dans l'objectif de combiner au sein d'un même matériau à la fois une bonne micro et mésoporosité, une surface spécifique élevée et un caractère hydrophobe important afin d'optimiser l'adsorption des polluants et micropolluants organiques dans les milieux souillés. A titre d'exemple, on peut citer les travaux de Michot et coll. (1991, 1992, 1993) ; Montarges et coll. (1998) [173-176] qui ont consacré leurs

premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénoliques sur des smectites pontées à l'aluminium et coadsorbées par des molécules tensioactives cationiques et ont obtenu des résultats très intéressants. A travers ces résultats tirés de la littérature, il ressort également que, plus la chaîne hydrocarbonée du cation organique intercalé est longue, plus forte est le caractère hydrophobe du matériau CIOA. La co-adsorption du polycation métallique et du cation organique peut se faire soit de façon simultanée, on parle alors de protocole de co-intercalation, soit de façon successive et dans ce cas, on parle de protocole post-intercalation.

1.3.2.4.1 Protocole de co-intercalation

Pour l'approche co-intercalation, le cation organique (très souvent un ion alkylammonium) et le polycation métallique s'intercalent simultanément en une seule étape dans l'espace interfoliaire de l'argile naturelle. Ainsi, le protocole s'articule autour de deux étapes et consiste dans un premier temps à préparer une solution d'un mélange de cation organique et de polycations métalliques. Dans un second temps, une quantité donnée d'argile notamment une argile 2/1 est introduite dans la solution mixte précédente et l'ensemble est agité pendant un temps donné correspondant à l'équilibre. Plusieurs travaux relatifs à la synthèse des CIOA par co-adsorption sont recensés dans la littérature parmi lesquels ceux de Zielke et coll. (1988) ; Michot et coll. (1991, 1992, 1993) ; Srinivasan et coll. (1990), Montarges et coll. (1998) [173-176, 177, 178] qui ont consacré leurs premières recherches essentiellement aux tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des smectites pontées à l'aluminium et coadsorbées par des molécules tensioactives cationiques [44].

1.3.2.4.2 Protocole de post-intercalation

Dans cette approche, l'intercalation du cation organique et/ou inorganique se fait en deux étapes : la première consiste à préparer d'abord l'argile pontée simple par intercalation seulement des cations hydroxymétalliques qui seront transformés en ponts oxydes métalliques correspondant. Une fois que le complexe inorgano-argileux est obtenu, il est introduit dans une solution de cations organiques (ions alkylammonium). Ce dernier diffuse alors progressivement dans les micropores et mésopores présents dans l'espace interfoliaire de l'édifice inorganique préalablement synthétisé (CIA). Les CIOA obtenus par l'approche post-intercalation sont mieux organisés que ceux obtenus par l'approche co-intercalation. Comme les précédents matériaux, les CIOA obtenus par post-intercalation sont très hydrophobes et se prêtent avec succès aussi à l'adsorption des micropolluants organiques comme l'attestent les

travaux de Jiang et coll. (2002) [89] qui ont montré qu'une montmorillonite (Aldrich) intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'hexadécyltriméthylammonium HDTMA adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo et inorgano-montmorillonites [44]. Dans un autre travail, Shu et coll. (1997) [179] ayant utilisé trois matériaux différents pour l'adsorption de certains chlorophénols et nitrophenols sont arrivés à la conclusion qu'une montmorillonite pontée au zirconium et co-adsorbée par un tensioactif non ionique (Tergitol 15S-5) adsorbe d'importantes quantités de ces micropolluants organiques en comparaison avec une silicalite et une zéolite bêta.

I.4 Métaux lourds et pollution de l'environnement

Les métaux lourds représentent l'ensemble des éléments traces métalliques (ETM) qui constituent l'écorce terrestre. L'appellation "métaux lourds", pour désigner les éléments de traces métalliques, a été introduite pour la première fois en 1974 pour nommer les éléments dont la densité est supérieure à 4,5 [180]. Cette notion a été par la suite élargie pour désigner des éléments ayant différentes propriétés physiques et chimiques mais possédant tous une certaine toxicité [181]. Les métaux lourds font partie des 68 éléments chimiques dont la concentration dans la lithosphère est $< 0,1\%$. Les métaux lourds sont connus aujourd'hui pour leur forte toxicité et se différencient d'autres polluants toxiques par le fait qu'ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement et peuvent alors s'accumuler dans le biotope [182]. En effet, ingérés même à des faibles doses, les métaux lourds ont la capacité de s'accumuler dans les tissus des organismes vivants et dans le sang (bioaccumulation) [22, 23, 29-31, 83, 183]. A des concentrations dépassant un certain seuil, les métaux lourds causent alors de nombreux torts à la faune et à la flore du milieu contaminé provoquant ainsi le déséquilibre de cet écosystème. Le cadmium et le plomb font partie des trois métaux lourds les plus toxiques pour l'homme [180, 184-186]. Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, dans les milieux aquatiques, les sols et l'atmosphère. Contrôler alors leurs teneurs, dans les eaux de consommation en particulier grâce aux techniques simples et efficaces, représente pour les chimistes analystes un intérêt capital pour la protection de l'environnement. La présence des métaux lourds dans l'environnement a deux principales origines : une origine géologique et une origine liée aux activités humaines (anthropiques).

Origine géologique, elle englobe l'ensemble des processus naturels tels que l'altération des roches, l'érosion et l'activité volcanique [180, 187, 188].

Origine liée à l'activité humaine, elle comprend l'ensemble des activités de l'homme qui ont pour conséquence l'émission des métaux dans l'environnement. Il s'agit entre autres des feux de forêts [188], l'exploitation pétrolière et minière, la combustion des carburants fossiles, l'industrie de l'automobile, de peinture, de l'électronique, les activités métallurgiques et l'incinération de déchets industriels [189, 190].

I.4.1 Pollution de l'environnement par le plomb

I.4.1.1 Sources de pollution du plomb et ses différentes formes

Le plomb est un élément chimique de numéro atomique 82 et de masse molaire 207,2 g. Comme la plupart des métaux lourds, son origine peut être naturelle ou anthropique. Le plomb se retrouve dans tous les compartiments de l'environnement (atmosphère, sols et eaux) [2, 27]. La présence naturelle du plomb dans l'environnement est due aux phénomènes géologiques qui ont lieu à la surface de la terre (altération des roches, érosion, activités volcaniques...). Dans les sols, le plomb se retrouve communément sous forme de galène (PbS(s)). Il peut aussi se trouver sous forme d'anglésite (PbSO₄(s)), de cérusite (PbCO₃(s)) d'oxydes (monoxyde, dioxyde, trioxyde) de plomb et d'hydroxydes (Pb(OH)₂) [2, 184, 191, 192]. La concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg/kg [191, 193]. Cependant, l'essentiel du plomb que l'on trouve dans l'environnement est d'origine anthropique, c'est à dire résulte des activités humaines. Ainsi, on peut citer entre autres, la forte activité minière qui a pour conséquence le rejet des particules solides (poussières) riches en plomb, l'utilisation des tuyauteries en plomb dont la corrosion entraîne la contamination des eaux de consommation et la mauvaise gestion des eaux usées en provenance des industries de l'automobile (batteries et accumulateurs en plomb) et de la métallurgie. Le plomb peut également se retrouver dans l'eau et les sols lors de l'usure des anciennes peintures au plomb. Le carburant est sans doute la principale source de pollution en plomb liée à l'activité humaine. Cela s'explique simplement par l'ajout de dérivés alkylés du plomb (tétraéthyle et tétraméthyle de plomb) comme antidétonant dans le carburant. En effet, après la combustion du carburant, le plomb est relargé dans l'atmosphère sous forme de sulfate ou carbonates insolubles, d'oxydes peu solubles ou d'halogénures très solubles [6]. Ainsi, un cycle non naturel de plomb a été créé et dont les étapes s'enchaînent comme suit (i) le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes), (ii) les sels de plomb pénètrent alors dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées qui s'échappent des voitures, (iii) les particules les plus lourdes retombent au sol immédiatement, soit sous l'action du vent, soit sous l'action des pluies

acides et polluent les sols ou les eaux de surface puis les particules plus légères parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère pendant un temps assez long [5, 26, 27]. La pollution au plomb apparaît donc aujourd'hui comme un réel problème de santé publique à l'échelle mondiale. Le cycle du plomb qui découle de la pollution liée à l'activité de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb.

I.4.1.2 Toxicité du Plomb

La toxicité du Plomb est fortement liée au fait qu'il est non biodégradable. Le plomb ne se détruit pas, il change juste de forme. Le plomb n'a aucun rôle physiologique connu chez l'homme, sa présence relève nécessairement d'une contamination [194, 195]. L'intoxication par le plomb ou ses dérivés (vapeurs, sels, etc...) peut être chronique ou aiguë, professionnelle, domestique et/ou environnementale. Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par trois voies (i) inhalation de poussières d'oxyde de plomb, (ii) ingestion par consommation des eaux et des aliments souillés par le plomb ou ses dérivés et plus rarement par (iii) accumulation par voie cutanée [2]. Le plomb absorbé dans l'organisme par inhalation ou par ingestion est distribué par le sang à différents organes : le foie, les reins, la rate, la moelle osseuse et surtout les os. Les effets et conséquences sur les organes touchés sont nombreux et divers. Le saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication par le plomb. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang [185].

Effets sur le système nerveux : Le plomb est responsable d'atteintes neurologiques. En cas d'intoxication massive, l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une encéphalopathie convulsivante pouvant aller jusqu'au décès. En cas d'intoxication moins sévère, on a observé des troubles neuro-comportementaux et une détérioration intellectuelle. Le système nerveux central des enfants est particulièrement sensible à l'action toxique du plomb du fait qu'il est en état de maturation. Une encéphalopathie aiguë convulsivante apparaît généralement lorsque la plombémie est de l'ordre de 1,000 µg par litre de sang [194-196].

Effets sur la moelle osseuse et le sang : Le plomb sanguin ne représente que 1 à 2% de la quantité totale de plomb présente dans l'organisme; les tissus mous (reins, foie, rate...) en contiennent 5 à 10% et plus de 90% du plomb accumulé est fixé sur les os. Dans le sang, le plomb agit sur de nombreux métabolismes (calcium, vitamine D) mais plus particulièrement sur la synthèse de l'hémoglobine. Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des

globules rouges d'où l'apparition d'anémies plus ou moins marquées [197-199]. La présence de fortes doses de plomb dans le sang peut être à l'origine de cancer.

Le seuil de concentration maximale admissible de plomb par l'OMS dépend du milieu de contamination ; il est de 0,01 mg/L dans les eaux de consommation [39, 200] et de 5 mg/L dans les eaux de l'irrigation [3].

I.4.2 Pollution de l'environnement par le cadmium

I.4.2.1 Sources de pollution du cadmium et ses différentes formes

Le cadmium est un élément chimique de numéro atomique 48 et de masse molaire 112,4 g. A l'opposé du plomb, le cadmium est très peu utilisé dans la vie quotidienne du fait certainement de sa toxicité beaucoup plus forte que celle du plomb. Ainsi, la grande quantité de cadmium libérée dans l'environnement est d'origine naturelle suite aux phénomènes géologiques (altération des roches, érosions, volcans...). Le cadmium serait présent dans toutes les roches, mais de façon prépondérante dans les roches sédimentaires et plus particulièrement dans celles riches en carbone, sulfures et phosphates [191]. Le cadmium est un élément chalcophile, associé généralement au zinc. Dans les sols, Le cadmium peut s'associer au zinc sous forme de sulfures ($ZnS(s)$) (sphalérite ou blende et wurtzite) et sous forme de carbonates tels que la smithsonite ($ZnCO_3$) [201]. Il peut également se trouver dans des gisements de sulfures où il est présent sous la forme de greenockite ($CdS(s)$). Dans les eaux souterraines, selon la composition de l'eau, il peut aussi précipiter en tant que carbonate de cadmium ($CdCO_3$) ou d'hydroxyde de cadmium $Cd(OH)_2$ [202, 203]. Le reste est dû à l'activité humaine. Il s'agit notamment de l'activité minière, du rejet non contrôlé sur les sols, dans l'air, dans les eaux des déchets en provenance de l'industrie de l'automobile et de l'électronique (piles, batteries et accumulateurs cadmium-nickel) et de l'activité agricole. La production de fertilisants non naturels à base de phosphate est aussi une source importante de cadmium [4, 204]. En effet, après fertilisation des terres, une partie du cadmium est adsorbée par les plantes, une autre partie s'infiltré dans le sol jusqu'aux nappes souterraines et le reste est entraîné par les eaux de pluies et de ruissellement jusqu'aux rivières et fleuves [180, 184, 185, 205].

I.4.2.2 Toxicité du cadmium

Tout comme le plomb, le cadmium est très peu biodégradable. Cependant, il est plus toxique que le plomb et n'a aucun rôle biologique. A l'état métallique le cadmium est peu

toxique et ne le devient que lorsqu'il passe à l'état ionique. L'absorption de cadmium se fait essentiellement par la consommation des eaux souillées et la nourriture contaminée [206]. Les aliments qui sont riches en cadmium peuvent augmenter de façon importante les concentrations en cadmium du corps humain. On peut citer quelques exemples d'aliments riches en cadmium: le foie, les champignons, les moules, les mollusques, les crustacées, la poudre de cacao et les algues séchées [204, 205]. On est exposé à un niveau significativement plus élevé de cadmium lorsqu'on inhale les fumées de cigarette qui transportent le cadmium du tabac dans les poumons [4, 207]. D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. L'inhalation des fumées et des poussières riches en cadmium, peut sérieusement endommager les poumons et même entraîner dans certains cas la mort. Une fois présent dans le sang, le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie où il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins. Le cadmium s'accumule alors dans les reins et endommage par la suite les mécanismes de filtration [4, 198-202]. Autre conséquence de la présence du cadmium dans le foie est l'excrétion de protéines essentielles et de sucre hors de l'organisme avec d'autres dommages qui s'en suivent au niveau des reins. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété du corps. Les autres problèmes que peut provoquer une intoxication au cadmium sont les diarrhées, les douleurs d'estomac, les vomissements importants, la fragilisation et fracture des os, les échecs de reproduction et même probablement l'infertilité. Une perturbation du système immunitaire, l'altération de l'ADN et le développement de cancer sont également à souligner en cas d'intoxication aiguë et prolongée en cadmium [185, 186]. Le seuil de concentration maximale admissible de cadmium par L'OMS dépend du milieu de contamination. Il est de 0,003 mg/L dans les eaux de consommation [39, 199] et de 0,01 mg/L dans les eaux de l'irrigation [3].

I.4.3 Mécanisme d'adsorption des métaux lourds par les argiles naturelles

A cause de leur structure microcristalline, leur organisation en feuillets, leur groupements fonctionnels de surface, leur structure microporeuse, leur composition chimique, leur charge négative de surface et leur bonne capacité d'échange cationique, les argiles naturelles phylliteuses en particulier celles du type 2/1 sont très prisées pour l'adsorption des micropolluants organiques et inorganiques [208, 209]. L'adsorption est une opération au

cours de laquelle un support généralement appelé adsorbant fixe via les interactions physiques (physisorption) ou chimiques (chimisorption) une espèce chimique appelée adsorbat. Les interactions mises en jeu au cours d'une physisorption sont de faible énergie et sont facile à rompre tandis que celles mises en jeu au cours d'une chimisorption sont de grandes énergies donc difficile à rompre. Pour ce dernier, on a dans la plupart des cas, formation de véritables liaisons chimiques au cours de l'accumulation de l'espèce piégée. L'adsorption des métaux lourds dans les milieux souillés en particulier représente pour les chimistes soucieux de la protection de l'environnement un enjeu considérable. De façon générale, la rétention des métaux lourds dissouts dans une phase aqueuse sur un solide englobe plusieurs mécanismes :

- la précipitation qui engendre l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral,
- l'absorption qui correspond à la migration (diffusion) des espèces dissoutes vers l'intérieur des pores du solide (micropores et espace interfoliaire dans le cas des argiles),
- l'adsorption qui correspond à la fixation physique ou chimique des espèces ou éléments dissouts à la surface du solide (surface interne et surface externe),
- l'échange d'ions qui correspond à la substitution d'un ion initialement présent en position échangeable, (espace interfoliaire ou surface externe) par un ion métallique présent à l'état dissout dans la phase liquide.

Dans le cas particulier des argiles, ces mécanismes ont été réduits et modélisés dans la littérature selon deux principaux mécanismes : *la complexation* avec les groupements hydroxyles de surface et *l'échange d'ions* [99, 210-213]. Pour des raisons liées à leur structure et aux propriétés physicochimiques qui en découlent et qui ont été suffisamment présentées plus haut (surface spécifique élevée, capacité d'échange cationique élevée et présence de groupement hydroxyles à leur surface), les argiles 2/1 (spécifiquement ceux du groupe des smectites) constituent la famille des aluminosilicates la plus utilisée dans ce sens. Ce qui justifie une fois de plus le choix d'un minéral argileux de cette famille comme matériau argileux de base pour ce travail.

I.4.3.1 Adsorption par complexation

L'adsorption des métaux lourds sur les argiles (Ar) par un mécanisme de complexation se fait essentiellement sur les groupements hydroxyles (silanols et aluminols) non ionisés (Ar-OH) ou ionisés (Ar-O⁻), qui se trouvent soit en surface soit dans l'espace interfoliaire

(schéma 15). La complexation peut également se faire avec les oxygènes (O^{2-}) de l'inter feuillet. Ainsi, les argiles 2/1 qui contiennent une importante quantité de fonctions hydroxyle auront une grande capacité à complexer les métaux lourds. Toutefois, l'efficacité de la complexation sera fonction du pH du milieu d'accumulation. La protonation des $-OH$ en $-OH_2^+$ en milieu fortement acide va conduire à la répulsion électrostatique entre les ions métalliques et la surface de l'argile. A l'opposée, en milieu neutre, la forme non protonnée des fonctions $-OH$ soit $Ar-OH$ va permettre à l'argile de mieux piéger et avec une plus grande efficacité les ions métalliques [119, 214].

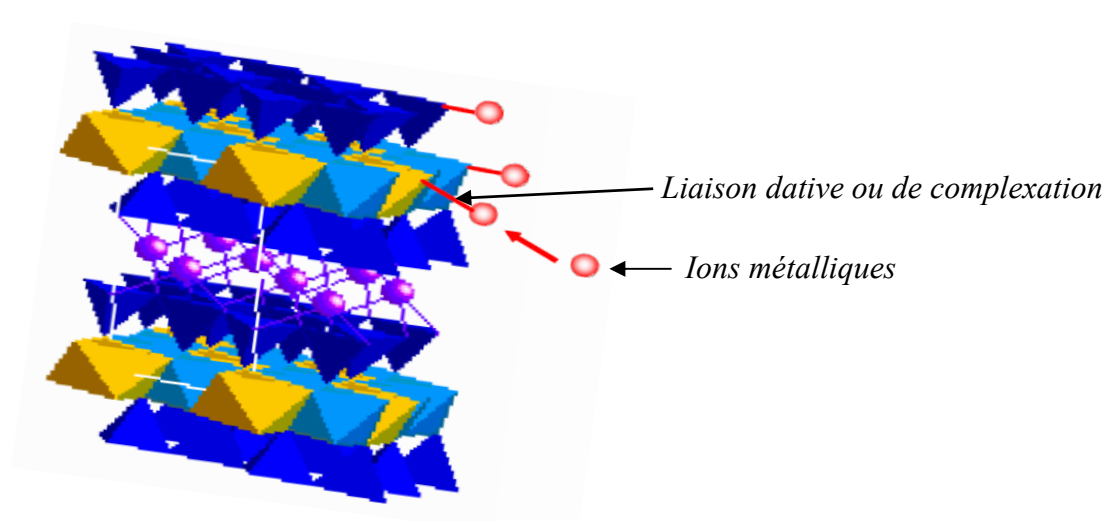


Schéma 15 : Mécanisme d'adsorption des ions métalliques par complexation en surface des argiles 2/1 [215].

I.4.3.2 Adsorption par échange cationique

L'échange ionique signifie un processus au cours duquel certains ions présents dans la structure sont remplacés par d'autres ions de même signe suivant un gradient de concentration jusqu'à obtention d'un équilibre entre la concentration des ions métalliques piégés et la concentration des ions restés dans la phase aqueuse. Ainsi, l'adsorption des ions métalliques par échange cationique va reposer sur un mécanisme de substitution de cations compensateurs préalablement présents dans l'espace interfoliaire de la matrice de l'argile de base par les cations métalliques de la phase liquide comme le montre le schéma 16 [120, 215, 216].

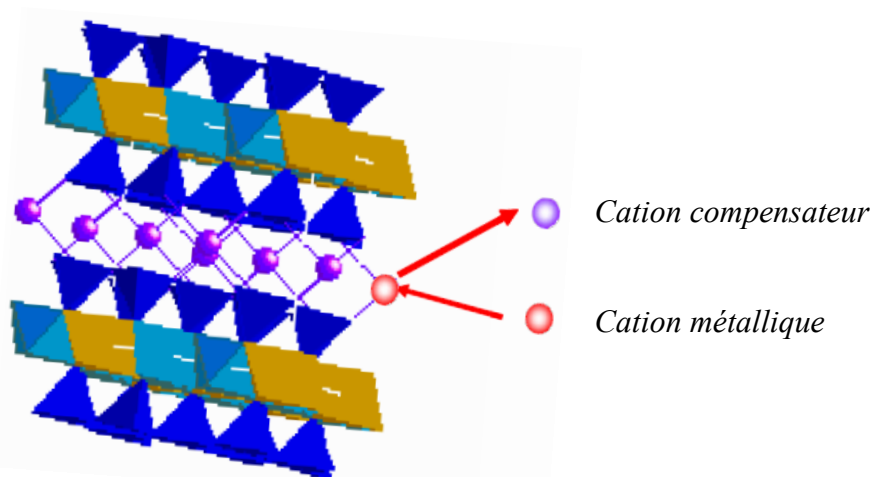


Schéma 16 : Mécanisme d'adsorption des ions métalliques par échange ionique dans l'interfeuillet (échange cationique interne) des argiles 2/1 [215, 216].

Les argiles 2/1, surtout ceux du groupe des smectites dont les propriétés gonflantes sont très intéressantes et remarquables et dont la capacité d'échange cationique et la surface spécifique sont élevées sont très prisées pour l'adsorption des ions métalliques par échange ionique ou cationique. L'adsorption des ions métalliques par échange cationique peut se faire à l'interfeuillet avec les cations compensateurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...) ou en surface au niveau de groupements fonctionnels ionisés à l'exemple les groupements silanols ou aluminols en bordure des feuillets d'argile passés sous la forme Ar-O^- [120, 215, 216]. L'échange ionique peut être le résultat de trois types de forces de liaisons : la force chimique, les forces physiques (électrostatiques et Van der Waals) et la combinaison des deux forces. Bien que l'adsorption des cations métalliques par échange ionique soit influencée par les facteurs tels le rayon des cations non hydratés, la charge des cations et leurs énergies d'hydratation [120, 217], il demeure tout de même que ce mode d'accumulation des ions métalliques reste très peu sélectif. La quantité d'ions métalliques accumulée par ce mécanisme reste également limitée. Ainsi, modifier les argiles naturelles pour une accumulation meilleure et sélective des ions métalliques présente un enjeu de taille pour un meilleur assainissement de l'environnement et peu onéreux.

I.5 Intérêt de la modification des argiles naturelles pour l'adsorption des métaux lourds et mise en œuvre d'un capteur électrochimique

I.5.1 Argiles modifiées et adsorption des métaux lourds

La modification des argiles naturelles pour une éventuelle application à l'adsorption répond à un besoin des chercheurs du domaine de l'adsorption de disposer des adsorbants

toujours plus performants et sélectifs vis-à-vis des espèces à piéger. Ainsi, modifier une argile naturelle pour l'utiliser comme adsorbant des métaux lourds consiste à conférer à ce matériau naturel de nouvelles propriétés particulières visant non seulement à augmenter sa capacité d'adsorption des ions de métaux lourds, mais aussi à la rendre plus sélective. La modification la plus connue allant dans le sens de la fixation des métaux lourds est celle qui consiste à greffer à la surface externe et/ou interne, par formation de liaisons chimiques fortes, des groupements organiques ayant une réactivité spécifique vis à vis de certains métaux lourds. Les groupements amine ($-NH_2$) et thiol ($-SH$) sont les deux principaux groupements organiques les plus sollicités à cet effet.

I.5.1.1 Le groupement Thiol

Cette fonction organique est généralement utilisée pour la modification des silicates en raison de son affinité prononcée pour certains ions métalliques ($Cd(II)$, $Pb(II)$, $Ag(I)$...) et plus spécifiquement le mercure (II) avec lequel l'affinité est plus forte. Les liaisons qui sont formées entre le groupement thiol et les ions métalliques sont essentiellement des liaisons de complexation. En effet, l'atome de soufre (S) de la fonction thiol, qui est un centre nucléophile dispose de ses doublets d'électrons libres pour former une ou plusieurs liaisons datives avec l'espèce métallique piégée. Les argiles thiolées sont très utilisées en extraction solide/liquide pour la dépollution des effluents industriels où ils fixent efficacement les ions métalliques ($Cd(II)$, $Pb(II)$, $Ag(I)$, $Hg(II)$...). Le mercaptopropyle est le fragment organique des précurseurs silicatés de greffage porteur du groupement thiol ($-SH$) le plus connu et le plus sollicité [29, 71, 132]. En dehors de la préparation des argiles thiolées par greffage des fragments organiques, on peut aussi noter la synthèse des organoargiles thiolées obtenues par intercalation à l'interfeuillet des molécules organiques possédant des hétéroatomes soufre (S) [24, 63].

I.5.1.2 Le groupement Amine

L'aminopropyletriéthoxysilane est l'un des précurseurs silicatés de greffage porteur de fragment organique aminé le plus connu et le plus utilisé comme source de la fonction amine ($-NH_2$) pour une modification par greffage. Tout comme les fonctions thiols, les fonctions amine, qui sont les centres riches en électrons du fait de la présence d'un doublet non liant d'électrons sur l'atome d'azote (N), présente une très grande affinité pour l'adsorption par complexation de certains ions métalliques. A titre d'exemple, les matériaux modifiés par

greffage des fonctions amine ont servi à piéger de façon quantitative et sélective le cuivre comme le montrent les travaux de thèse de Tonle [125] et ceux de Mathieu [218]. Dans certains cas, les argiles aminées ont également servi à piéger aussi le cobalt, le plomb, le nickel et le cadmium [22, 23, 72]. Cependant, connaissant le caractère acido-basique des fonctions amine, il est important de noter que l'efficacité de l'adsorption des espèces métalliques en milieu aqueux dépend fortement du pH du milieu d'accumulation.

I.5.2 Argiles modifiées et mise en œuvre d'un capteur électrochimique

Un **capteur chimique** est un dispositif simple destiné à identifier et à quantifier une espèce chimique dans une matrice plus ou moins complexe. Par ailleurs, c'est un dispositif dont le principe repose sur les interactions chimiques ou biologiques entre un élément de reconnaissance de l'analyte (système de reconnaissance) et ce dernier, qui transforme une information chimique ou biologique en signal quantitatif ou qualitatif facilement analysable [219]. Le système qui transforme la réponse mesurée par le système de reconnaissance en un signal physique mesurable est appelé transducteur. L'intensité du signal obtenu est proportionnelle à la concentration des espèces détectées.

On parle de **capteur électrochimique** lorsque le transfert de l'information s'effectue selon un mode électrochimique (ampérométrique, potentiométrique, conductrimétrique). Il se distingue des autres capteurs chimiques par la présence des charges actives. Les capteurs ampérométriques échangent la matière avec le milieu sous l'action d'un courant électrique. Le signal électrochimique est précédé d'une réaction redox. Ces capteurs peuvent être subdivisés en 3 classes à savoir : les capteurs à gaz, les capteurs d'espèces chimiques en solution et les biocapteurs. Le support qui sert de reconnaissance des espèces détectées pour un capteur électrochimique est appelé électrode ou plus précisément l'électrode de travail. Les électrodes conventionnelles telles que Pt, Hg, Au, Ag, carbone vitreux (CV)... sont capables de détecter une espèce chimique douée de propriétés redox par le biais d'une oxydation ou d'une réduction. Toutefois, il est important de noter que ces électrodes classiques présentent de graves limites liées à la sélectivité et à la sensibilité qui peuvent être considérablement améliorées en modifiant la surface de ces dernières. On distingue alors plusieurs méthodes de modification des électrodes classiques parmi lesquelles la modification à base de matériaux argileux naturels ou modifiés. L'utilisation des argiles naturelles ou modifiées comme matériaux d'électrodes est une conséquence directe de leur grande capacité à piéger certaines espèces chimiques (propriétés adsorbantes) le plus souvent à caractère polluants. Ainsi,

l'utilisation d'une argile comme matériau d'électrode doit être précédé d'une maîtrise de sa capacité à adsorber l'espèce que l'on désire détecter. En fait, la détection qui se conclut par l'obtention d'un signal est précédée par la reconnaissance de l'espèce à la surface de l'électrode (système de reconnaissance) qui s'opère à travers des interactions qui conduisent à l'adsorption de l'espèce détectée à la surface de l'électrode. Ainsi, plus la quantité d'espèces accumulées à la surface de l'électrode sera importante, plus le signal obtenu sera intense et meilleure sera la sensibilité du capteur résultant (électrode de travail). On distingue en électrochimie deux types d'électrodes modifiées à base d'argile : les électrodes à pâte de carbone (EPC) et les électrodes à film d'argile (EFA). Les premières utilisations des argiles comme modifiant de la surface des électrodes classiques furent réalisées par Bard et coll. entre 1983 et 1985 [76, 220]. Depuis lors, les électrodes modifiées par de l'argile suscitent un intérêt particulier pour les spécialistes de l'électrochimie et plusieurs modes de modifications ont été décrits tant aussi bien pour les applications électrocatalytiques [20, 59, 70, 75] que pour les applications électroanalytiques. Ainsi pour une meilleure sélectivité et sensibilité des électrodes modifiées, les argiles aminées et thiolées déjà bien connues pour leur affinité à fixer spécifiquement certains métaux lourds ont également été utilisées pour l'élaboration des nouveaux capteurs électrochimiques sélectifs et sensibles à la détection de cette catégorie de polluants (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ) [24, 63, 71, 79, 132].

I.6 Le paranitrophénol (PNP) et la pollution de l'environnement

I.6.1 Propriétés du PNP

Le PNP est un composé chimique de formule brute $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. C'est un micropolluant organique de la famille des composés nitro-aromatiques et en particulier du groupe des nitrophénols. Le PNP existe sous deux polymorphes à l'état cristallin. La forme alpha est incolore, instable à température ambiante et photo chimiquement stable. La forme beta est jaune, stable à température ambiante et qui vire peu à peu au rouge à la lumière. On trouve généralement le PNP sous un mélange de ces deux formes. En solution aqueuse, le PNP a une constante de dissociation (pKa) de 7,08 à 22°C [45, 221]. La couleur de la solution dépend fortement du pH: en milieu acide, la solution est incolore avec une prédominance de la forme alpha; en milieu basique, elle devient jaune vive avec une prédominance de la forme beta. Dans la zone de pH comprise entre 5 et 7, la solution a une couleur jaune clair, ce qui indique la présence des deux formes du PNP dans le milieu. A chaque forme du PNP correspond une structure avec des propriétés qui lui sont particulières. La forme alpha contient le groupement

nitro et le groupement hydroxyle tandis que la forme beta, bien qu'ayant encore le groupement nitro, a son groupement hydroxyle ionisé. Ce changement de couleur rend ce composé intéressant pour une utilisation en tant qu'indicateur de pH. La solubilité du PNP en solution aqueuse est de 11,6 g/L 20°C [45]. Sa température de fusion est de 114°C et celle d'ébullition de 239°C [221].

I.6.2 Origine de la pollution de l'environnement par le PNP

L'origine de la présence du PNP dans l'environnement est intimement liée à ces différentes utilisations. Le PNP est très utilisé dans l'industrie chimique comme précurseur pour la synthèse des produits pharmaceutiques, des colorants et de certains pesticides. Il est le principal précurseur de la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénéidine [222]. Le PNP est aussi utilisé comme activant dans la synthèse des peptides et de certains esters carboxyliques. C'est un intermédiaire de synthèse en chimie organique. Il est très utilisé dans l'industrie du textile et de l'agroalimentaire. Le PNP résulte aussi de la dégradation d'autres pesticides organophosphores dans le milieu naturel. C'est le principal métabolite de la dégradation du methylparathion, de l'ethylparathion, et du methylparaaxon qui sont des pesticides de la famille des herbicides [45, 221, 223, 224]. Parmi les pesticides dont le PNP est le principal produit de dégradation, le methylparathion (MP) est le plus connu et le plus utilisé [45, 13, 16, 225]. Le MP est un insecticide organophosphoré très utilisé aussi bien dans la lutte anti-acridienne que dans la riziculture. C'est un pesticide non systématique qui tue des parasites en agissant en tant que poison d'estomac. Son mode d'action consiste à commander, mâcher et sucer les insectes dans un éventail de récoltes, y compris les céréales, le fruit, les vignes, les ornementales, le coton et les cultures de plein champ [221]. Le MP est généralement appliqué en pulvérisation, principalement comme formulation émulsifiable de concentré. Après épandage, une partie s'infiltré par diffusion dans le sol et une autre partie, sous l'effet des eaux de pluie et de ruissellement est entraînée dans le milieu aquatique où il entame comme dans le sol un processus de dégradation dont le PNP est l'un des principaux produits. Le MP se dégrade assez facilement dans les sols sous l'action des microorganismes. Ainsi, sa persistance dans l'environnement est faible, et sa toxicité est beaucoup plus attribuée à ses produits de dégradation. Le MP a une demi-vie de 175 jours dans l'eau et de 10 à 60 jours dans un sol [45, 221, 223]. Son taux de dégradation augmente avec la température et l'exposition à la lumière du soleil. Le PNP, qui a un temps de demi-vie beaucoup plus long, de l'ordre de 1 à 3 ans, il est beaucoup plus toxique que le MP [45, 223]. C'est le principal

composé dosé dans les sols et dans les eaux de consommation ou de surfaces en cas de contamination en MP. Le PNP est également le principal composé dosé dans le foie en cas d'intoxication en paracétamol dont il est aussi un produit de dégradation [45, 223, 226].

I.6.3 Toxicité par le PNP

La toxicité du PNP est liée à sa faible biodégradabilité, à sa grande volatilité, à sa bonne réactivité avec la matière vivante et surtout à sa relative bonne solubilité en milieu aqueux (11,6 g/L) à 20°C [45, 223]. Le PNP est un composé de la famille des dérivés phénoliques dont la toxicité est essentiellement liée à leur capacité et à leur cinétique de biodégradation. On distingue deux types de dérivés phénoliques :

- les dérivés phénoliques naturels dont la biodégradation est en général très bonne, de sorte qu'une accumulation dans la flore ou la faune est peu probable. Leur dégradation par des bactéries est intégrale jusqu'à formation de dioxyde de carbone (gaz carbonique).
- les dérivés phénoliques synthétiques tels que le PNP qui ont en revanche une faible biodégradation, car certains d'entre eux ont une action bactéricide.

En effet, plus les dérivés phénoliques contiennent d'atomes de chlore ou d'azote, plus leur toxicité est forte. Ainsi, le pentachlorophénol est le plus toxique des chlorophénols, et le trinitrophénol (acide picrique), le plus toxique des nitrophénols [44, 65].

I.6.3.1 Toxicité chez les végétaux

En présence du PNP, tout comme d'autres dérivés du phénol, les cycles physiologiques et biologiques chez les végétaux se trouvent fortement perturbés. L'on note entre autres dysfonctionnements, la perméabilité passive, l'inhibition du développement et de la croissance [41, 42, 43].

I.6.3.2 Toxicité chez l'homme

La contamination par l'homme du PNP peut se produire par ingestion à travers les aliments souillés ou les eaux de consommation contaminées, par inhalation dans un environnement contenant des vapeurs de PNP ou lors de projections sur de grandes surfaces de la peau [10]. Le PNP est toxique pour l'homme même à de faibles concentrations et est à

l'origine de nombreux problèmes de santé. En effet lorsqu'il est ingéré par un processus de bioaccumulation, le PNP provoque des troubles digestifs liés à l'effet caustique du produit (brûlures bucco-oesophagiennes, douleurs abdominales et rétrosternales, nausées, vomissements), puis une atteinte systémique avec des troubles neuromusculaires (coma, myoclonies, convulsions) et cardio-vasculaires (hypotension et bradycardie) [227, 228]. Au contact avec le sang, le PNP interagit et forme la méthémoglobine, responsable de la méthémoglobinémie qui peut causer des cyanoses et des pertes de connaissance [45]. Lorsque l'intoxication est continue et se fait sur une longue durée, les manifestations précédentes peuvent se compliquer et provoquer une cytolysé hépatique, une nécrose tubulaire rénale (par action directe ou par précipitation de myoglobine dans les tubules) et d'œdème aigu du poumon. Au contact de la peau, le PNP peut provoquer des irritations. Sur l'œil, on peut observer une conjonctivite et une kératite avec parfois une réduction séquellaire de l'acuité visuelle. L'importance des troubles est liée à la concentration de la solution et à la rapidité du lavage oculaire. Inhalé, le PNP provoque une sécheresse des muqueuses respiratoires, une constriction nasale et une irritation de la gorge. La norme européenne fixe à 0,1 µg/L la concentration maximale tolérée de PNP dans les eaux de consommation [45]. L'OMS recommande pour le phénol et ses dérivés une concentration maximale de 1µg/L dans une eau potable bonne à la consommation [18, 46].

I.6.4 Adsorption du PNP sur les argiles naturelles ou modifiées

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments polluants organiques et inorganiques dissouts, même à l'état de traces. L'adsorption met en jeu un adsorbant (solide support) et un adsorbat qui est la molécule accumulée. L'opération d'adsorption exige des interactions qui retiennent la molécule piégée sur la surface du solide. L'adsorption des molécules à la surface des minéraux argileux notamment des minéraux argileux phylliteux est liée à leur structure microcristalline et microporeuse, à leurs groupements fonctionnels de surface et à leur charge globale de surface. L'efficacité de l'adsorption d'un composé à la surface d'un minéral argileux dépend aussi de la nature du composé, sa composition chimique, sa structure chimique et son état électrostatique. De par la mise en jeu des interactions de nature électrostatique, les minéraux argileux phylliteux à l'instar des smectites, ont une capacité d'adsorption de micropolluants organiques chargée positivement. Les micropolluants neutres portant un ou plusieurs groupements hydroxyle à l'instar du PNP sous sa forme alpha,

s'accumulent aisément sur les argiles phylliteuses par interactions de types hydrogène qu'ils établissent avec les groupements hydroxyles de surface de ces matériaux. Les micropolluants de charge négative sont repoussés par les argiles naturelles. Ainsi, pour une adsorption efficace de micropolluants organiques neutres à caractère hydrophobes et de micropolluants de charges négatives, il est nécessaire d'apporter au minéral argileux naturel, une modification chimique qui induit dans sa structure de nouvelles propriétés. Parmi les modifications chimiques les plus connues dans ce sens, il existe la modification par intercalation de surfactants neutres [94], anioniques [92] ou cationiques à l'exemple des ions alkylammonium [90-94] qui induisent dans la structure du matériau modifié résultant d'une part un caractère hydrophobe et d'autre part une charge de surface positive.

I.7 Conclusion partielle

Ce chapitre avait pour but de présenter la revue de la littérature sur les argiles naturelles et modifiées (propriétés physico-chimique et structure), sur les micropolluants organiques et inorganiques tels les métaux lourds (Pb(II) et Cd(II)) et PNP, leur pollution, leur toxicité et leur mode de fixation sur les matériaux argileux). Il ressort de cette recherche bibliographique que les argiles naturelles phylliteuses de type 2/1 et en particulier celles du groupe des smectites de part leur structure (microporosité, présences de groupements –OH de surface, présences des charges de surfaces), présentent de nombreuses propriétés (bonne capacité d'échange cationique, bonne capacité au gonflement par adsorption de molécules d'eau) qui font d'elles d'excellents matériaux d'adsorption de polluants et micropolluants dans les milieux souillés. Il ressort également de cette étude que, pour améliorer la sélectivité et la capacité des argiles naturelles à piéger certains polluants à l'instar des métaux lourds, des modifications chimiques diverses peuvent leur être apportées. Parmi les traitements chimiques apportés, l'on note la modification par greffage de fonctions organiques ou l'intercalation de composés organiques à réactivité spécifique dans l'espace interfoliaire de la matrice de l'argile naturelle comme c'est le cas pour ce travail. Le plomb et le cadmium sont des métaux lourds très toxiques pour les organismes vivants en général et pour l'homme en particulier. Ils sont rejetés dans l'environnement à la suite des phénomènes géologiques et/ou suite à l'activité humaine. Les argiles naturelles ou modifiées accumulent les métaux dans la plupart des cas par un mécanisme d'échange cationique et/ou par un mécanisme de complexation. L'application avec succès des argiles naturelles et modifiées pour la fixation des micropolluants organiques à l'instar du PNP et inorganiques comme les métaux lourds, explique leur incorporation dans l'élaboration de nouvelles électrodes sensibles et sélectives

utilisées en électroanalyse. Le chapitre qui suit présente les différents réactifs, les matériaux utilisés, le mode opératoire de la modification des argiles ainsi que les méthodes de caractérisation des matériaux et d'électroanalyse utilisés dans ce travail.

Chapitre II
Matériaux, Réactifs et Méthodes
Expérimentales

II.1 Introduction

La caractérisation d'un matériau permet entre autres, de connaître sa composition chimique qualitative et quantitative, de mieux comprendre sa structure et les différentes propriétés physico-chimiques qui en découlent. Il existe dans la littérature une diversité de techniques d'analyse utilisées à cet effet dont la combinaison ou la compilation des résultats obtenus dans chacun des cas permet d'atteindre avec efficacité les objectifs recherchés.

Ainsi, dans le présent chapitre, il sera, dans un premier temps, présenter le matériau argileux naturel utilisé, le protocole mise en œuvre pour sa purification, son prétraitement, les réactifs qui ont servi à sa modification et à la réalisation des autres expériences. Dans un second temps, une description des méthodes de caractérisation physico-chimiques de l'argile naturelle et organiquement modifiée ainsi que les méthodes électrochimiques utilisées pour la caractérisation des matériaux, la détection et l'électroanalyse du cadmium et du plomb. Enfin, une présentation succincte du principe de l'application des électrodes modifiées à base d'argiles dans le domaine électroanalytique sera faite pour une meilleure compréhension de l'objectif principal de ce travail.

II.2 Matériau et réactifs

II.2.1 Matériau

Le matériau naturel ayant servi de matrice pour la synthèse des organoargiles utilisées dans ce travail provient de la localité de Sabga située dans la Région du Nord-Ouest du Cameroun (Afrique Centrale). Cette argile a déjà fait l'objet de plusieurs caractérisations dans son état naturel (Tonle et coll. en 2003 et 2004) [132, 136]. Des résultats de cette caractérisation, il ressort que ce matériau est constitué en majorité (environ 80%) de montmorillonite (Tableau 2) qui est un minéral argileux phylliteux du groupe des smectites.

Tableau 2 : Composition minéralogique de l'argile naturelle de Sabga (Sa) [132].

Minéral	Montmorillonite	Quartz	Feldspath	ilménite	Cristobalite	Hématite	indéterminés
Teneur (%)	79,2	10	5	0,1	3	2,53	0,17

Cette argile notée **Sa** est caractérisée par une surface spécifique comprise entre 80 et 150 m²/g, une capacité d'échange cationique égale à 78,2 meq/g pour 100 g d'argile, ce qui lui confère de bonnes propriétés d'échange cationique [132, 136]. Des résultats DRX et ICP-

AES obtenus des travaux de Tonle [132], la composition chimique de l'argile naturelle **Sa** est donnée dans le tableau 3.

Tableau 3 : Composition chimique de l'argile naturelle **Sa** [132].

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.F.	Total
Pourcentage	53,65	23,89	3,63	I.d. (0.03)	0,54	0,35	1,42	1,77	0,78	0,13	13,82	99,95

II.2.2 Réactifs

Les réactifs utilisés sont de qualité analytique. Le **cetyltriméthylammonium (CTA⁺)** et la **thiourée** sont les deux molécules organiques qui ont servi à la modification de l'argile naturelle. La CTA⁺ est un cation organique constitué d'une longue chaîne carbonée (C₁₆). Il existe très souvent sous forme de sel, soit de chlorure (CTAC), soit de bromure (CTAB). Le schéma 17 ci-dessous nous donne la représentation de l'ion cetyltriméthylammonium.

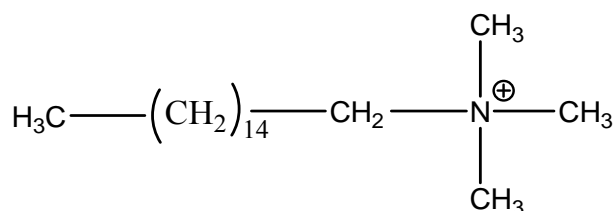


Schéma 17 : Structure de l'ion Cetyltriméthylammonium.

Les ions CTA⁺ s'intercalent facilement dans l'espace interfoliaire des argiles 2/1 suivant un mécanisme d'échange cationique avec les cations compensateurs présents dans l'espace interfoliaire de l'argile naturelle comme indiqué au chapitre précédent. On dénombre alors dans la littérature plusieurs travaux réalisés dans ce sens [74, 90, 130, 131, 158-160]. Les organoargiles résultants ont des applications variées selon les objectifs recherchés. Une fois intercalés, les ions CTA⁺ entraînent une augmentation de la distance interfoliaire et confèrent au matériau résultant des propriétés hydrophobes. Les ions CTA⁺ sont aussi connus dans la littérature sous l'appellation de tensioactif ou de surfactant. La thiourée dont la structure est présentée sur le schéma 18 est une petite molécule organique qui se présente sous forme de cristaux blancs et avec une assez bonne solubilité dans l'eau.

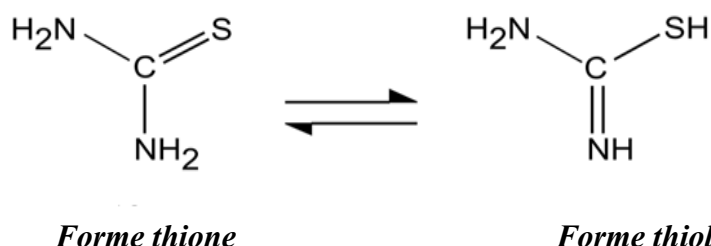


Schéma 18 : Structure de la molécule de thiourée et formes mésomères.

En tenant compte de sa structure spatiale et de la nature des atomes et hétéroatomes (N et S) qui entrent dans sa constitution, il apparaît que la thiourée pourrait présenter sous sa forme non protonée de bonnes propriétés complexantes des métaux lourds liés certainement à la disponibilité des doublets d'électrons non liants présents sur l'atome d'azote et de soufre. Dans plusieurs travaux de détection électrochimique du mercure [80, 84, 133], introduites à très petite quantité dans le milieu de détection, les molécules de thiourée permettent de mieux désorber par complexation le mercure résiduel resté accroché sur les sites de fixation de l'électrode de travail après une détection. Par effet mésomère, la thiourée existe sous deux formes comme l'indique le schéma 2, la forme thiol et la forme thione qui est la forme la plus stable. Son pH de début de protonation se situe autour de 2,1 [229]. Les autres réactifs ayant servi à la modification de l'argile naturelle, à sa caractérisation électrochimique via l'étude du comportement électrochimique des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ et à la détection du cadmium et du plomb sont tous consignés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Récapitulatif des réactifs utilisés au cours de ce travail.

Nom	Origine	Pureté	Formule chimique
Cetyltriméthylammonium Bromure (CTAB)	Merck	98%	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
Thiourée	Acros Organics	> 99%	CSN_2H_4
Acide Chlorhydrique	Prolabo	37%	HCl
Acide Nitrique	Riedel-de-Haen	65%	HNO_3
Acide sulfurique	Prolabo	95%	H_2SO_4
Acide hypochlorite	Prolabo	70%	HClO_4
Ethanol	Merck	96%	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Sodium Chlorure	Prolabo	99,5%	NaCl
Sodium Hydroxyde	Prolabo	99,5%	NaOH
Argent nitrate	Prolabo	99,9%	AgNO_3
Mercure nitrate	Prolabo	99,9%	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
Cadmium nitrate	Prolabo	99%	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Plomb nitrate	Prolabo	> 99%	Pb(NO ₃) ₂
Solution étalon de mercure	Prolabo	1000 mg/L	Hg(II)
Solution étalon de Plomb	Prolabo	1000 mg/L	Pb(II)
Solution étalon de cuivre	Prolabo	1000 mg/L	Cu(II)
Cuivre Acétate	Riedel-de-Haen	> 99%	Cu(CH ₃ COO) ₂
Hexaamine ruthénium (III) Chlorure	Acrôs Organics	98%	[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₃
Potassium Hexacyanoferrate (III)	Prolabo	98%	K ₃ [Fe(CN) ₆]
Potassium Chlorure	Prolabo	> 99%	KCl
Sodium Sulfate	Prolabo	100%	Na ₂ SO ₄
Fer(III) Sulfate	Normapur	> 99%	Fe ₂ (SO ₄) ₃
Zinc Sulfate	Riedel-de-Haen	> 99%	ZnSO ₄

II.3 Synthèse des organoargiles

Avant de servir à la synthèse proprement dite des organoargiles utilisées dans ce travail, l'argile naturelle brute prélevée subit au préalable un traitement (prétraitement).

II.3.1 Prétraitement de l'argile naturelle

Il s'articule autour de deux principales étapes qui consistent à collecter la fraction fine et à la convertir sous la forme homoionique.

II.3.1.1 Récolte de la fraction fine [125, 132]

Cette opération permet de récupérer les particules d'argile de taille inférieure à 2 µm et riche en minéral argileux. Ainsi, après le prélèvement, l'argile est nettoyée, séchée, broyée dans un mortier en porcelaine et passée intégralement à un tamis de 90 µm de diamètre de maille. Ensuite, 10 g de cette fraction argileuse sont placées dans 500 mL d'eau puis agitées à l'aide d'un barreau aimanté pendant 20 minutes. Après un passage aux ultrasons, la suspension argileuse est transvasée dans une éprouvette où la fraction fine est collectée sur la base de la loi de Stokes (Equation 1) qui donne une relation entre la distance parcourue par les particules d'argiles par unité de temps en fonction de leur taille et de leur densité.

$$v = \frac{2r^2(\varphi^s - \varphi^f)}{9\eta}g = cr^2 = \frac{x}{t} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec η est la viscosité du fluide (en Poise), v la vitesse de chute des particules (cm/s), r le rayon de la particule supposée sphérique (cm), φ^s la densité du solide, φ^f la densité du

fluide, c la constante de Stokes, g l'accélération de la pesanteur (cm/s^2) et x la distance parcourue par les particules en (cm) juste avant le siphonage au temps t (s).

En considérant $g = 9,78 \text{ m/s}^2$ à Yaoundé, $\phi^s = 2,65$, $\eta = 8,904 \cdot 10^{-3}$ Poises à 25°C on trouve que pour les particules de diamètre $< 2 \mu\text{m}$, le siphonage doit se faire après 6 h 51 min sur une distance $x = 10 \text{ cm}$. Ainsi, après avoir laissé au repos la suspension d'argile dans une colonne pendant 6 h 51 min, le surnageant est prélevé par siphonage à une profondeur de 10 cm. Le processus est répété plusieurs fois jusqu'à ce que le surnageant ne contienne presque plus de particule argileuse après sédimentation. Ce qui se traduit par son éclaircissement.

II.3.1.2 Conversion homo-ionique [125, 136]

Elle consiste à remplacer par échange ionique les cations compensateurs de l'espace interfoliaire de l'argile naturelle qui peuvent être de nature diverse par un même cation. Dans le cadre de ce travail, le cation sollicité pour cette substitution est l'ion sodium (Na^+). Cette conversion se fait en agitant 14 h durant, 2 g de la fraction fine dans 200 mL de NaCl 1 M. Après cette agitation, la suspension est centrifugée et le résidu est suspendu une fois de plus dans 200 mL de NaCl 1 M puis agité pendant 8 h. Le solide est de nouveau récupéré par centrifugation et lavé à l'eau distillée pour éliminer l'excès de NaCl (test négatif à l' AgNO_3). A la fin de cette opération l'argile obtenue est dénommée Sa(Na).

II.3.2 Procédure expérimentale de synthèse des organoargiles

La synthèse des argiles organiquement modifiées a consisté essentiellement à une co-intercalation en une seule étape d'un surfactant, l'ion CTA^+ par échange cationique et de la thiourée par diffusion simple dans l'espace interfoliaire du minéral argileux naturel comme l'indique le schéma 19 et probablement aussi dans les pores et micropores de surface. Le protocole de cette synthèse comporte trois principales étapes à savoir : une étape de préparation de la suspension d'argile sodique plus les modifiants organiques, une étape d'intercalation des espèces organiques dans la matrice d'argile naturelle et une étape de récupération du matériau synthétisé.

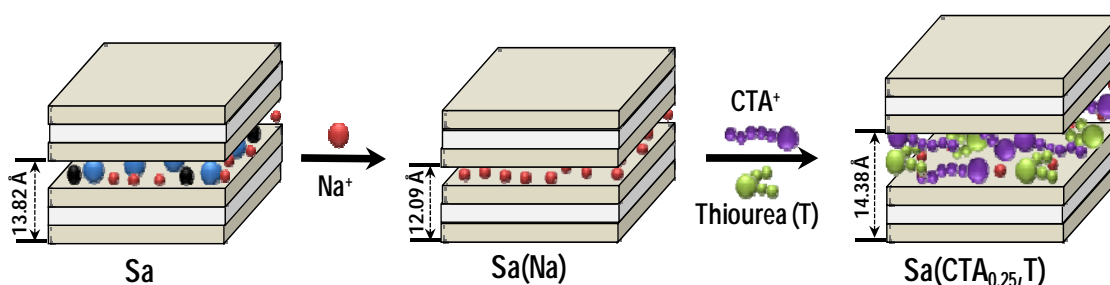


Schéma 19 : Mécanisme de la modification de la smectite naturelle par co-intercalation dans l'espace interfoliaire des espèces organiques (ions CTA⁺ et thiourée).

II.3.2.1 Préparation de la suspension argile sodique dans une solution de modifiants organiques

Les quantités en terme de nombre de mole de CTA⁺ et de thiourée utilisées pour la synthèse des organoargiles sont toutes une fonction de la CEC de l'argile naturelle Sa(Na). Ainsi, 0,044 g de thiourée, correspondant en terme de nombre de mole à 7,5 fois la CEC de l'argile Sa(Na) est pesée puis introduit dans un flacon de volume égal à 20 ml. Dans le même flacon, est introduite une masse **m** de surfactant CTAB, correspondant en terme de nombre de mole à une fraction **x** de la CEC de l'argile Sa(Na). Ce mélange est dissout dans 15 mL d'eau désionisée à pH 7. La suspension est obtenue en introduisant dans la solution précédente 0,1 g d'argile Sa(Na) puis l'ensemble est légèrement agité pour homogénéiser le mélange.

II.3.2.2 Intercalation des espèces organiques à l'interfeuille de l'argile naturelle

L'étape d'intercalation des molécules organiques dans la matrice inorganique nécessite un apport important d'énergie au système. Pour cela, la suspension est agitée sur une table d'agitation magnétique (Edmund Bühler GmbH SM-30) à la vitesse de 275 tr/min pendant 48 h environ à la température ambiante. Plusieurs échantillons de suspension ont été préparés en fonction de la quantité **x** de CTA⁺ utilisée. En effet, la quantité en mole de CTA⁺ utilisée est variée pour cinq valeurs de **x** qui représente une fraction de la capacité d'échange cationique de l'argile sodique Sa(Na) ($x = 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 0$). A l'opposé, la quantité de thiourée utilisée a été maintenue constante à une valeur de 7,5 fois la CEC mais toujours en excès par rapport à celle du CTA⁺. En s'appuyant sur les travaux antérieurs [74, 90, 130, 131, 158-160] les ions CTA⁺ s'intercalent dans l'interfeuille de l'argile naturelle Sa(Na) en grande partie par échange cationique dans l'espace interfoliaire. Par contre, les molécules de thiourée du fait de leur petite taille et de leur état électrostatique (neutre au pH de synthèse) s'intercalent, soit par insersion et progressivement dans l'espace interfoliaire qui aura connu un agrandissement notable du fait de l'intercalation du surfactant, soit à la surface ou dans les

micropores et mésopores présents dans la structure de l'argile naturelle de base Sa(Na) par simple diffusion.

II.3.2.3 Récupération du matériau synthétisé

Après l'agitation magnétique, les suspensions des matériaux synthétisés sont laissées au repos pendant deux jours avant d'être lavées. Le lavage permet d'enlever en bordures des feuillets d'argile l'excès de surfactant et de thiourée qui n'a pas été adsorbé. Pour cette synthèse nous avons procédé à deux lavages. Le premier avec 10 ml d'eau désionisée et le second avec 20 mL d'un mélange eau/éthanol absolu (95/5%). Après le second lavage, la suspension est centrifugée et le résidu solide est récupéré. Les matériaux ainsi obtenus sont des organoargiles de la famille des COA et symbolisé par Sa(CTA_x,T) ou CTA⁺ correspond à l'ion CTA⁺ utilisé à la teneur x au cours de la synthèse et **T** qui correspond à la molécule de thiourée. Ainsi, en fin de synthèse, on dispose en fonction de x cinq types de matériaux : Sa(Na,T) ; Sa(CTA_{0.25},T) ; Sa(CTA_{0.5},T) ; Sa(CTA_{0.75},T) et Sa(CTA_{1.0},T). Avant de s'en servir pour la modification de l'électrode de carbone vitreux utilisée pour la détection et à l'électroanalyse du plomb et du cadmium, les organoargiles ainsi synthétisées sont d'abord caractérisées par plusieurs techniques.

II.4 Méthodes physico-chimiques d'analyse des matériaux

II.4.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) [230, 231]

Les rayons X, découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, sont des radiations électromagnétiques ayant une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie qui permet de déterminer la structure micro et poly-cristalline des matériaux. L'analyse par diffraction aux rayons X ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés ou comportant un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

II.4.1.1 Principe de la méthode

La diffractométrie des rayons X (**DRX**) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière cristalline (Interaction rayon X – matière). L'état cristallin d'un matériau est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée des atomes est faite de plans parallèles et équidistants que l'on appelle plans réticulaires ($h k l$). Les distances inter réticulaires notées très souvent d

sont de l'ordre de 0,15 Å - 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Les distances inter réticulaires sont du même ordre de grandeur que les longueurs d'ondes des rayons X ; elles sont caractéristiques des familles de plan dans une structure cristalline donnée. Les distance inter réticulaires peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X. En pratique, un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ et parallèle est envoyé sur un cristal de matériau (schéma 20). Ce rayon est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la **loi de Bragg** suivante est respectée : $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ (différence de marche).

Avec n : ordre de la diffraction (nombre entier) λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X, d : distance entre deux plans réticulaires, θ : angle d'incidence des rayons X.

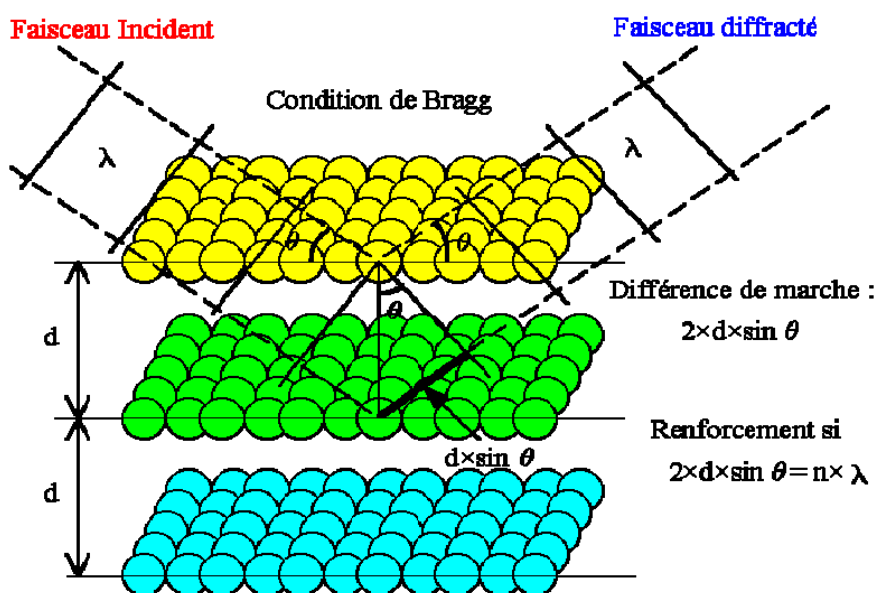


Schéma 20 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires [231].

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche ($2d \cdot \sin\theta$) des rayons qui rencontrent ces plans, soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de **rayons X** est dévié est égal à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance inter planaire ou inter réticulaire d . Ainsi, si l'on connaît la longueur d'onde λ du faisceau de **rayons X**, on peut alors mesurer l'équidistance d à partir de l'angle θ et identifier la nature du cristal correspondant. En fait, le résultat de la diffractométrie des rayons X sur un matériau est donné sous la forme d'un spectre encore appelée diffractogramme de rayon X qui présente les pics d'absorption des rayons X en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Ce

spectre est constitué d'un ensemble de pics ou raies qui correspondent chacun à une valeur d'angle 2θ donnée et équivaut donc chacun à une distance inter réticulaire bien précise. Ainsi, sachant que la distance inter réticulaire est caractéristique d'une organisation cristalline bien précise, le diffractogramme de rayon X obtenu après une analyse, permet par comparaison à une banque de données spectrales, de déterminer les différents états cristallins du matériau analysé.

Les minéraux argileux sont des matériaux constitués d'un ensemble de plan d'atomes empilés de façon à décrire des couches octaédriques et tétraédriques qui se superposent pour former un feuillet élémentaire. Les argiles phylliteuses (phyllosilicates) en particulier, sont caractérisées par un empilement de plusieurs feuillets élémentaires. La distance entre deux feuillets encore appelée distance interfoliaire ou interfeuillet est une caractéristique du type d'argile phylliteuse (1/1 ou 2/1). Ainsi, les minéraux argileux peuvent être caractérisés par diffraction des rayons X. Sur le spectre DRX d'un minéral argileux, la raie d_{001} observée sous un angle d'incidence $2\theta_1$ est caractéristique des familles de phyllosilicates. Cette distance est alors déduite à partir de la relation de Bragg ($n_1\lambda = 2d \sin \theta_1$). De même la raie d_{002} correspondant à un autre angle d'incidence θ_2 , se calcule à partir de la relation de Bragg ($n_2\lambda = 2d \sin \theta_2$). Il existe une relation entre la raie de premier ordre et celles des ordres suivantes :

$$d_{001} = 2d_{002} = 3d_{003} = \dots \dots \dots nd_{00n}.$$

II.4.1.2 Appareillage de diffraction aux rayons X et protocole.

La production des rayons X se fait généralement suivant le même procédé que celui utilisé en imagerie médicale. Des électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50 kV) pour bombarder une anode (ou anticathode) faite de matériaux dont la nature diffère selon les applications visées (schéma 21(a)). Les rayons X sont alors émis par l'anode. Les deux matériaux couramment utilisés pour l'anode sont le cuivre, qui produit des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ et le molybdène, $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$. Pour avoir une diffraction optimale, il faut utiliser un rayonnement de longueur d'onde du même ordre de grandeur que la taille du réseau (l'espace interatomique). C'est pourquoi les sources à base de molybdène sont adaptées à la résolution de structure sur monocristal de petites molécules. Le cuivre par contre est utilisé dans le cas des cristaux constitués de macromolécules.

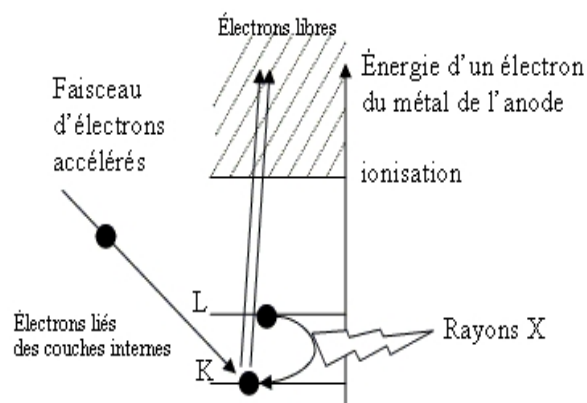


Schéma 21 (a) : Transitions électroniques responsables de la production de rayons X.



Schéma 21 (b) : Différents composants d'un diffractomètre des rayons X.

Pour avoir une diffraction optimale, il faut utiliser un rayonnement de longueur d'onde du même ordre de grandeur que la taille du réseau (l'espace interatomique). C'est pourquoi les sources à base de molybdène sont adaptées à la résolution de structure sur monocristal de petites molécules. Le cuivre par contre est utilisé dans le cas des cristaux constitués de macromolécules. Le schéma 21(b) montre les différents composants d'un diffractomètre des rayons X. Cet appareillage comprend un tube à rayons X (source des rayons X) qui envoie les rayons sur l'échantillon placé sur une lame de verre, un goniomètre support de la lame de verre qui tourne et permet de mesurer les angles de diffraction et en fin un détecteur pour mesurer l'intensité des rayons X diffractés sur l'échantillon.

La caractérisation DRX des matériaux pour ce travail a été réalisé au Centre de Catalyse pour la Recherche et l'Innovation de l'Université d'Ottawa (Canada) sur un spectromètre de type Phillips PW 1830, avec une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), alimentée par un générateur de 45 KV pour une intensité de courant de 40 mA.

II.4.2 Analyse BET des isothermes d'adsorption-désorption d'azote

II.4.2.1 Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz, de liquides ou de particules dissoutes en solution se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant. La fixation d'une espèce chimique à la surface d'un solide peut obéir à divers mécanismes. En fonction de la nature des interactions mises en jeu entre l'espèce fixée et la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption : la chimisorption qui met en jeu les interactions de

grande énergies et la physisorption qui met en jeu les interactions de faibles énergies. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent du solide est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle adsorbat l'espèce chimique qui s'adsorbe et adsorbant le solide sur lequel s'adsorbe les molécules piégées. Au chapitre précédent, les informations regroupées dans la littérature nous renseignent que plusieurs paramètres peuvent influencer la capacité d'adsorption des espèces à la surface d'un solide. Parmi ces paramètres, ceux liés à la structure du matériau : la surface spécifique (taille des particules et forme), taille des pores et volume des pores.

II.4.2.2 Isotherme BET et différents types d'isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'une espèce sur un solide à l'instar des argiles conduit à l'obtention d'une courbe appelée isotherme d'adsorption qui montre l'évolution des quantités d'espèces adsorbées (ions, liquide...) en fonction de la concentration. On distingue trois principaux modèles d'isothermes d'adsorption : le modèle de Freundlich, le modèle de Langmuir et le modèle de Brunnauer Emmet et Teller (BET). Ces différents modèles d'isothermes reposent chacun sur un ensemble d'hypothèses. Dans le cas particulier de l'isotherme BET utilisée dans ce travail, le principe consiste à étudier l'adsorption et la désorption des molécules d'azote à la surface des solides. La courbe de l'isotherme d'adsorption-désorption donne le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative à température constante.

Le modèle d'isotherme BET est basé sur une adsorption en multicouches et s'appuie sur les hypothèses suivantes [232]:

- la surface du solide peut être divisée en fractions de surface $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$, respectivement recouvertes par 0, 1, 2, ..., i couches de molécules adsorbées (Schéma 22).
- à tout moment, il y a équilibre entre la couche i et la couche i-1.
- la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la pression, c'est-à-dire au nombre de collisions entre molécules gazeuses et à la surface impliquée par le phénomène :

$$V_a = aSP \quad \text{où } a \text{ est un coefficient de proportionnalité, et } P_a \text{ la pression du gaz}$$

- La vitesse de désorption est directement proportionnelle à la surface et à un facteur de température analogue au facteur d'Arrhenius :

$$V_d = b.S.\exp(-Q/RT), \quad \text{où } b \text{ est un coefficient de proportionnalité.}$$

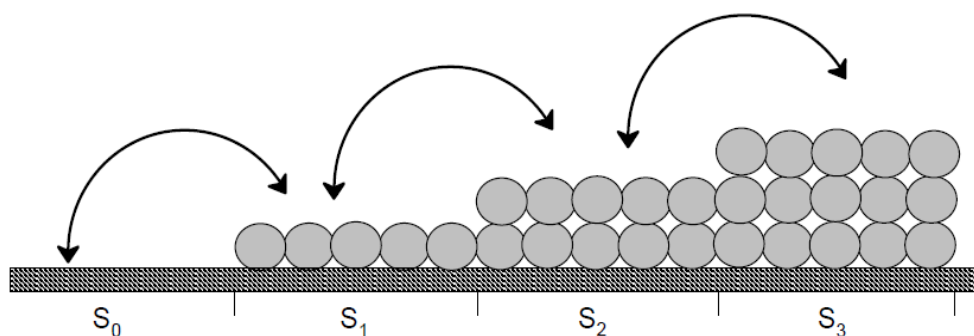


Schéma 22 : Modèle B.E.T. pour l'adsorption multicouche : $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$ sont respectivement recouvertes par 0, 1, 2, ..., i couches de molécules [233].

- la première couche adsorbée subit l'effet de la surface du solide et est très différente des autres, pour lesquelles l'effet de la surface est considérablement réduit. On pourra considérer que toutes les couches à partir de la deuxième sont identiques.
- dans les couches 2 à i , les molécules sont à l'état condensé, comme dans un liquide. On peut assimiler l'énergie Q qui les différencie d'une molécule gazeuse libre à l'énergie de liquéfaction du gaz E_L .

L'analyse par la méthode BET des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons d'argile naturelle et modifiées utilisées dans ce travail a été réalisée au Centre de Catalyse pour la Recherche et l'Innovation de l'Université d'Ottawa (Canada). L'appareillage utilisé est un spectromètre de marque COULTER SA 3100. Dans le principe, l'échantillon est d'abord introduit dans une cellule, puis dégazé sous vide à 110 °C pendant 16 h, avant d'être plongé dans un Dewar contenant de l'azote liquide. A partir de la loi des gaz parfaits, le volume occupé par l'échantillon est mesuré en injectant de l'hélium dans la cellule. Après avoir remis l'échantillon sous vide, de l'azote gazeux est progressivement injecté dans la cellule pour être adsorbé sur le solide.

La forme de l'isotherme d'adsorption, obtenue après le tracé de la courbe donnant le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative, est étroitement liée à la taille des pores, du volume des pores et de la surface spécifique du matériau support utilisé. D'après la nomenclature IUPAC (International Union Pure of Applied Chemistry), il existe six types d'isothermes (schéma 23) [233] :

Type I : Le matériau caractéristique de cet isotherme ne contient que des micropores qui se saturent pour de faibles valeurs de P/P_s ; avec P la pression d'équilibre d'adsorption et P_s la pression des vapeurs saturantes à la température d'adsorption. Il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées de P/P_s qui permettraient de remplir des mésopores (ce qui implique une horizontale sur la courbe).

Type II : il est caractéristique des solides non poreux ou macroporeux. Il indique une adsorption multimoléculaire. On n'observe pas de point montrant la fin d'une adsorption monocouche, ce qui indique soit un épaissement hétérogène et progressif de la couche d'adsorption, soit une superposition simultanée de monocouche et de multicouche. Ce type d'adsorption montre une certaine hétérogénéité au niveau de la surface du matériau.

Type III : il correspond au solide du même type que ceux de l'isotherme de type II. Toutefois, à l'opposé du type II, les interactions entre le matériau poreux et le gaz adsorbé sont faibles (peu ou pas d'adsorption). Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

Type IV : il est identique à celui du type II pour les basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un matériau mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général une hystérésis entre les courbes d'adsorption et la courbe de désorption.

Type V : il est du même type que l'isotherme de type IV mais les interactions matériau poreux/gaz adsorbé sont faibles (peu d'adsorption ou pas). Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

Type VI : il correspond à des solides poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres. Ce type d'isotherme est très rare et ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

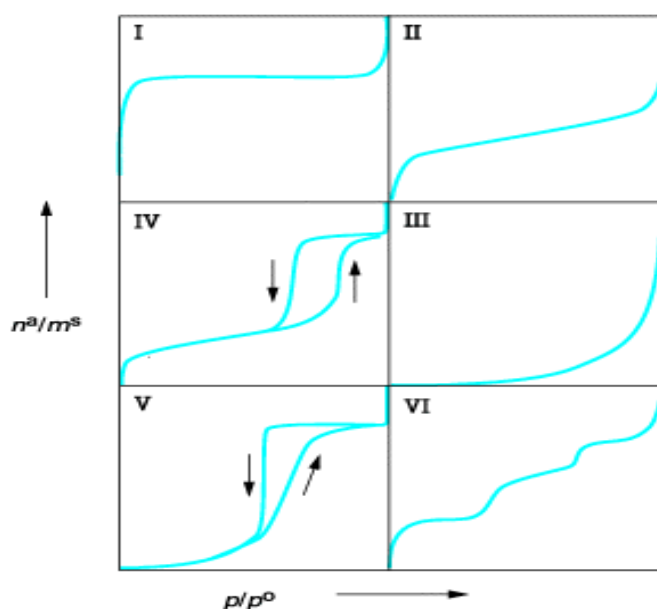


Schéma 23 : Différents types d'isothermes d'adsorption physique de vapeurs condensables d'après l'IUPAC [233, 234].

Toutefois, il est utile de noter que dans la pratique, les isothermes obtenues ne correspondent que rarement de manière rigoureuse à l'un des types cité ci-dessus. Il faut donc

interpréter chaque partie de l'isotherme en fonction des différents types connus pour mieux analyser une isotherme expérimentale.

II.4.2.3 Différents types de boucles d'hystérésis

En superposant sur un même graphe la courbe de l'isotherme d'adsorption et de désorption, on obtient dans certains cas une boucle d'hystérésis. On dénombre quatre types d'hystérésis différents (schéma 24) dont l'analyse contribue à mieux connaître la nature des pores présent dans la structure d'un matériau (taille, volume...).

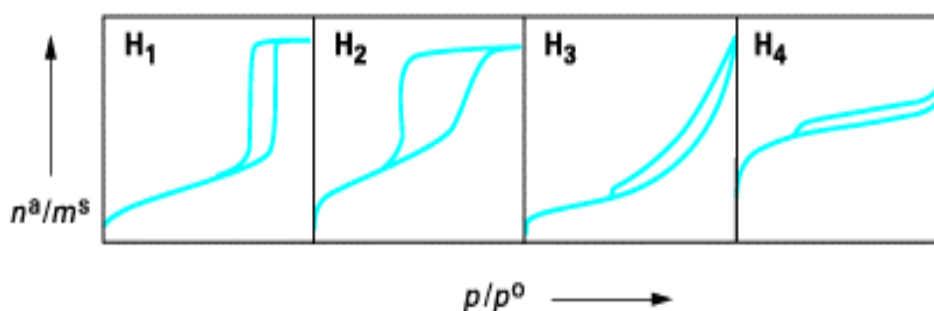


Schéma 24 : Différents types de boucles d'hystérésis d'après l'IUPAC [234].

Les deux boucles d'hystérésis, notées H_1 et H_2 , apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation et qui sont vraiment représentatives des adsorbants mésoporeux. La boucle d'hystérésis H_1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores. La boucle d'hystérésis H_2 est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Les deux boucles d'hystérésis, notées H_3 et H_4 , apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1. La boucle d'hystérésis H_3 , observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie. La boucle d'hystérésis H_4 est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

Etant donné que l'isotherme d'adsorption et la forme de l'hystérésis dépendent de la texture du matériau d'adsorption, on peut également, de façon réciproque, déterminer les

différents paramètres caractéristiques de la texture du matériau (surface spécifique, taille et volume des pores par exemple) si l'on connaît la forme de sa boucle d'hystérésis.

II.4.2.4 Détermination de la surface spécifique par la méthode BET (S_{BET})

La relation définissant l'isotherme B.E.T. d'adsorption en multicouches peut se mettre sous la forme suivante :

$$A - \frac{P}{V(P_0 - P)} - \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \dots \dots \dots \text{(Eq. 2)}$$

V et V_m sont respectivement le volume adsorbé et le volume nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche, P et P_0 sont respectivement, la pression du gaz à un instant t de la mesure et la pression de liquéfaction du gaz à la température de l'isotherme. Le membre de gauche de cette équation est appelé **fonction B.E.T.**

C est la constante relative à l'enthalpie d'adsorption.

$$C = \text{constante} \cdot \exp\left(\frac{Q_a - E_L}{RT}\right) \dots \dots \dots \text{(Eq. 3)}$$

En traçant $A - \frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ on obtient une droite de pente $\frac{C-1}{V_m C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$

A partir de V_m on peut grâce à la loi de Mariotte ($PV_m = N_m RT$) calculer le nombre N_m de molécules nécessaires pour recouvrir la surface d'une monocouche d'adsorbat. La surface totale S de l'échantillon est égale à N_m multiplié par la surface σ_0 occupée par une molécule d'adsorbat. σ_0 peut être calculée à partir de la densité du gaz liquéfié et en admettant que les molécules adsorbées forment un plan compact. Un calcul simple peut alors fournir la relation suivante :

$$\sigma_0 = 2\sqrt{3} \left(\frac{M}{4\sqrt{2}DN_0} \right) \dots \dots \dots \text{(Eq. 4)}$$

Avec N_0 le nombre d'Avogadro, M et D respectivement la masse molaire et la densité du gaz liquide. Toutefois, la méthode décrite ci-dessus présente quelques ambiguïtés. En effet, le volume poreux et la surface spécifique ne tiennent pas compte de la microporosité et peuvent varier en fonction de la molécule sonde utilisé (Kr ou N_2).

II.4.2.5 Estimation de la distribution de la taille et du volume des pores

L'estimation d'une distribution de taille et volume des mésopores nécessite d'analyser soigneusement l'allure de la boucle d'hystérésis. Un pore est une cavité fermée ou ouverte. Selon la nomenclature IUPAC, on distingue différents types de pores [234].

Micropores : $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$ Mésopores : $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$

Macropores : $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$ Mégapores : $d_{\text{pore}} > 7500 \text{ nm}$

Pour déterminer la distribution des tailles de pores, il est préférable d'utiliser l'isotherme de désorption qui est plus représentative de l'équilibre, car pour la désorption, on peut admettre que l'angle de contact α est nul. La méthode de calcul repose sur le tracé du volume de gaz en fonction de l'épaisseur du film monomoléculaire du même gaz. Le diagramme obtenu dit d'épaisseur, est utilisé par la suite pour évaluer de façon qualitative et quantitative la porosité de l'adsorbant. L'épaisseur du film est calculée soit par l'équation de Hasley (Eq. 5) soit par l'équation de Harkins et Jura (Eq. 6)

$$t = 3,54 \left[\frac{5}{2,303 \log \left(\frac{P_0}{P_g} \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (\text{Eq. 5})$$

$$t = \left[\frac{13,99}{\log \left(\frac{P_0}{P_g} \right) + 0,034} \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (\text{Eq. 6})$$

En traçant la courbe représentant le volume adsorbé en fonction de l'épaisseur calculée du film, l'ordonnée (Y) de la courbe (t-plot) est convertie du volume du gaz qu'il est en volume du liquide pour donner celui des micropores. La pente α de la section linéaire du graphe sert au calcul de l'aire spécifique des mésopores ou micropores. Les formules correspondantes sont les suivantes :

$$\text{Volume des micropores} = (0,001547 \times Y)$$

$$\text{Aires spécifiques mésopores} = (1547 \times \alpha)$$

Les calculs permettent également d'obtenir l'aire spécifique (A) des micropores

$$A = \text{Aire spécifique BET} - \text{Aire spécifique des mésopores.}$$

II.4.2.6 Détermination de la surface spécifique des argiles phylliteuses par la méthode BET (S_{BET})

La mesure de la surface spécifique des minéraux argileux phylliteux par la méthode BET s'appuie sur l'adsorption des molécules d'azote. Elle ne met pas en jeux des interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs des surfaces spécifiques beaucoup plus

faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates [101, 235, 236]. En dehors de la méthode BET, il existe une autre méthode de mesure de la surface spécifique des minéraux argileux qui consiste à introduire progressivement un réactif dans une suspension aqueuse du matériau qui va alors s'adsorber jusqu'à saturation. Avec cette dernière méthode, la mesure est meilleure lorsque le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié, afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires (surface interne). Helmy et coll. [127-129] ont démontré que la valeur de la surface spécifique mesurée par cette méthode est dépendante du réactif chimique utilisé pour la mesure (capacité à établir les interactions sur toute la surface interne et externe). De même, Kahr et coll. [130] ont également démontré que cette méthode qui consiste à utiliser un réactif (exemple du bleu de méthylène) est beaucoup plus précise que la méthode BET, pour la mesure de la surface spécifique des montmorillonites de même que pour d'autres phyllosilicates. Ainsi, la surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de 600 à 800 m²/g alors qu'une mesure par la méthode BET donne des valeurs de l'ordre de 40 m²/g [237].

II.4.3 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (SIRTF)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant la spectroscopie d'absorption. La Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (SIRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via l'analyse des bandes d'absorption du rayonnement IR, d'identifier des fonctions chimiques présentes dans un matériau. Ainsi, elle peut être exploitée pour l'identification d'un composé [238]. L'analyse par spectroscopie IR permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques qu'inorganiques.

II.4.3.1 Principe général

Le domaine infrarouge (IR) du spectre électromagnétique peut être divisé en trois régions selon les longueurs d'onde : le lointain IR entre 25 et 1000 µm (4000 – 13000 cm⁻¹), le moyen IR entre 2,5 et 25 µm (400 – 4000 cm⁻¹) et le proche IR entre 0,75 et 2,5 µm (10 – 400 cm⁻¹). En fonction de la structure et de la composition chimique de l'échantillon analysé, dans chaque gamme de longueur d'onde, des phénomènes différents seront observés en spectroscopie IR. Le domaine infrarouge (moyen infrarouge) situé entre 2,5 – 25 µm (4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹) correspond au domaine d'énergie de vibration de la majorité des molécules organiques et inorganiques [239]. Dans la pratique, lors de l'analyse, un

rayonnement polychromatique est envoyé sur l'échantillon de matériau analysé. A la sortie du tube contenant l'échantillon, on constate que l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement. Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et entraîne l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [240]. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Généralement, le spectre IRTF donne l'absorbance A en fonction du nombre d'onde (ν (cm^{-1})). Les spectres IRTF permettent une analyse qualitative et quantitative des liaisons chimiques et par conséquent les fonctions chimiques qui constituent un échantillon de composé ou de matériau [238]. En effet, pour un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre sur un spectre IR un ensemble de bandes ou pics d'absorption apparaissant chacun à une longueur d'onde bien précise (**Informations qualitatives**) et dont l'intensité de chacun sera, suivant la technique d'échantillonnage, une fonction de la concentration de la liaison chimique ou groupe chimique correspondant (**Informations quantitatives**) [241].

II.4.3.2 Méthodes d'échantillonnage en spectroscopie IRTF

Le choix de la technique d'échantillonnage dépend fortement de la nature de l'échantillon. Plusieurs méthodes d'échantillonnage ont été mises au point pour la caractérisation de composé ou matériau d'état physique différent par spectroscopie infrarouge avec l'emploi d'accessoires spécifiques parmi lesquelles *la méthode par transmission /absorption et la méthode par réflexion totale atténuée* [242].

➤ *Méthode par transmission /absorption*

Pour cette méthode, on définit $I_{\text{source}}(x)$, l'intensité globale du rayonnement émis par la source en fonction du retard et $I(x)$, l'intensité transmise au détecteur après passage à travers l'échantillon. Enfin, $I_0(x)$ est défini comme l'intensité transmise au détecteur après passage dans le spectromètre sans l'échantillon (souvent défini comme la référence). Suite à la mesure du rayonnement enregistré par le détecteur, et après conversion de l'intensité de ce rayonnement par transformé de Fourier inverse (passage de $I(x)$ en $S(\lambda)$), on définit le spectre soit en transmittance T , soit en absorbance A de la manière suivante :

$$T(\lambda) = S(\lambda)/S_0(\lambda) \text{ et } A(\lambda) = \log(S_0(\lambda)/S(\lambda)) = \log(1/T) \dots \dots \dots (\text{Eq. 7})$$

Pour les matériaux solides, les analyses en transmission nécessitent une préparation spéciale de l'échantillon. En effet, le matériau à analyser est broyé en poudre puis est dispersé dans une matrice de KBr transparente aux IR, le tout est comprimé sous pression pour former une pastille aisément manipulable [243] avant d'être analysé. Cependant, cette méthode nécessite un prélèvement et un broyage destructif de l'échantillon.

➤ **Méthode par réflexion totale atténuée (ATR)**

La réflexion totale atténuée, communément appelée ATR (attenuated total reflection) est le deuxième mode de mesure en spectroscopie IRTF. Le principe de l'ATR est détaillé dans le schéma 25. L'échantillon est placé puis pressé sur un cristal transparent en IR mais d'indice de réfraction élevé (ZnSe, diamant, germanium) appelé élément à réflexion interne. Un faisceau optique est envoyé sur l'échantillon. Le Principe du dispositif ATR est de faire subir au faisceau optique reçu plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et le cristal transparent en IR. $I_{\text{source}}(x)$ est l'intensité lumineuse globale émise par la source en fonction du retard et $I(x)$ est l'intensité après réflexion sur l'échantillon. En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial traverse le cristal (diamant dans l'exemple) et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur [239, 244].

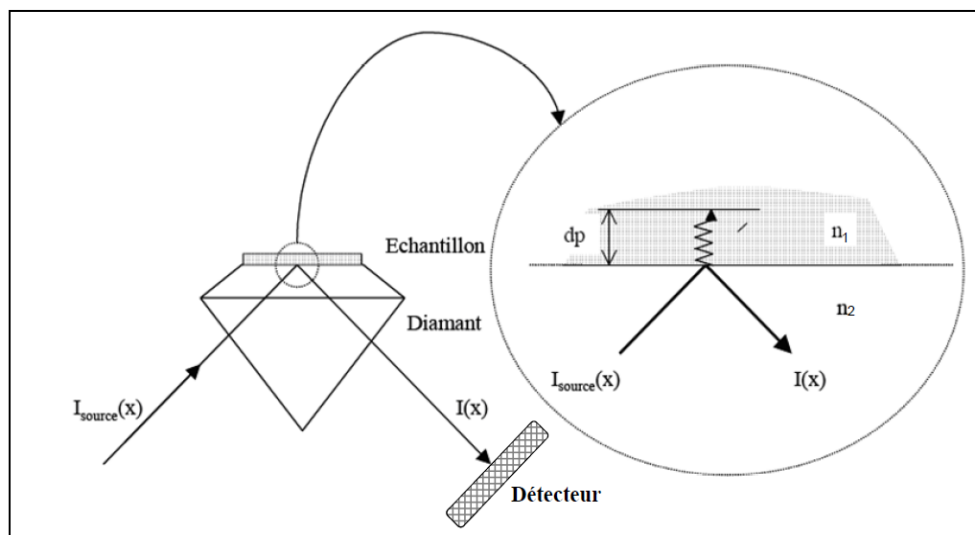


Schéma 25 : Principe de la réflexion totale atténuée sur cristal en diamant [239, 243].

En effet, la particularité du cristal, outre sa haute résistance, est qu'il possède un indice de réfraction généralement élevé ($n_2 = 2,43$ pour le diamant par exemple) et dans la plupart

des cas supérieur à celui de l'échantillon (n_1). En réalité, le phénomène peut être perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal. De ce fait, une partie de l'énergie lumineuse est retenue et **la réflexion totale est dite atténuée** [244]. Il est établi que la profondeur de pénétration (d_p) des ondes évanescentes dans l'échantillon dépend de la longueur d'onde λ , de l'angle α d'incidence du faisceau par rapport à la normale à l'intérieur du cristal et des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon, nommés respectivement n_2 et n_1 selon la formule de Harrick (1979) :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_2 \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \dots \dots \dots \text{(Eq. 8)}$$

L'ATR nécessite moins d'échantillon et est moins destructive (l'échantillon peut être récupéré), cette méthode n'est cependant pas optimale car la transmission au travers des diamants de l'enclume impacte le spectre résultant.

Pour ce travail, la spectroscopie infrarouge a été réalisée au Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé I par échantillonnage par la méthode réflexion totale atténuée (ATR) à l'aide d'un Spectromètre IRTF Module ATR Diamant (Alpha-P Bruker). La gamme de nombres d'onde balayée est comprise entre 375 cm^{-1} et 4500 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} et une précision de $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre IR obtenu correspond à la moyenne de 26 spectres enregistrés successivement.

II.4.4 Analyses élémentaires

L'analyse élémentaire est une technique d'analyse qui permet de déterminer les pourcentages massiques d'éléments dans un échantillon de matériau. Le dispositif expérimental est constitué d'un four couplé à un détecteur ou analyseur qui sert à identifier les différents éléments organiques présents dans la substance analysée. Dans la pratique, un échantillon donné de masse m placé dans une capsule en étain est introduite dans un four où il subit une combustion jusqu'à 940 °C en présence d'un catalyseur anhydre tungstique (WO_3) et sous courant d'oxygène pendant un temps t très court. La décomposition des éléments présents génère du CO_2 (g), l'eau H_2O (g), les oxydes d'azote NO_x (g) et de soufre SO_x (g). Les copeaux de cuivre placés dans le four permettent de réduire les oxydes d'azote en diazote et permettent également de piéger l'excès d'oxygène dans le four. La chambre à combustion est constamment traversée par un courant d'hélium permettant aux produits d'être transportés vers le détecteur.

L'analyse élémentaire des échantillons d'argile naturelle et d'argiles modifiées utilisées dans ce travail a été réalisée au Service d'Analyse Élémentaire de l'Université de Lorraine (France), sur un appareil Thermofinnigan Flash EA 1112. Cette analyse a permis de déterminer les taux d'hydrogène, de carbone et d'azote présents dans nos échantillons. Le taux de soufre présent dans les matériaux n'a pas été estimé par cette méthode probablement du fait de sa faible teneur qui est inférieure au seuil de détection de l'appareil en soufre soit à une interférence prononcée du signal des oxydes de soufre SO_x avec les atomes de silicium du matériau naturel.

II.4.5 Analyse par spectrophotométrie d'absorption Ultra-violet (UV)

La spectrophotométrie d'absorption est une technique d'analyse des espèces en solution basée sur l'absorption d'une radiation lumineuse dans une gamme de longueur d'onde bien déterminée et bien définie. Ainsi, pour analyser une espèce avec cette technique, il est important de connaître la gamme de longueur d'onde (λ) dans laquelle elle absorbe et au mieux, connaître la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}) du composé analysé. Pour ce travail, la quantité de thiourée adsorbée sur les organoargiles synthétisées par unité de masse a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption dans le domaine spectral de l'Ultra-violet à un $\lambda_{max} = 236 \text{ nm}$ qui correspond à la longueur d'onde maximale d'absorption de la molécule de thiourée. Les analyses ont été effectuées au LCPME de l'Université de Lorraine à Nancy (France).

II.4.5.1 Dispositif expérimental et fonctionnement

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est constitué d'un spectrophotomètre UV-Vis de la marque Agilent Technologies Cary - 60 UV-Vis couplé à un ordinateur équipé d'un logiciel approprié qui permet de transformer les résultats collectés après balayage entre 400 et 190 nm en un graphe facile à interpréter. Ces graphes donnent l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ de l'espèce analysée, $A = f(\lambda)$. Pour chaque graphe, A correspond au maximum du pic en ordonnées et en abscisses à la longueur d'onde correspondant et qui équivaut à λ_{max} . Dans son principe de fonctionnement, 1 mL d'une solution de concentration C (mol/L) en espèce analysée contenu dans une cuve de longueur l (cm) est placé dans le spectrophotomètre. Ensuite, un faisceau de lumière monochromatique de longueur λ et d'intensité I_0 est envoyé sur la cuve et ressort avec une intensité $I < I_0$. On démontre que

$$-dI = \epsilon C I dl \dots\dots\dots(\text{Eq. 9})$$

Où ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$) est le coefficient d'absorption molaire. Après intégration, on a

$$I = I_0 e^{-\epsilon C l} \dots\dots\dots(\text{Eq. 10})$$

On en déduit la loi de Beer-Lambert donnée par l'équation

$$A = \text{Log}(I_0/I) = \epsilon C l \dots\dots\dots(\text{Eq. 11})$$

De même on en déduit la transmittance (T) $T = I_0/I = e^{-\epsilon C l} \dots\dots\dots(\text{Eq. 12})$

L'équation 11 montre bien que l'absorbance A est une fonction linéaire de la concentration C de l'espèce analysée.

II.4.5.2 Protocole expérimental / Mode Opérateur

Le mode opératoire de la détermination de la quantité de thiourée adsorbée sur les organoargiles par spectrophotométrie UV consiste à d'abord désorber la thiourée préalablement fixée dans les échantillons de matériau en l'agitant dans une solution acide eau/alcool. Ainsi, une masse m d'organo-argile est suspendue dans une solution eau/éthanol (70/30%) acidifiée au HCl (pH = 1,5). L'ensemble est agité pendant 24 h sur une table agitante pour provoquer la désorption en solution des molécules de thiourée puis le surnageant est récupéré par filtration. Ensuite, une droite d'étalonnage, intensité d'adsorption UV de la thiourée dans les conditions expérimentales de désorption décrit précédemment en fonction de la concentration de thiourée, $A = f(C)$ est construite pour les solutions artificielles de titres connus allant de 10^{-6} à 10^{-4} M. Avant l'analyse des quantités de thiourée dans le surnageant de chacun des échantillons de matériaux, le filtrat est d'abord dilué de sorte que sa concentration soit contenue dans la gamme de concentration de la droite de calibration. Une fois que l'absorbance de la thiourée dans le filtrat de titre inconnu A est mesurée, sa concentration correspondante est alors déduite à l'aide de la courbe d'étalonnage. Connaissant le volume du filtrat ainsi que la masse d'organoargile traitée pendant la désorption, la quantité de thiourée accumulée au cours de la synthèse de chaque organoargile est déduite puis exprimée en mol/g de matériau. Par ailleurs, il est important de noter que la solution de désorption de la thiourée dans les échantillons de matériaux est un mélange eau/éthanol (70/30%) acidifiée au HCl pH = 1,5 qui n'absorbe pas la radiation UV dans la zone de longueur d'onde balayée. Autrement dit le spectre UV de cette solution donne un signal plat qui est considéré comme signal à blanc du spectromètre.

II.4.6 Analyse par Spectroscopie de Photoélectrons X (SPX)

La spectroscopie de Photoélectrons X est l'une des principales techniques utilisées pour l'analyse des surfaces. Elle se fait par quantification des électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison, lors de l'irradiation d'un échantillon à l'aide d'un faisceau mono- ou polychromatique de photons X. L'examen des spectres SPX permet de donner précisément la nature chimique d'un matériau à son extrême surface par l'identification et le dosage relatif des éléments présents en cette extrême surface (1 à 5 nm de profondeur) et aussi le degré d'oxydation correspondant à chaque élément. Tous les éléments peuvent être détectés sauf l'hydrogène et l'hélium.

Expérimentalement, des pastilles d'échantillons de matériau à analyser sont préparées puis bombardées par un faisceau de rayon X monochromatique. Les photons X sont absorbés par la matière. L'énergie transférée E_x envoyée sur l'échantillon sert entre autre à exciter les électrons des atomes présents :

$$\text{on a alors} \quad E_x = E_l + E_c \dots\dots\dots(\text{Eq. 13})$$

Où E_l est l'énergie de liaison et E_c l'énergie cinétique de l'électron excité.

E_l est caractéristique d'une couche électronique donnée soit pour un élément chimique donné. En fixant E_x et en mesurant E_c , il est possible de remonter à E_l et par conséquent d'en déduire la nature de l'atome excité. Les résultats de l'analyse SPX sont présentés sous forme d'un spectre constitué d'un ensemble de pics d'absorption, chacun apparaissant à une valeur de l'énergie E_l bien précise correspond à un élément chimique bien déterminé. C'est par exemple le cas du pic 2 p de l'atome Aluminium qui équivaut à l'excitation des électrons de la couche p de l'aluminium. En se basant sur la hauteur des pics et la surface de base des pics obtenus sur les spectres, une analyse semi quantitative des éléments peut être faite. En plus des informations sur la nature et la composition chimique de l'extrême surface du matériau que l'analyse XPS donne, elle permet dans certains cas de renseigner sur la nature des interactions que certaines espèces ont avec la surface du matériau.

Les analyses par XPS de l'argile naturelle et des organoargiles de ce travail ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) de l'Université de Lorraine à Nancy (France). Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre ESCALAB à analyseur hémisphérique fonctionnant à 15 kV et 10 mA. La source monochromatique de rayons X est celle de la raie $K\alpha$ du magnésium (1253,6 eV). Toutes les énergies de liaison ont été recalibrées par rapport à celle du carbone aliphatique

C1s de contamination égale à 284,6 eV. En effet, malgré le dégazage des échantillons, leur surface subit en général une contamination provenant de l'adsorption de gaz résiduels.

II.4.7 Analyse par spectroscopie à Dispersion d'Énergie X (DEX)

La microanalyse par spectrométrie à dispersion d'énergie X (DEX) est l'un des modes de fonctionnement de la microscopie électronique en transmission (MET). Elle est sollicitée en microscopie électronique en transmission lorsque l'on veut obtenir le résultat de l'analyse sous forme de cliché de diffraction X. La technique d'analyse DEX est localisée sur une très petite partie de la particule et permet une analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Elle permet des analyses ponctuelles et localisées sur une très petite partie de la particule analysée avec une résolution spatiale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$ en opposition à l'analyse SPX qui est très limitée à l'extrême surface du matériau sur une épaisseur de l'ordre du nanomètre. Elle est qualitative et quantitative.

Le principe de la méthode consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur l'échantillon à analyser, qui interagit avec les atomes constituant la matière de l'échantillon. Des électrons sont alors éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par une transition d'un électron d'un niveau externe vers la lacune.

L'énergie disponible est libérée par l'émission soit d'un photon X, soit d'un électron Auger. Les photons X sont caractéristiques de la transition c'est-à-dire de l'élément concerné. L'analyse DEX consiste alors en une détection de ces photoélectrons d'énergie par utilisation d'un détecteur solide Si-Li ; chaque atome émettant une ou plusieurs raies d'énergie ou de longueurs d'onde différente sont caractéristiques de l'atome et constituent sa signature. L'indexation des raies se fait soit en énergie (eV) soit en longueur d'onde associée (\AA ou nm), selon la relation $\lambda = hc/E$, (λ longueur d'onde, h constante de Planck, c vitesse de la lumière et E énergie cinétique). Ces raies caractéristiques se superposent au spectre d'émission continue de rayons X (Bremsstrahlung, souvent appelé improprement bruit de fond). L'émission X émergente (rayonnement caractéristique et Bremsstrahlung) provient d'un volume d'interaction électrons-échantillon appelé poire de diffusion. Sa dimension (de l'ordre du μm^3) et sa forme dépendent de l'énergie primaire et de la densité de l'échantillon. L'analyse du signal sous chaque pic de l'élément détecté est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément et permet d'obtenir une cartographie de l'échantillon en fonction de sa composition. Les expériences ont été réalisées au service commun de Microscopie Electronique par

Transmission de l'Université de Lorraine à Nancy (France), par un microscope de marque phillips CM20 opérant à 200 Kev, résolution ponctuelle égale à 0,27 nm.

II.5 Analyses par les techniques électrochimiques

L'électrochimie est une branche de la chimie qui étudie les réactions de transfert de charge électrique à l'interface formée par la mise en contact d'un conducteur électrique solide à conduction électronique (métaux, semi-conducteurs...) et d'un conducteur ionique (solutions électrolytiques, électrolytes solides, sels fondus). Elle est donc basée essentiellement sur les réactions d'oxydoréduction à l'interface électrode/solution. Les domaines d'application de cette discipline sont nombreux et diversifiés. L'électrochimie est sollicitée dans le domaine des piles, des accumulateurs, de l'électrolyse, de l'électroanalyse où elle permet de détecter et de doser certaines espèces chimiques. L'application de l'électrochimie dans le domaine particulier de l'électroanalyse, s'appuie fondamentalement sur le fait que chaque espèce chimique électroactive est caractérisée par un potentiel d'oxydoréduction bien déterminé. Ainsi, sur une réponse électrochimique l'espèce analysée va, au potentiel correspondant, se définir par la formation d'un pic ou d'une vague dont l'intensité sera proportionnelle à sa concentration dans le milieu d'analyse. En fonction de la grandeur physique mesurée et des objectifs visés, on distingue plusieurs méthodes électrochimiques d'analyses permettant d'obtenir des informations quantitatives et qualitatives sur la nature des espèces présentes dans un échantillon donné. On peut citer entre autres la potentiométrie, la coulométrie, la conductimétrie, la polarographie et l'ampérométrie. La méthode ampérométrique en particulier est basée sur l'échantillonnage du courant créé lorsque l'espèce analysée réagit, en fonction d'autres paramètres. Lorsque cette mesure du courant se fait en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail, on parle alors de voltampérométrie ou de voltammétrie. Le signal électrochimique obtenu est appelé courbe intensité-potentiel ou voltammogramme.

La voltammétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel imposé à l'électrode. Le principe général de la voltammétrie est donc l'obtention d'une réponse en courant d'un système soumis à une perturbation (potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. A partir des courbes intensités potentiel obtenues encore appelées voltammogrammes ou voltampérogrammes, il est alors possible non seulement de déterminer la nature et la concentration des espèces oxydantes et réductrices à l'électrode, mais aussi d'évaluer les paramètres de cinétique électrochimique ou encore de cinétique chimique dans le cas éventuel où il y aurait des réactions chimiques couplées au transfert électronique. La méthode voltammétrique englobe plusieurs techniques qui pour la plupart

différent, d'une part par la manière dont le courant est mesuré ou échantillonné (linéaire, onde carrée, ou par à impulsion) et d'autre part par la manière dont le potentiel de l'électrode de travail est varié (cyclique, linéaire...). Pour ce travail, nous avons utilisé deux techniques voltammétriques à savoir, la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrées. La voltammétrie cyclique a permis de caractériser la surface des matériaux naturels et modifiés via l'étude du comportement électrochimique des espèces $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ alors que la voltammétrie à ondes carrées a servi à détecter et à effectuer l'électroanalyse du plomb(II), du cadmium(II) et du PNP. Quelque soit la méthode électrochimique sollicitée, le dispositif expérimental utilisé reste le même.

II.5.1 Dispositif électrochimique d'analyse

Le dispositif électrochimique d'analyse utilisé au cours de ce travail est un montage classique constitué d'une cellule électrochimique contenant une solution électrolytique (composée d'un électrolyte support, à concentration élevée qui ne participe pas au transfert électronique hétérogène, et de ou des espèces d'intérêt qui est ou sont présents à faible concentration) à l'intérieur duquel plongent trois électrodes :

➤ une électrode de travail qui est le siège des réactions électrochimiques étudiées. Il existe dans la littérature plusieurs types de matériaux qui ont été utilisés comme électrodes de travail (or, mercure, platine...) et dont les performances en matière de sensibilité et de stabilité du signal varient d'un matériau à l'autre. Celle utilisée dans ce travail est une électrode de CV. Elle a été utilisée dans un premier temps, sans aucune modification puis dans un second temps, modifiée par un film d'argile naturelle ou synthétisée,

➤ une électrode de référence (ER) qui possède un potentiel spécifique et constant. Cette propriété permet alors qu'on puisse imposer un potentiel défini entre cette électrode et l'électrode de travail afin de provoquer soit une oxydation soit une réduction de l'espèce analysée. Les électrodes de références utilisées dans ce travail sont : l'électrode au calomel saturé (ECS), et l'électrode au chlorure d'argent saturé,

➤ une électrode auxiliaire ou contre électrode qui assure le passage du courant entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Elle permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique. En effet, les électrons libérés au cours de la réaction d'oxydoréduction créent un courant entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail. Le platine est la contre électrode utilisé dans ce travail.

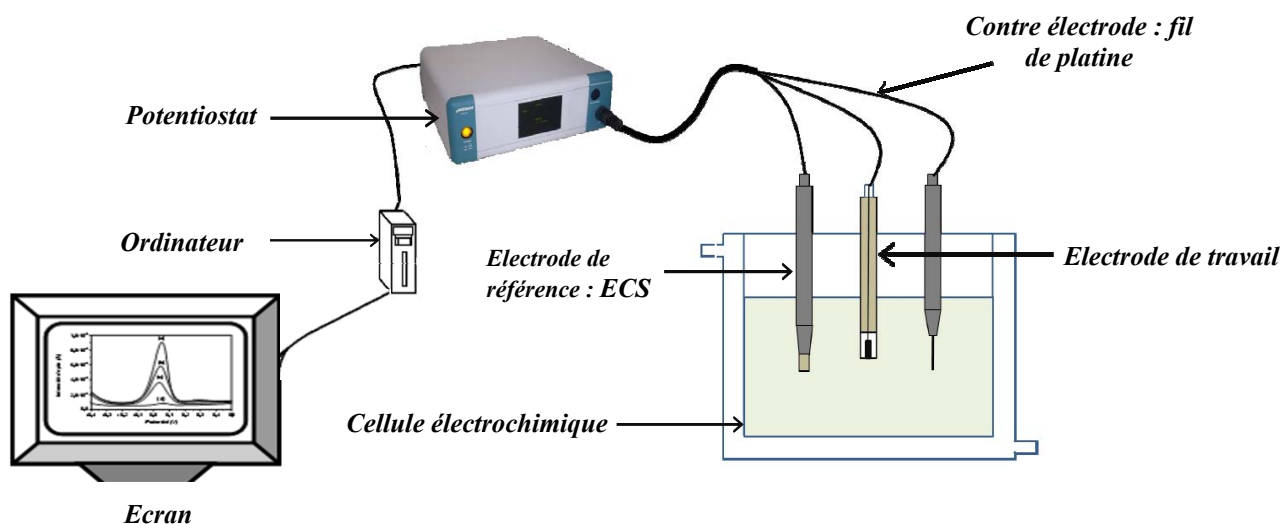


Schéma 26 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude des analyses électrochimiques.

Les trois électrodes sont alors reliées à un potentiostat (schéma 26) qui a pour rôle de faire varier le potentiel imposé à l'électrode de travail dans un domaine donné convenablement choisi. Dans la pratique, le potentiostat permet de réguler la tension entre l'électrode de travail et la contre électrode de manière à maintenir constante la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (tension de consigne). L'ensemble électrodes et potentiostat est relié à un ordinateur qui récupère les données collectées par le potentiostat, les traite à l'aide d'un logiciel approprié et donne le résultat sur un écran sous la forme de courbe intensité-potential facile à exploiter. Le courant anodique correspond à une réaction d'oxydation alors que le courant cathodique correspond à une réaction de réduction. Par convention, le courant anodique est compté positivement et le courant cathodique négativement.

Tous les résultats électrochimiques présentés dans ce manuscrit, ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Analytique (LCA) de l'Université de Yaoundé I et au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) de l'Université de Lorraine à Nancy (France) à l'aide d'un potentiostat de marque μ -Autolab muni du logiciel GPES (General Purpose for Electrochemical System) pour l'analyse des données. L'ordinateur qui est associé au dispositif expérimental sert non seulement à présenter le résultat électrochimique sous forme de courbe mais aussi à piloter le potentiostat.

II.5.2 Electrodes modifiées à base d'argile et intérêt

La modification des électrodes de travail classiques pour améliorer leur sensibilité et leur sélectivité vis-à-vis des espèces piégées a fait l'objet depuis plusieurs décennies de travaux dans de nombreuses équipes de recherche à travers le monde. L'un des objectifs du

travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans ce cadre. Les enjeux de cette modification, en particulier dans le domaine de l'électroanalyse sont multiples et justifient certainement le vif intérêt des chercheurs du domaine de l'électrochimie analytique pour ce type de traitement au cours de ces dernières années. Parmi la multitude de composés et/ou matériaux mis en œuvre pour modifier les électrodes classiques utilisées en électrochimie, l'on peut citer les argiles naturelles ou synthétiques. Les électrodes classiques qui sont généralement modifiées par les matériaux argileux sont l'EPC et l'électrode de CV certainement parce qu'elles sont plus faciles à mettre en œuvre et conviennent mieux pour des applications électrochimiques (électroanalyse et électrocatalyse). Pour la première modification, l'on parlera après incorporation de la l'argile dans la pâte de carbone, d'EPC modifiée par l'argile et pour la seconde, on parlera d'électrodes à film d'argile (EFA) ou d'électrodes à couches minces d'argiles (ECMA) dans certains cas. Dans le cas des électrodes modifiées par les argiles, l'amélioration de la sensibilité repose essentiellement sur la capacité du matériau argileux utilisé (naturel ou modifié) à accumuler quantitativement l'espèce électroactive analysée. La sélectivité par contre repose sur la réactivité spécifique ou préférentielle des groupements fonctionnels de surface du matériau argileux (naturel ou modifié) avec l'espèce électroactive détectée.

II.5.2.1 Electrode à pâte de carbone modifiée par l'argile

Inventée en 1950 par Adams [77], cette électrode permettait à l'origine d'étudier le comportement électrochimique des composés insolubles en milieu aqueux. Elle a également permis de développer par la suite plusieurs concepts des capteurs électrochimiques, en utilisant les matériaux non conducteurs du courant électrique (argile, silice, zéolite) [20, 59, 70, 75, 79, 125]. La modification d'EPC avec un matériau comme l'argile (naturelle ou synthétique), consiste à ajouter ce matériau au mélange de particules fines de carbone et le liant devant servi à préparer la pâte. Le liant a pour rôle d'assurer la cohésion entre les particules. En fonction du type de liant utilisé, on distingue plusieurs méthodes de préparation des EPC, simple ou modifiée. Le liant utilisé peut être la paraffine ou une huile minérale comme le nujol. Lorsque le liant est le nujol, la préparation de cette électrode du point de vue expérimental, consiste à mélanger le carbone, le liant et l'argile dans les proportions respectives suivantes : 60%, 30% et 10%, puis à triturer l'ensemble jusqu'à obtention d'une pâte homogène qui est introduite dans la cavité d'un embout en téflon ou en verre. Pour rendre sa surface homogène, l'électrode ainsi obtenue est polie sur une feuille de papier

propre avant usage. Après plusieurs analyses, la surface peut être renouvelée en poussant légèrement sur un piston en acier qui assure le contact électrique avec la pâte.

II.5.2.2 Electrode à film d'argile

Gosh et Bard [76] furent les premiers à explorer la modification de la surface des électrodes solides par une mince couche d'argile smectitique. Les électrodes à film d'argile font partie de la grande famille des électrodes à film. Au fil des années, ce type d'électrode a permis de mettre au point de nouveaux capteurs [71, 74, 132, 133] et biocapteurs [69, 220, 245-247] ampérométriques sensibles et sélectifs pour la détection de certains composés ou familles de composés à caractère polluant et d'intérêt biologique. Deux méthodes de préparation de ce type d'électrode sont généralement employées :

➤ le « spin coating » consiste à déposer une petite suspension d'argile à la surface d'une électrode qui tourne à très grande vitesse (500-5000 trs par minute) puis à laisser l'ensemble sécher à l'air libre pendant trois heures environ. Après évaporation, on obtient un film stable à la surface de l'électrode de CV

➤ le « drop coating » consiste à déposer une goutte d'une suspension d'argile (naturelle ou modifiée) à la surface d'une électrode solide immobile puis à laisser l'ensemble sécher à température ambiante ou à l'étuve pendant une durée bien déterminée. Le séchage à l'air libre est beaucoup plus conseillé car il est lent et progressif ce qui permet d'éviter la formation des craquelures à la surface du film formé. En effet, dans le cas d'un séchage rapide, brusque et à température élevée, l'on observe très souvent la formation de plusieurs craquelures qui concourent alors à fragiliser le film d'argile déposé.

La méthode par « drop coating » de préparation d'EFA est beaucoup plus facile à mettre en œuvre. Ce qui justifie son choix pour la préparation des électrodes modifiées utilisées au cours de ce travail.

Dans tous les cas, avant de déposer le film d'argile ou d'organoargile, la surface du carbone vitreux est d'abord soigneusement nettoyée. Ainsi, l'électrode est polie successivement sur une surface abrasive et sur une suspension de particules d'alumine de taille variée : d'abord sur une suspension d'alumine de taille 5 μm , en second, les particules de taille 1 μm et enfin les particules de taille 0,2 μm . La surface de l'électrode est ensuite bien rincée dans l'eau distillée/désionisée puis 20 μl de la suspension de matériau argileux sont prélevés à l'aide d'une micropipette et déposés à la surface du carbone vitreux nu de diamètre

environ égale à 3 mm. Après séchage, l'électrode à film d'argile est symbolisé par CV/Sa(Na) dans le cas d'un film d'argile naturelle, CV/Sa(CTA_x) et CV/Sa(CTA_x,T) dans le cas des film d'organoargiles. A l'opposée des travaux antérieurs comme ceux de Tonle et coll. [74, 125, 136], il est important de signaler que dans le cadre de ce travail, la suspension d'argile (naturelle ou synthétique) a été préparée directement à partir des résidus solides des organoargiles obtenus à la fin de la synthèse sans les avoir laissés séchés au préalable.

L'EFA ainsi élaborée a servi dans un premier, à caractériser la surface des matériaux argileux naturels et modifiés par étude du comportement électrochimique des ions Hexacyanoferrate(III) [Fe(CN)₆]³⁻ et hexaammineruthénium(III) [Ru(NH₃)₆]³⁺, puis dans un second temps, à la détection et à l'électroanalyse individuelle et simultanée du plomb(II) et du cadmium(II).

II.5.3 Voltammétrie Cyclique

La voltammétrie cyclique (VC) est la technique la plus utilisée lorsqu'on désire avoir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques qui ont lieu à la surface d'une électrode. L'avantage de la voltammétrie cyclique est lié à sa capacité à donner rapidement des informations sur la nature des processus redox qui ont lieu à l'électrode, la cinétique des réactions de transfert électronique hétérogène, la cinétique des réactions chimiques couplées aux processus redox, ou encore les processus d'adsorption. De plus, elle est très employée pour la caractérisation de nouveaux systèmes électrochimiques et l'étude des réactions complexes.

II.5.3.1 Principe de la technique et types de voltammogrammes (types de systèmes)

Elle consiste, comme illustré sur le schéma 27, en l'application d'un balayage linéaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour). Le potentiel est fonction de la vitesse de balayage des potentiels r et du temps (t) : on a alors

$$E = E_i \pm rt \dots\dots\dots(Eq. 14)$$

E_i désigne le potentiel initial, ou potentiel de départ. Dans la plupart des cas, celui-ci est choisi égal au potentiel à intensité nulle ($E_i = 0$ V) afin de s'assurer qu'aucune réaction électrochimique n'ait lieu au début du tracé de la courbe intensité-potentiel.

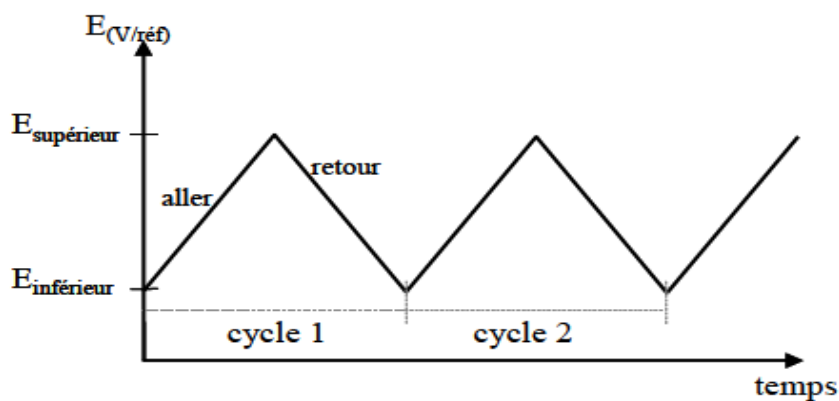


Schéma 27 : Principe de l'évolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique (VC).

L'étude des courbes intensité-potentielle enregistrées, appelées communément voltammogrammes cycliques, en fonction de la forme, indique deux types de systèmes possibles : les systèmes réversibles (schéma 28) et irréversibles. L'analyse des voltammogrammes cycliques des systèmes réversibles (potentiels de pics (ΔE_p), intensité des courants de pics en fonction du temps et de la vitesse de balayage) permet de distinguer trois types de systèmes : les systèmes dits rapide (schéma 29 A), quasi-rapide (schéma 29 B) ou lent (schéma 29 C).

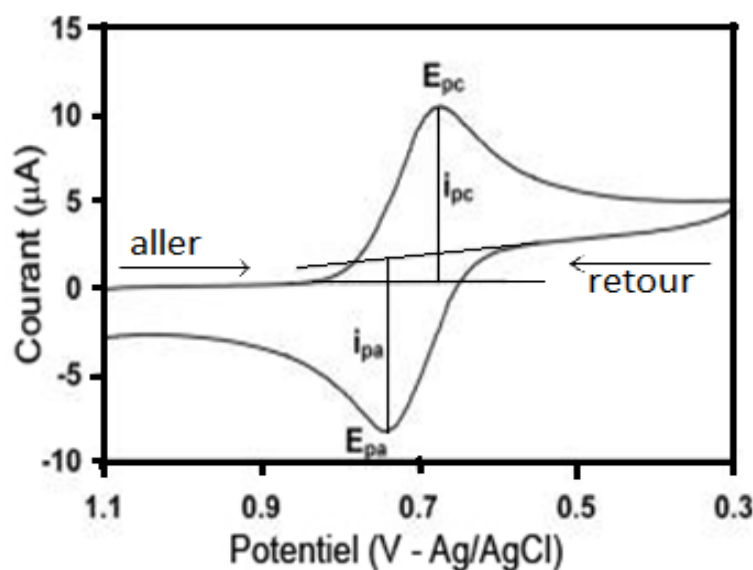


Schéma 28 : Allure du voltampérogramme cyclique d'un système réversible en régime de diffusion pure (Red seul présent en solution).

En effet, si l'on suppose que nous avons initialement dans la solution électrolytique l'espèce Red, au balayage aller, elle s'oxyde pour donner Ox, le courant d'oxydation enregistré croît avec l'augmentation du potentiel, atteint un maximum puis commence à décroître lorsque la quantité de Red diminue au voisinage de l'électrode. Au balayage retour,

pour un système redox réversible, on aura Ox qui va se réduire pour donner à nouveau Red comme précédemment, la courbe va également croître puis chuter pour les mêmes raisons évoquées au balayage aller. Par contre, pour un système irréversible, Ox ne réagira pas au balayage retour et par conséquent on n'aura pas de pic retour.

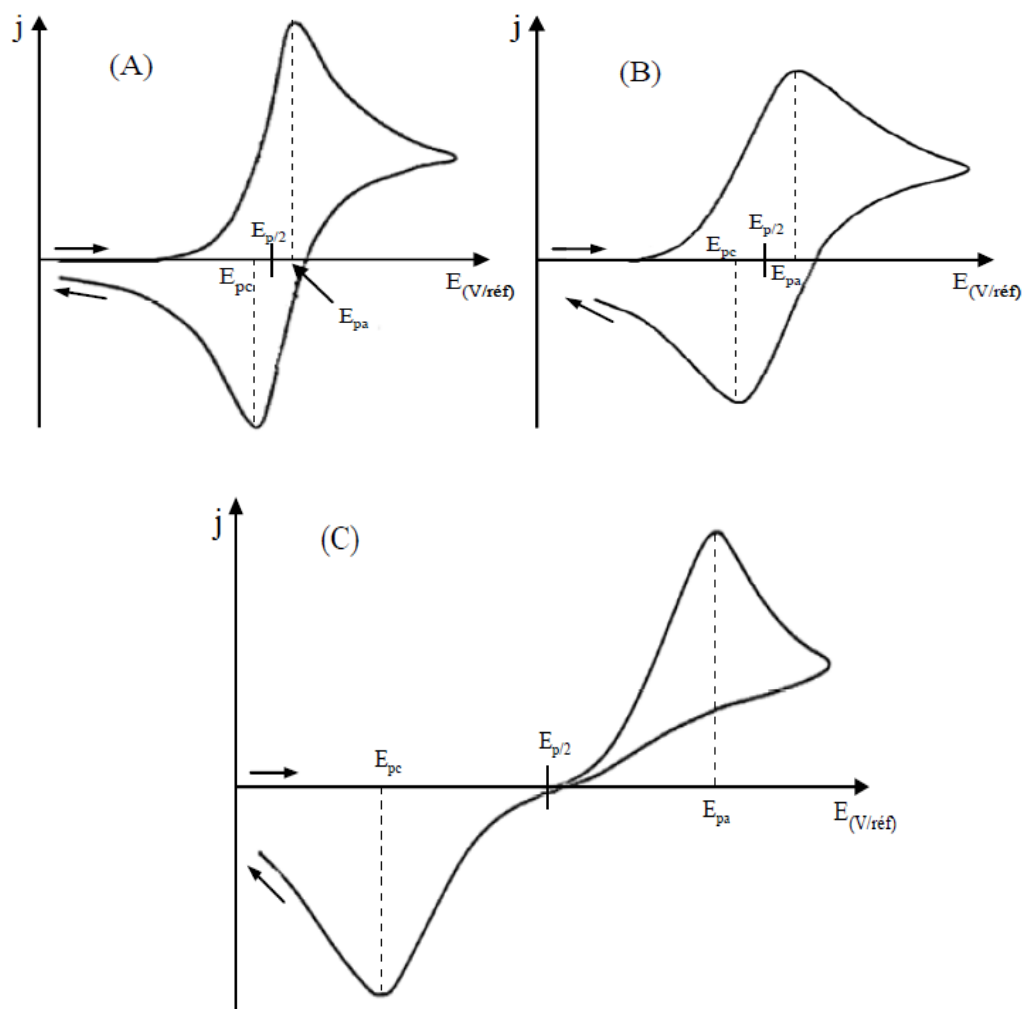


Schéma 29 : Allures des voltammogrammes cycliques pour des systèmes : rapide (A) quasi rapide (B) et lent (C).

II.5.3.2 Application de la voltammétrie cyclique à la caractérisation des matériaux et protocole expérimental

La voltammétrie cyclique a servi dans ce travail à caractériser l'argile naturelle et modifiée par étude du comportement électrochimique des ions hexacyanoferrate (III) ou ferricyanure à la surface d'une électrode de CV recouverte par les films de ces matériaux. L'ion hexacyanoferrate (III) est un complexe anionique formé de ligand cyano (CN⁻) et ayant pour métal central le Fe³⁺. Comme le couple redox Fe³⁺/Fe²⁺, L'ion hexacyanoferrate (III) forme avec L'ion hexacyanoferrate (II), le couple redox [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻. De l'analyse

du voltammogramme cyclique de ce couple redox obtenu des travaux antérieurs, il apparaît qu'il définit un système parfaitement réversible, ayant un transfert mono électronique rapide ($\Delta E_p = 59/n$). Il est considéré comme un système modèle en électrochimie et est utilisé pour bien expliquer les relations mathématiques qui régissent la voltammétrie cyclique. C'est ce qui justifie le choix de ce système redox pour la caractérisation électrochimique des matériaux dans ce travail. Toutefois, il est important de noter que le choix de ce couple redox pour l'analyse électrochimique de la structure de certains matériaux a déjà fait l'objet de plusieurs autres travaux bien connus dans la littérature. L'on peut citer entre autre ceux de Tonle et coll. en 2003, 2004 [132, 136], Ngameni et coll. en 2006 [149], Tcheumi et coll. en 2009 [74] et ceux de Macha et Coll. [248-250].

Dans la pratique, pour effectuer cette étude, une solution d'ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en milieu KCl concentrée est préparée. KCl sert d'électrolyte support et assure le courant de migration. L'analyse des voltammogrammes cycliques des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ obtenus permet de tirer plusieurs informations sur la structure et la composition chimique, du matériau ayant servi à préparer le film déposé à la surface de l'électrode de CV. Dans le cas particulier des films d'argiles, l'analyse des voltammogrammes peut également donner des informations sur le mode de disposition des particules argileux qui constituent le film. Par exemple, l'obtention d'un signal plat ou d'un signal de grande intensité, va indiquer pour le premier l'absence d'espèces électroactives à l'électrode et pour le second la présence d'espèces électroactives. Ainsi, considérant l'état anionique des ions hexacyanoferrates (III), l'on peut, en fonction du pH du milieu d'analyse en déduire des informations sur la nature des groupements fonctionnels de surface et sur l'état électrostatique du matériau. Un film de matériau fonctionnalisé par le groupement amine (ayant une fonction amine) par exemple va accumuler, à son pH de protonation, les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ par attraction électrostatique [132, 136]. Dans le cas d'un balayage multicyclique, la croissance du courant de pic va indiquer une accumulation progressive de l'analyte dans le film. Une croissance rapide du courant de pic indiquera une diffusion rapide de l'analyte dans le film, attestant de ce fait la présence d'une bonne porosité au sein du matériau. Dans le cas où le signal obtenu n'est pas plat, l'intensité du courant de pic sera toujours proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive présente à la surface de l'électrode (dans le film). L'écart entre le potentiel de pic d'oxydation et de réduction pour un système réversible, ou le déplacement d'un potentiel de pic dans un sens ou dans l'autre va renseigner de la cinétique de transfert électronique dans le film.

II.5.4 Voltammétrie à Ondes Carrées

II.5.4.1 Principe de la technique et forme de voltammogrammes

La voltammétrie à ondes carrées (VOC) fait partie du grand groupe des techniques à tension pulsée qui permettent d'augmenter le rapport courant faradique/courant capacitif, et améliorer par conséquent la sensibilité de la méthode. En effet, après un changement instantané de potentiel, la décroissance du courant capacitif a lieu plus rapidement que la décroissance du courant faradique. La VOC (Square Wave Voltammetry dans son appellation anglaise) est basée sur la combinaison d'une modulation d'onde carrée d'amplitude avec une rampe en escalier comme l'indique le schéma 30 (a). Le signal mesuré est la différence entre les courants mesurés à la fin de chaque impulsion montant et descendant de l'onde carrée. Le principal avantage de la VOC, par rapport à la voltammétrie impulsionnelle différentielle (VID) (Differential Pulse Voltammetry, DPV) qui est une autre technique à tension pulsée, est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées, et ainsi d'améliorer la sensibilité de la technique non plus seulement à cause de l'augmentation du rapport courant faradique/courant capacitif mais également à cause de la diminution du temps de mesure. Le signal enregistré est la différence de courant entre ces deux mesures en fonction de E, ce qui conduit à une courbe différentielle ayant l'allure d'un pic comme l'indique la courbe voltammétrique présentée sur le schéma 30 (b) ci-dessous

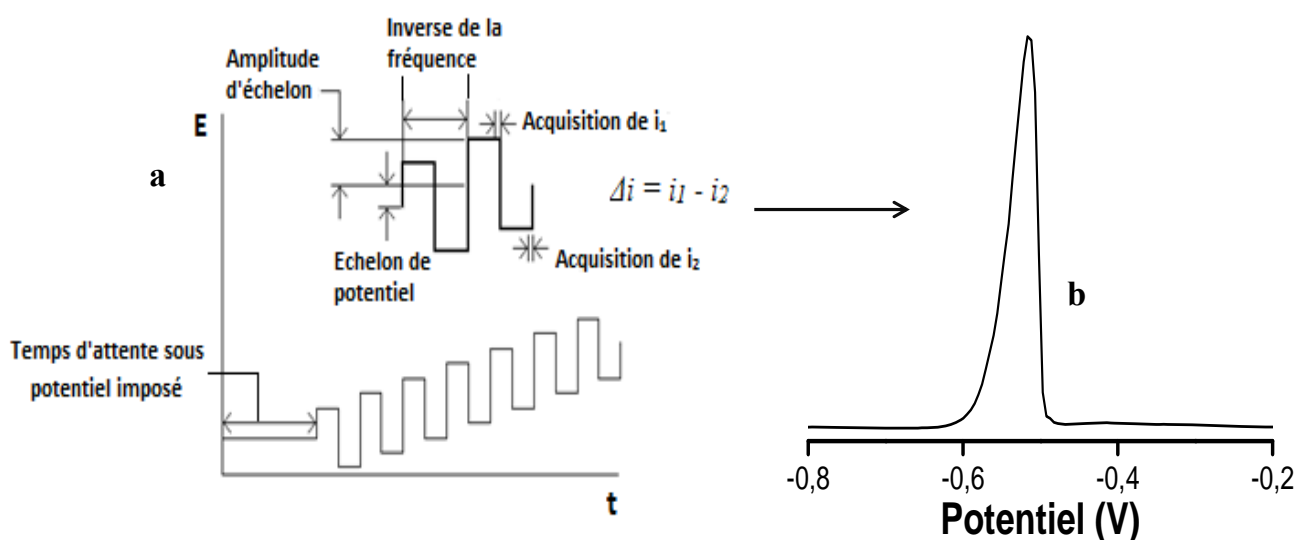


Schéma 30 : a-) Programmation en potentiel d'un signal de voltammétrie à ondes carrées [251], b-) Allure de la courbe de VOC obtenue.

II.5.4.2 Application de la voltammétrie ondes carrées à l'électroanalyse des ions métalliques et protocole de manipulation

La voltammétrie à ondes carrées est la technique électrochimique utilisée pour l'échantillonnage du courant lors de l'électroanalyse des traces de Cd(II) et Pb(II) dans ce travail. Dans le but d'avoir une bonne sensibilité, elle a été combinée à la méthode électrochimique de voltammétrie par redissolution anodique : on parle alors de **voltammétrie à ondes carrées par redissolution anodique** qui s'articule autour de deux principales étapes (schéma 31):

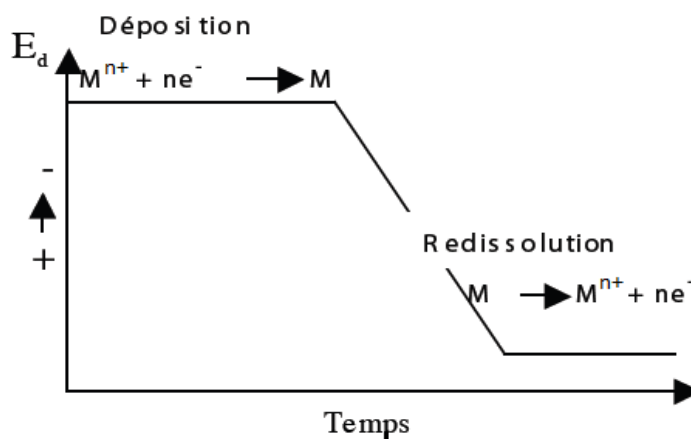


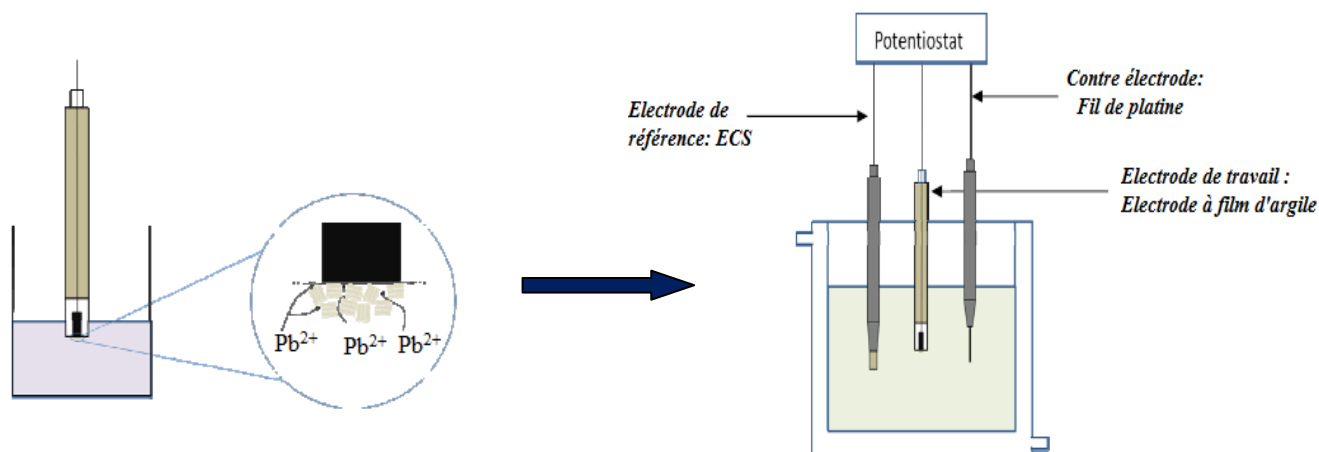
Schéma 31 : Les deux étapes de la voltammétrie à redissolution anodique.

Étape de préconcentration du métal à déterminer. Pour cette première étape, un potentiel suffisamment négatif (potentiel de dépôt) est appliqué pour réduire et déposer l'ion métallique analysé à la surface de l'électrode de travail. Cette étape qui vise à préconcentrer l'espèce métallique analysé, peut durer plusieurs minutes et le temps mis est appelé temps de dépôt.

Étape de redissolution. Un balayage de potentiels des valeurs négatives vers les plus positives dans le cas de la redissolution anodique est appliqué à l'électrode de travail, ce qui permet alors de redissoudre le métal accumulé par oxydation lorsque le balayage atteint ou avoisine son potentiel d'oxydoréduction. C'est bien au cours de cette étape que le courant lié à la réaction de redissolution anodique du métal déposé précédemment est échantillonné par VOC. Le potentiel correspondant au courant de pic de redissolution échantillonné est caractéristique du métal analysé et l'intensité du courant de pic est proportionnelle à la quantité d'ions métalliques redissous à l'électrode. La durée de cette dernière étape varie en fonction de la technique électrochimique d'échantillonnage utilisée.

Le protocole de détection électrochimique des métaux utilisé au cours de ce travail s'articule globalement autour de trois phases : **la phase d'accumulation à circuit ouvert** des

ions de métaux lourds dans un milieu aqueux souillé à la surface de l'électrode de travail, la **phase de détection** proprement dite et la **phase de désorption**. Toutefois, il est important de noter que dans l'expérimentation, deux approches sont possibles, le cas où l'**accumulation et la détection** se passent dans le même milieu et le cas où l'**accumulation et la détection** se passent dans deux milieux différents. Cette dernière approche est celle qui a été utilisée dans le cadre de ce travail (schéma 32).

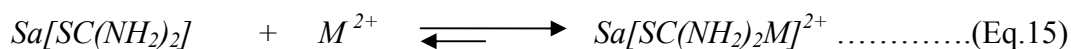


Etape 1 : Accumulation des ions Pb^{2+} sur électrode à film d'argile ou d'organoargile à circuit ouvert

Etape 2 : Détection électrochimique par voltammétrie à ondes carrées dans un milieu convenablement choisi

Schéma 32 : Protocole expérimental mis en œuvre pour la détection électrochimique des ions métalliques étudiés sur électrode à film d'argile naturelle ou d'organoargile.

Ainsi, (1) l'électrode de travail est plongée dans le milieu d'accumulation à circuit ouvert. Les ions métalliques sont alors fixés à la surface du film d'argile modifiée simultanément par complexation (Equation 15), par échange ionique et certainement par attraction électrostatique.



(2) Après l'accumulation pendant un temps t , l'électrode est rincée puis transférée dans un milieu de détection appropriée convenablement choisi où l'espèce préalablement fixée est d'abord désorbée (Equation 16) avant d'être détectée par la méthode de redissolution anodique couplée à la technique de voltammétrie à ondes carrées comme décrit précédemment et illustré plus haut (schéma 30).



(3) Après cette phase de détection, l'électrode à film d'organoargile est régénérée par simple agitation, soit dans le milieu de détection, soit dans un autre milieu approprié où le reste de métaux n'ayant pas réagi pendant la phase de détection proprement dite, quitte la surface de l'électrode. Le schéma 32 présente le protocole expérimental mis en œuvre dans ce travail pour la détection électrochimique des analytes étudiés sur électrode à film d'argile.

Dans le cas de la détection du paranitrophénol, le protocole de manipulation s'articule également sur deux étapes : une étape d'accumulation à circuit ouvert et une étape de détection. Toutefois, à l'opposé du cas de la détection des métaux lourds, le milieu d'accumulation du PNP est également le milieu de détection.

II.5.5 Droite de calibration et application d'un capteur à l'électroanalyse

L'étude de l'influence de la concentration sur la réponse électrochimique d'une espèce ou de plusieurs espèces chimiques données permet après analyse des résultats de conclure si oui ou non le capteur utilisé peut servir à l'électroanalyse ou à la détermination de la concentration de cette ou de ces espèces dans un milieu donné. Dans la pratique, la manipulation consiste à introduire progressivement de petites quantités contrôlées de l'espèce ou des espèces analysées dans un milieu d'accumulation approprié et d'enregistrer les signaux correspondants. Après obtention des voltammogrammes, l'expérimentateur procède ensuite au tracé de la courbe donnant l'intensité des courants de pic ou la surface de pic des voltammogrammes en fonction de la concentration de chaque ion analysé. Les courbes obtenues sont appelées des droites de calibration et correspondent soit à une détection individuelle d'une espèce, soit à une détection simultanée de deux ou plusieurs espèces. Si pour chacun des ions de métaux lourds détectés, les droites de calibration tracées ont un coefficient de corrélation proche de l'unité, on en déduit alors que le capteur ainsi mis en œuvre peut bien servir à l'électroanalyse individuelle ou simultanée dans un milieu quelconque. Cette méthode d'application d'un capteur à l'électroanalyse des espèces chimiques dans un milieu quelconque, qui consiste à se baser directement sur la ou les droites de calibration reste la méthode classique en la matière. Cette méthode est dite directe parce que pour un signal donné, enregistré dans un milieu artificiel ou réel donné, l'expérimentateur exploite directement la ou les droites de calibration correspondantes pour en déduire la ou les concentrations des espèces dans le milieu analysé. Toutefois, pour une détection simultanée, cette méthode reste limitée au cas où le courant de l'une des espèces serait influencé par le courant d'une autre espèce ayant plus d'affinité avec le capteur mise en œuvre.

II.5.6 Etude de l'effet des ions interférents sur la réponse électrochimique des ions Pb^{2+} analysés et principe

A l'opposé du milieu artificiel, le milieu réel ou naturel contient en plus de l'espèce polluante analysée, très souvent d'autres espèces chimiques à des concentrations variées. Ainsi, une application du capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) à la détection des ions Pb^{2+} dans un milieu réel, suggère une possibilité d'interférence avec les autres substances présentes dans ce milieu naturel d'accumulation. Les espèces interférentes présentes dans le milieu analysé peuvent être électroactives ou non dans le domaine de potentiel balayé. Ainsi, cette étude permet de connaître le niveau de perturbation du signal des ions Pb^{2+} liée à la présence des autres espèces chimiques dans le milieu d'accumulation. Elle permet aussi d'évaluer la sélectivité du capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) pour la détection du Pb(II).

Dans la pratique, la concentration de l'espèce analysée est fixée à une valeur donnée et son signal enregistré, puis l'ion interférent est ajouté progressivement dans le milieu d'accumulation jusqu'à ce que sa concentration soit 100 voire 1000 fois pour certains ions interférents, plus élevée que celle de l'espèce Pb(II) détecté. Les espèces interférentes sur la réponse électrochimique de Pb(II) étudiées sont regroupées en trois principales catégories. La première catégorie regroupe les ions métalliques, qui comme le plomb(II), sont électroactifs, toxiques même à l'état de trace et présentent également une affinité relative avec les groupements fonctionnels présents dans la structure des organoargiles synthétisés. Cette catégorie d'espèce chimique donne également un signal électrochimique bien défini dans la zone de potentiel choisie. La deuxième catégorie regroupe les ions métalliques qui, eux, sont très peu toxiques à l'état de trace et ne donnent pas pour la plupart de signal électrochimique dans la zone de balayage de potentiel choisie pour ce travail. La troisième et dernière catégorie regroupe les espèces anioniques qui pour l'ensemble ne donnent pas de réponse électrochimique dans la zone de potentiel choisie.

II.5.7 Principe de l'application du capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) pour la détection et la détermination de la concentration de Pb(II) en milieu réel

Il existe dans la littérature plusieurs méthodes d'applications d'une électrode à la détection d'une espèce dans un milieu réel, parmi lesquelles **la méthode d'ajouts dosés** dont le protocole de manipulation s'articule autour des étapes suivantes:

➤ dans les conditions optimales de manipulation et pour un temps d'accumulation dans le milieu réel choisi, et à circuit ouvert, le signal à blanc est d'abord enregistré. En fonction de la sensibilité du capteur vis-à-vis de l'espèce analysée, deux situations peuvent être notées : (i) Le signal à blanc après un temps d'accumulation donné, ne montre aucun courant de pic ; on conclut que le milieu réel ne contient pas de Pb(II) ou qu'il en contient à une concentration faible, inférieure au seuil de détection du capteur mis en œuvre ; on a alors I_0 égale à zéro ; (ii) le signal à blanc présente un courant de pic d'intensité I_{p0} différent de zéro dans la zone de courant de l'espèce analysé, on en déduit donc que le milieu réel contient déjà à t égale à 0 s des traces d'ions Pb^{2+} et on passe à la deuxième étape de la méthode.

➤ dans le même milieu que précédemment, des concentrations contrôlées de Pb(II) sont alors injectées progressivement, et les courants de pic I_{px} correspondants enregistrés. Ensuite, la courbe donnant la variation de l'intensité du courant de pic ($\Delta I_p = I_{px} - I_{p0}$) correspondante en fonction de la concentration, ou encore la courbe donnant la surface de pic en fonction de la concentration, est tracée. Avec a et b les constantes de la droite de calibration. Si la courbe obtenue est linéaire c'est-à-dire de type $\Delta I_p(A) = a [Pb^{2+}] (M) + b$ ou encore $\Delta S_p(C) = a [Pb^{2+}] + b$ avec un coefficient de corrélation proche de l'unité, on conclut que le capteur mis en œuvre peut bien servir à l'électroanalyse du Pb(II) dans le milieu réel choisi.

➤ pour déduire la concentration équivalente de Pb(II) dans ce milieu réel au courant I_{p0} mesurée initialement, il suffit à l'expérimentateur de procéder par projection sur la droite de calibration obtenue $\Delta I_p(A) = a [Pb^{2+}] (M) + b$ dans ce milieu.

Dans le cas de ce travail, les milieux réels qui ont été choisis sont l'eau de robinet et l'eau de source.

II.6 Conclusion partielle

Dans ce chapitre, les différents réactifs utilisés, l'origine de l'argile naturelle, sa méthode de purification, ainsi que les méthodes de synthèse des organoargiles ont été présentés. Les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour la caractérisation de l'argile naturelle et des argiles modifiées ont été également décrites. La description du principe des techniques électrochimiques utilisées dans ce travail, pour la caractérisation non seulement des matériaux, mais aussi pour leurs applications en électroanalyse ont fait l'objet d'une attention particulière. La méthode de modification des électrodes classiques avec les argiles naturelles et organoargiles, de même que le protocole de l'utilisation des électrodes

modifiées pour la détection et l'électroanalyse des métaux lourds Pb(II) et Cd(II) ont été également présentés. Le prochain chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus de la caractérisation des matériaux modifiés, de leur application pour la détection individuelle et simultanée du plomb(II) et du cadmium(II) en milieu aqueux souillé ainsi que les discussions y afférentes.

Chapitre III
Résultats et Discussion

III.1 Introduction

La modification des argiles naturelles permet d'améliorer certaines de leurs propriétés telles la capacité d'adsorption et la sélectivité vis-à-vis des espèces piégées. De même, les électrodes classiques modifiées à partir des argiles synthétisées connaissent une amélioration de la sensibilité et de la sélectivité. Parmi les différentes méthodes de modification des argiles naturelles bien connues, l'on peut noter celle par intercalation dans l'espace interfoliaire d'une argile naturelle de composés organiques à réactivité spécifique. Dans le cadre de ce travail, une argile naturelle smectitique a été modifiée par co-intercalation, en une seule étape, de la thiourée et de l'ion CTA^+ dans l'interfeuillet.

Dans ce chapitre, l'essentiel des résultats obtenus sera présenté : d'abord la caractérisation physico-chimique des matériaux modifiés, puis les résultats obtenus de l'exploitation de ces matériaux pour la mise en œuvre d'un capteur électrochimique utilisé pour la détection (i) individuelle et simultanée des traces de Pb(II) et de Cd(II) (ii) du PNP en milieu contaminé.

III.2 Caractérisation du matériau naturel et des matériaux synthétisés

Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail peuvent être classées en trois grands groupes. Le premier groupe comprend les caractérisations DRX et BET qui donnent des informations qui permettent de mieux comprendre la structure des matériaux. Le second groupe, comprend les caractérisations IR, Analyse élémentaire, SPX, DEX, et Analyse UV qui renseignent sur la composition qualitative et quantitative des éléments chimiques constitutifs des matériaux ainsi que les différents groupements fonctionnels qui y sont présents. La caractérisation électrochimique, troisième groupe, a consisté en l'étude du comportement électrochimique sur électrode à film d'argile naturelle ou modifiée des ions hexacyanoférites et ruthénium aminé, ce qui a permis d'en déduire d'une part, la capacité d'échangeurs d'ions de ces matériaux et d'autre part, l'état électrostatique de leur surface en fonction du pH.

III.2.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X

La figure 1 présente les spectres DRX de l'argile naturelle Sa(Na) ainsi que ceux des organoargiles (a) $\text{Sa(CTA}_x\text{)}$ et (b) $\text{Sa(CTA}_x\text{,T)}$ enregistrés dans les mêmes conditions.

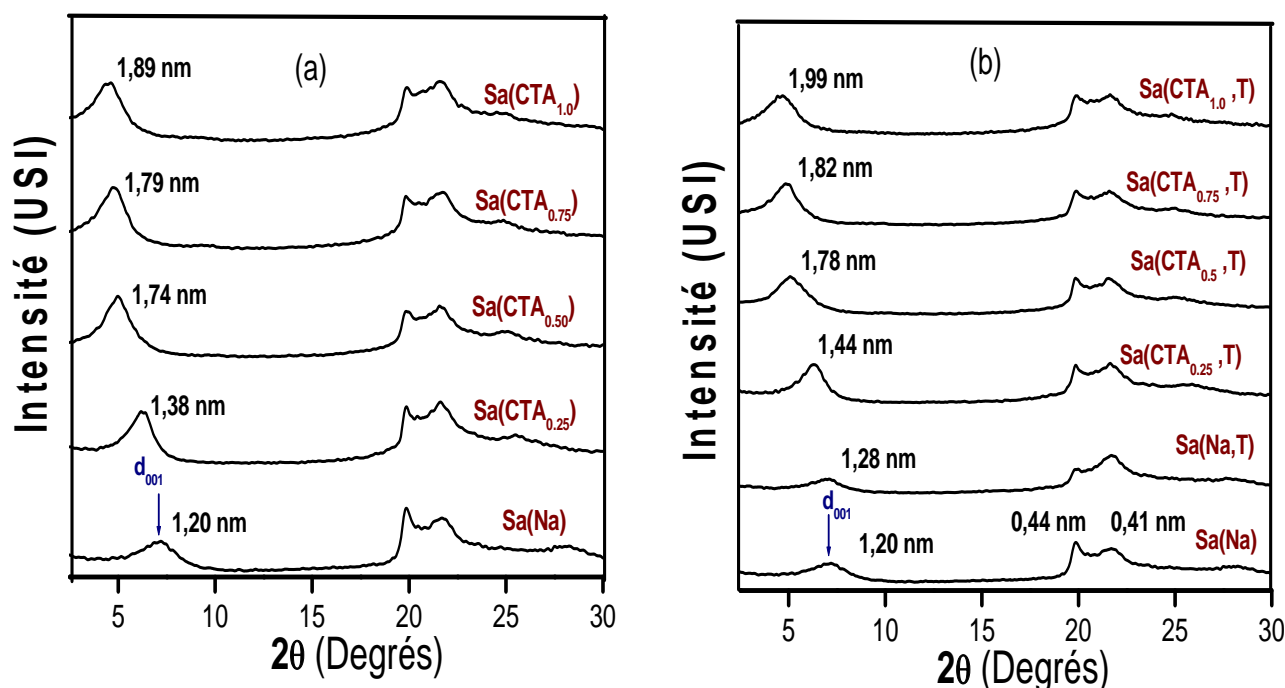


Figure 1 : Diffractogrammes superposés de l'argile naturelle Sa(Na), de l'organoargile Sa(Na,T) et de tous les autres matériaux de type (a) Sa(CTA_x) et (b) Sa(CTA_x,T).

L'analyse DRX du spectre de l'argile naturelle Sa(Na) montre une raie de diffraction qui apparaît autour d'une valeur de 2θ égale à 7,5 attribuable à la raie d_{001} et équivaut d'après la relation de Bragg ($2d\sin\theta = \lambda$) à une distance inter-réticulaire de 1,20 nm, caractéristique de la montmorillonite, minéral présent en majorité dans l'échantillon de l'argile naturelle analysée [121, 122, 136, 149, 158].

L'analyse des courbes des argiles modifiées montre dans les deux cas (figure 1a et 1b) un déplacement de l'angle 2θ du pic correspondant à la raie d_{001} vers les petites valeurs avec l'augmentation du taux x de CTA⁺ intercalé. Ceci traduit d'après la relation de Bragg ($2d\sin\theta = \lambda$) une croissance de la distance inter-réticulaire qui passe de 1,20 nm pour l'argile naturelle Sa(Na) à 1,99 nm pour l'organoargile Sa(CTA_{1.0},T). Ce résultat suggère une expansion de l'espace interfoliaire liée à l'intercalation des cations organiques CTA⁺ par échange cationique au sein de l'espace interfeuille, et probablement une intercalation des molécules de thiourée par insertion pour ce qui est de l'organoargile de type Sa(CTA_x,T). Le déplacement progressif de l'angle 2θ de la raie d_{001} vers les petites valeurs et une augmentation progressive de la distance inter-réticulaire avec le taux de CTA⁺ comme le montrent les données regroupées dans le tableau 5, laisse penser à une intercalation progressive et de plus en plus importante des molécules organiques avec l'augmentation de la charge de CTAB utilisé dans le milieu de synthèse. Plusieurs autres travaux bien connus dans la littérature, effectués sur l'intercalation des surfactants dans les argiles montrent que le mode

d'organisation des molécules organiques intercalées dans l'espace interfoliaire dépend non seulement du taux de surfactants intercalés, mais aussi de la longueur de la chaîne carbonée du surfactant utilisé pour la synthèse de l'organoargile [158, 252, 253, 254]. Ainsi, une distance inter réticulaire d_{001} égale à 1,43 nm comme c'est le cas pour l'organoargile $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25},\text{T})$ indique une disposition en monocouche des ions CTA^+ à l'espace interfoliaire [101, 157]. Pour les valeurs de d_{001} égales à 1,78 et 1,82 nm comme c'est le cas respectivement des organoargiles $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,5},\text{T})$ et $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,75},\text{T})$, une disposition bicouche des ions CTA^+ à l'interfoliaire est suggérée. Pour le cas du matériau $\text{Sa}(\text{CTA}_{1,0},\text{T})$, la raie d_{001} est environ égale à 2,0 nm ; ce qui indique probablement une disposition en pseudo-tricouche des ions CTA^+ à l'interfeuille [101, 157, 254].

Tableau 5 : Valeurs recapitulatives de la raie d_{001} des différents matériaux de type $\text{Sa}(\text{CTA}_x,\text{T})$ et de type $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$.

Matériaux $\text{Sa}(\text{CTA}_x,\text{T})$	$\text{Sa}(\text{Na},\text{T})$	$\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25},\text{T})$	$\text{Sa}(\text{CTA}_{0,5},\text{T})$	$\text{Sa}(\text{CTA}_{0,75},\text{T})$	$\text{Sa}(\text{CTA}_{1,0},\text{T})$
d_{001} (Å)	12,80	14,40	17,80	18,21	19,99
Matériaux $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$	$\text{Sa}(\text{Na})$	$\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25})$	$\text{Sa}(\text{CTA}_{0,5})$	$\text{Sa}(\text{CTA}_{0,75})$	$\text{Sa}(\text{CTA}_{1,0})$
d_{001} (Å)	12,09	13,80	17,40	17,90	18,90

L'étude comparée des diffractogrammes des rayons X des organoargiles de type $\text{Sa}(\text{CTA}_x,\text{T})$ et ceux du type $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$ a été faite en superposant sur une même figure leurs spectres respectifs pour une même valeur de la charge en ions CTA^+ intercalé (figure 2).

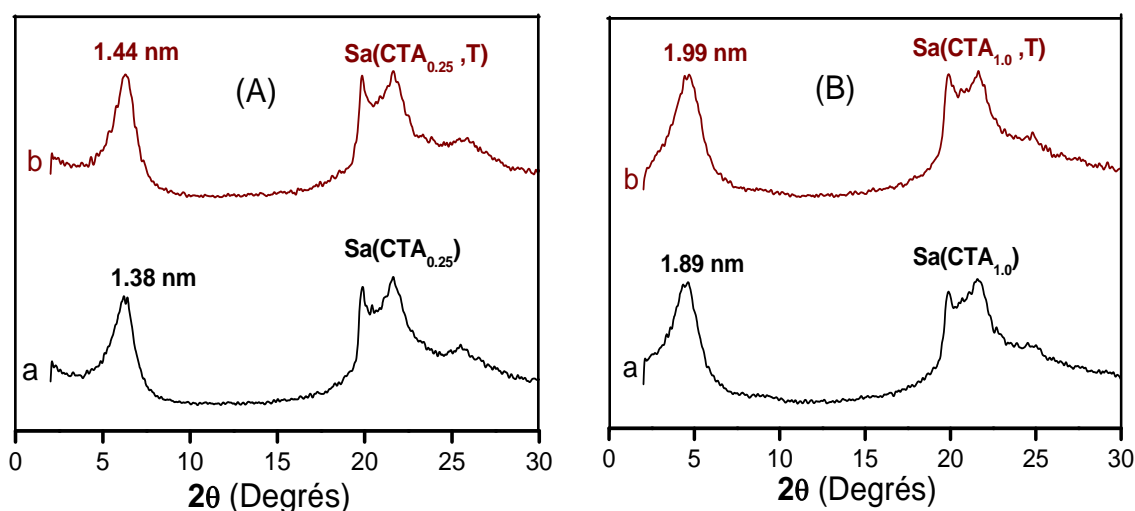


Figure 2 : Superposition des diffractogrammes des rayons X (A) des organoargiles $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25},\text{T})$ et $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25})$; (B) des organoargiles $\text{Sa}(\text{CTA}_{1,0},\text{T})$ et $\text{Sa}(\text{CTA}_{1,0})$.

De l'analyse comparative des données regroupées dans le tableau 5, il ressort que la valeur de la raie d_{001} , pour une même teneur x de CTA^+ intercalé, augmente légèrement lorsqu'on passe de l'organoargile de type $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$ à l'organoargile de type $\text{Sa}(\text{CTA}_x,\text{T})$. Ce

qui suggère une intercalation des molécules de thiourée dans l'espace interfoliaire formant avec les cations CTA^+ une monocouche organique mixte et probablement dans les pores et micropores de l'argile naturelle en surface sur les bordures des feuillets.

III.2.2 Mesure de la porosité par la méthode BET des isothermes d'adsorption-désorption d'azote

L'analyse par la méthode de BET (Brauner, Emmett et Teller) des isothermes d'adsorption-désorption, permet de déterminer en particulier la surface spécifique et le volume des pores des matériaux. Cette méthode est basée sur la physisorption des molécules gazeuses d'azote (N_2) à 77 K sur un support solide. Les courbes des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote sur l'argile naturelle Sa(Na) et sur les argiles modifiées (organoargiles) sont présentées sur les figures 3 et 4.

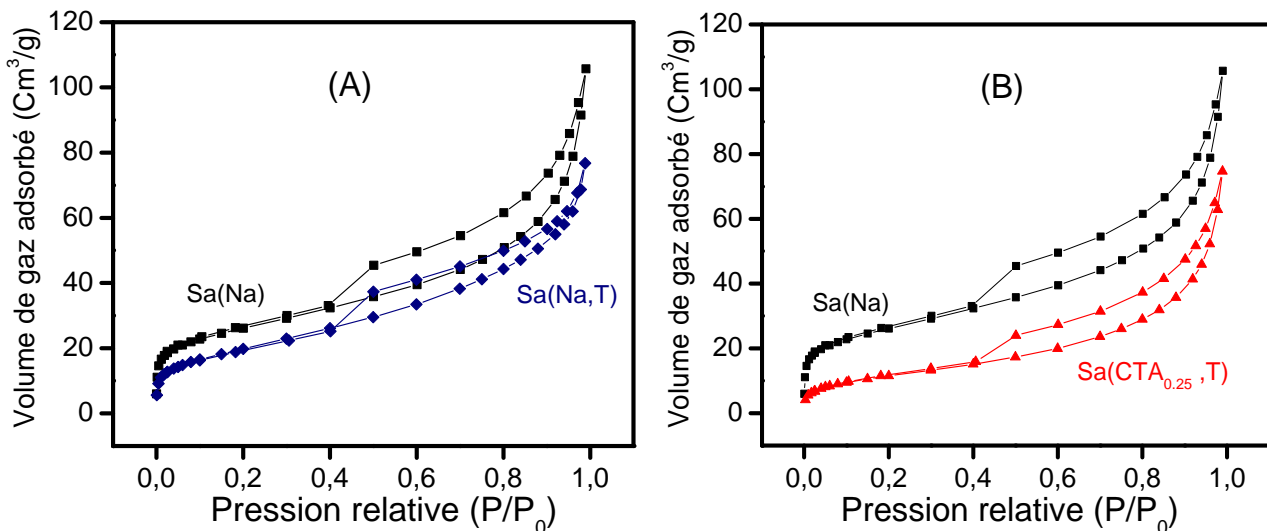


Figure 3 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K : A) pour l'argile naturelle et l'organoargile Sa(Na,T) ; B) pour l'argile naturelle et l'organoargile Sa(CTA_{0.25},T).

En examinant les courbes d'adsorption-désorption des matériaux Sa(Na) et Sa(Na,T) présentées sur les figures 3 (A) et celles des matériaux Sa(Na) et Sa(CTA_{0.25},T) présentées sur la figure 3 (B), il apparaît que chacun des matériaux présente une boucle d'hystérésis bien définie, ce qui indique une structure mésoporeuse. D'après la nomenclature de l'IUPAC en la matière, ces isothermes sont toutes de type IV avec une boucle d'hystérésis de la forme H₃ [149, 233, 238, 252], ce qui traduit un assemblage des particules de l'absorbant en agrégats laissant apparaître des fissures et des fentes ou trous dans lesquels les molécules d'absorbant fixés sur l'action des contraintes, ne se désorbent plus aisément. Dans les mêmes conditions que précédemment, les isothermes d'adsorption-désorption des autres organoargiles de type Sa(CTA_x,T) ont été enregistrés. La figure 4 regroupe les résultats obtenus sur les

organoargiles de type $Sa(CTA_x,T)$, en plus des résultats de l'isotherme adsorption-désorption de l'argile naturelle $Sa(Na)$ et de l'organoargile $Sa(Na,T)$. Seul le résultat obtenu sur le matériau $Sa(CTA_{0,5},T)$, trop proche de celui obtenu sur l'organoargile $Sa(CTA_{0,75},T)$, n'a pas été présenté pour des raisons de lisibilité de la figure 4.

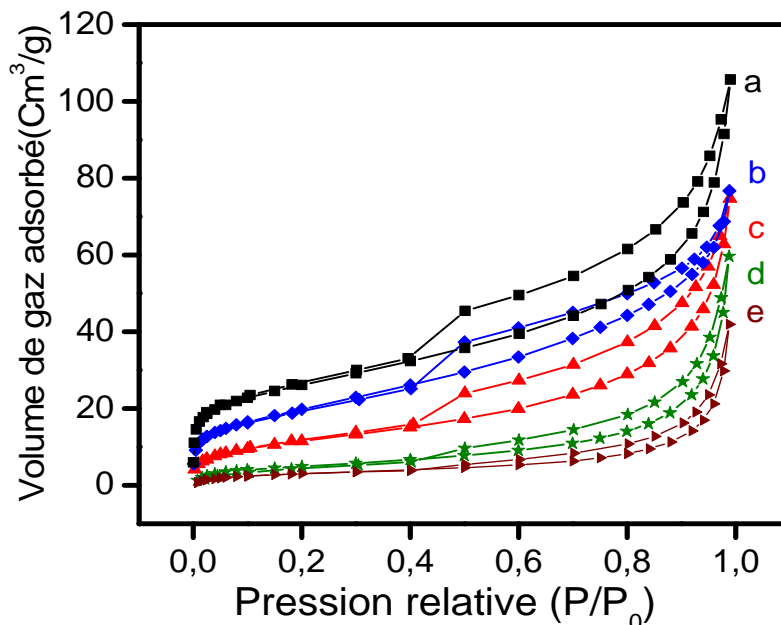


Figure 4 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K : pour (a) l'argile naturelle superposé à ceux des organoargiles (b) $Sa(Na,T)$, (c) $Sa(CTA_{0,25},T)$, (d) $Sa(CTA_{0,75},T)$ et (e) $Sa(CTA_{1,0},T)$.

A l'observation de la figure 4, l'on note une disparition considérable et progressive de la boucle d'hystérésis à partir d'un taux de CTA^+ intercalé égal à 0,5 CEC, ce qui suggère d'une part, une nouvelle organisation de la porosité au sein de la structure de ces argiles modifiées, et d'autre part, une diminution du volume de gaz adsorbé. A partir de ces isothermes, la valeur de la surface spécifique, du volume total des pores et du volume de gaz adsorbé pour l'argile naturelle et pour chacune des argiles modifiées ont été déduites. Les résultats obtenus sont tous consignés dans le tableau 6.

L'analyse des résultats regroupés dans le tableau 6 montre que, partant de l'argile naturelle $Sa(Na)$ à l'organoargile $Sa(Na,T)$, il y a une diminution de la surface spécifique, du volume total des pores et du volume molaire de gaz adsorbé qui passent respectivement de 91,78 à 69,50 m^2/g ; de 0,1634 à 0,1184 cm^3 ; et de 21,08 à 15,96 cm^3 . Ce résultat indique probablement une adsorption des molécules de thiourée dans le matériau $Sa(Na,T)$, soit dans les pores et micropores, soit dans l'espace interfoliaire comme semble montrer les résultats obtenus en DRX où l'on peut bien remarquer une augmentation de la distance interfoliaire qui passe de 1,20 nm pour $Sa(Na)$ à 1,28 nm pour $Sa(Na,T)$.

Tableau 6 : Surface spécifique, volume total des pores et volume d'azote adsorbé pour l'argile naturelle Sa(Na) et pour tous les matériaux de type Sa(CTA_x,T).

Matériau	Sa(Na)	Sa(Na,T)	Sa(CTA _{0,25} ,T)	Sa(CTA _{0,5} ,T)	Sa(CTA _{0,75} ,T)	Sa(CTA _{1,0} ,T)
S _{BET} (m ² /g)	91,78	69,50	40,96	24,61	18,44	11,54
Langmuir surface	113,1	86,37	51,64	31,37	24,08	15,20
Volume totale des Pores (Cm ³)	0,1634	0,1184	0,1154	0,1065	0,0922	0,0648
Volume d'azote adsorbé (Cm ³)	21,08	15,96	9,40	5,65	4,23	2,65

La diminution notable de la surface spécifique du matériau composite Sa(CTA_{0,25},T) à 40,96 m²/g et du volume molaire de gaz adsorbé à 9,40 cm³, comparé à celui de l'argile naturelle (91,78 m²/g et 0,163 cm³) et à celui de Sa(Na,T) (69,50 m²/g et 0,118 cm³), indique un encombrement plus important des pores de ce matériau, ce qui serait vraisemblablement dû à la présence dans sa structure, à la fois du surfactant CTA⁺ et des molécules de thiourée. La diminution progressive de la surface spécifique, du volume total des pores, et du volume molaire de gaz adsorbé, observée pour les argiles modifiées Sa(CTA_{0,25},T), Sa(CTA_{0,5},T), Sa(CTA_{0,75},T) et Sa(CTA_{1,0},T), indique un encombrement progressif des pores et micropores de l'argile naturelle liée certainement à l'augmentation progressive de la quantité de surfactants CTA⁺ incorporée [255]. Ce qui est en accord avec les résultats obtenus en DRX.

III.2.3 Identification des fonctions chimiques par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (SIRTF)

La spectroscopie Infrarouge (IR) a été utilisée dans ce travail pour s'assurer de la présence dans la structure des organoargiles synthétisées, des modifiants organiques utilisés. La figure 5 présente le spectre IR de l'argile naturelle Sa(Na) enregistré entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ et superposé à ceux des organoargiles de type Sa(CTA_x,T) enregistrés dans les mêmes conditions.

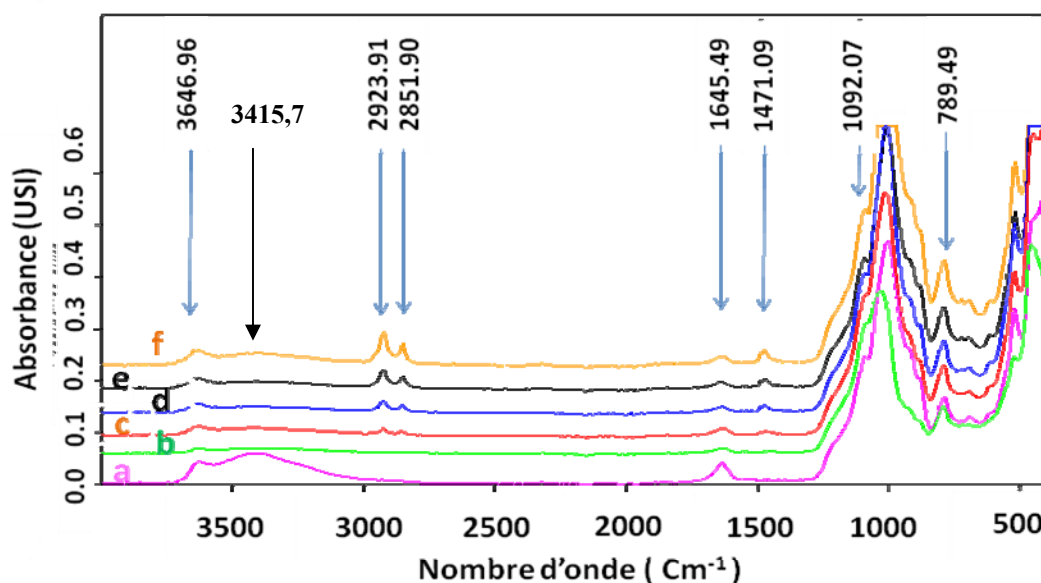


Figure 5 : Spectres Infrarouge (IR) des matériaux a) $Sa(Na)$; (b) $Sa(Na,T)$; (c) $Sa(CTA_{0.25},T)$; (d) $Sa(CTA_{0.5},T)$; (e) $Sa(CTA_{0.75},T)$ et (f) $Sa(CTA_{1.0},T)$ enregistrés entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

L'analyse comparée des spectres IR des organoargiles et de l'argile naturelle $Sa(Na)$ révèle l'apparition de nouvelles bandes d'absorption sur les spectres des matériaux $Sa(Na,T)$ et de type $Sa(CTA_x,T)$, ce qui indique la présence certaine dans la structure des matériaux synthétisés des modifiants organiques. La bande d'absorption observée autour de 3646 cm^{-1} qui apparaît sur les spectres de tous les matériaux, correspond aux vibrations des groupements $-OH$ constitutifs de la charpente de l'argile naturelle [1, 74, 80, 148, 256]. Les bandes d'absorption qui apparaissent autour de 3439 et 1645 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations de déformation des molécules d'eau physisorbées dans l'argile naturelle pendant le prétraitement [1, 72, 81, 148]. Les bandes d'absorption centrés à 2923 et 2851 cm^{-1} correspondent aux groupements $-CH_2-$ et $-CH_3$ des cations organiques CTA^+ présents dans l'espace interfoliaire des organoargiles. La bande d'absorption qui apparaît autour de 1471 cm^{-1} correspond à la déformation symétrique de la liaison $^+N-CH_3$ des cations CTA^+ . Les bandes intenses qui apparaissent entre 1100 et 518 cm^{-1} indiquent les vibrations des liaisons $Si-O$ et $Si-O-Si$ qui constituent la structure de l'argile naturelle (couche, sous-couche, site octaédrique et site tétraédrique) [1, 72, 80, 148]. La diminution de l'intensité des bandes d'adsorption de vibrations de déformation des molécules d'eau H_2O physisorbées qui apparaissent autour de 3415 et 1645 cm^{-1} sur les spectres des argiles modifiées, peut s'expliquer par la capacité des ces matériaux à repousser aisément les molécules d'eau parce que devenues plus hydrophobes que l'argile naturelle initiale, du fait sans doute de la présence dans leur structure des molécules organiques possédant de longues chaînes aliphatiques.

La comparaison des spectres IR des organoargiles de type Sa(CTA_x,T) et ceux de type Sa(CTA_x) modifiés uniquement avec le CTA⁺ ne fait pas apparaître une différence réelle. En effet, l'on remarque sur le spectre des organoargiles de type Sa(CTA_x,T), l'absence de bande d'absorption autour de 1118 cm⁻¹, spécifique à la liaison S=C ou S-C qui indique la présence de la thiourée. Ceci peut certainement se justifier par la présence dans cette zone de nombre d'ondes (ν) des bandes d'absorption des liaisons Si-O qui de part leur forte intensité et leur largeur, masqueraient la bande d'absorption correspondant à la liaison C=S spécifique à la thiourée. Toutefois, il est important de remarquer que sur le spectre de l'organoargile Sa(Na,T), comparé à celui de l'argile naturelle dans la même zone de nombre d'ondes, on observe une légère perturbation et un léger déplacement des bandes d'adsorption intenses des liaisons Si-O et Si-O-Si qui apparaissent entre 1200 et 800 cm⁻¹, ce qui serait probablement dû à la présence des molécules de thiourée au sein de la structure de ce matériau. Dans le souci de confirmer la présence des molécules organiques et surtout celle des molécules de thiourée dans la structure des organoargiles Sa(CTA_x,T) synthétisés, les matériaux synthétisés ont été soumis à d'autres techniques de caractérisations.

III.2.4 Identification et quantification des éléments chimiques à l'extrême surface des matériaux par Spectroscopie de Photoélectrons X (SPX)

L'analyse d'un matériau par la méthode SPX permet d'avoir des informations qui renseignent sur sa composition chimique. Même si cette technique donne des résultats qui permettent également une analyse quantitative, cette caractérisation reste pour l'essentiel qualitative, parce que la zone du matériau sollicitée au cours de l'opération se résume à l'extrême surface sur une couche très mince, soit une épaisseur de l'ordre du nanomètre. Les résultats de l'analyse SPX obtenus pour quatre matériaux : argile naturelle Sa(Na), organoargile Sa(Na,T), Sa(CTA_{0,25}) et Sa(CTA_{0,25},T) avec un intérêt particulier sur la détection des atomes de l'élément azote, sont regroupés respectivement sur les figures 6, 7, 8 et 9.

L'analyse du spectre SPX de l'argile naturelle Sa(Na) présenté sur la figure 6 révèle la présence à sa surface de plusieurs éléments chimiques (O, Si, Al, Fe, K, Na et F) à des teneurs variées. Toutefois, il est important de remarquer que les éléments Silicium (Si), Aluminium (Al) et Oxygène (O) sont majoritaires, ce qui peut s'expliquer par la composition chimique du squelette de la matrice de ce matériau constitué essentiellement d'un agencement ordonné d'octaèdres aluminiques et de tétraèdres siliciques.

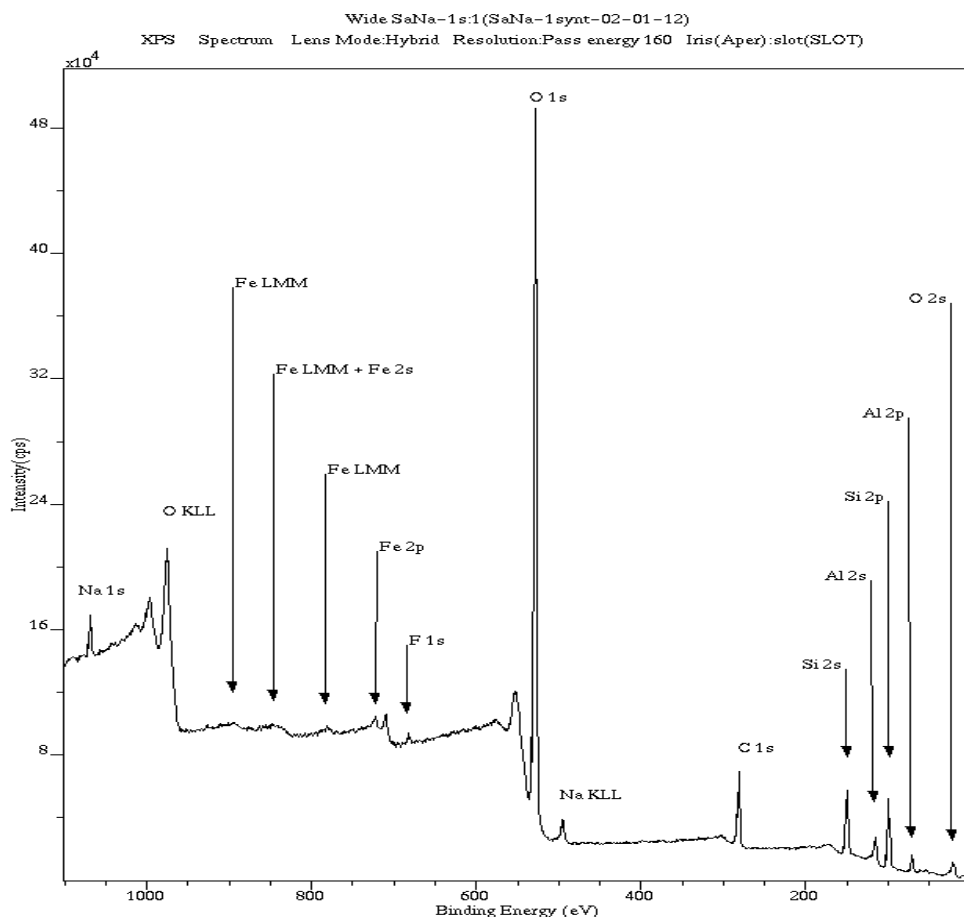


Figure 6 : Spectre SPX d'une particule d'argile naturelle Sa(Na).

La présence sur le spectre SPX de l'argile Sa(Na) d'un pic bien défini à $E = 1072,150$ eV caractéristique de l'élément sodium (Na) et à une teneur notable de 1,59% (tableau 7), s'explique par la saturation homoionique qui a été effectuée sur la fraction fine avant son utilisation pour la synthèse des organoargiles. L'élément Fe présent dans les matériaux, provient soit de la substitution isomorphique en couche octaédrique, soit des impuretés d'oxydes de fer. La présence du carbone et des traces de fluor proviendraient certainement d'une impureté ou d'une contamination des échantillons au cours de l'analyse. A l'opposé du spectre de l'argile naturelle qui ne montre aucun pic dans la zone d'énergie comprise entre 300 eV et 475 eV, le spectre SPX de l'organoargile Sa(Na,T), quant à lui, révèle dans cette zone d'énergie un petit pic comme le montre la figure 7. Le reste des pics étant ceux des éléments identifiés sur la figure 6.

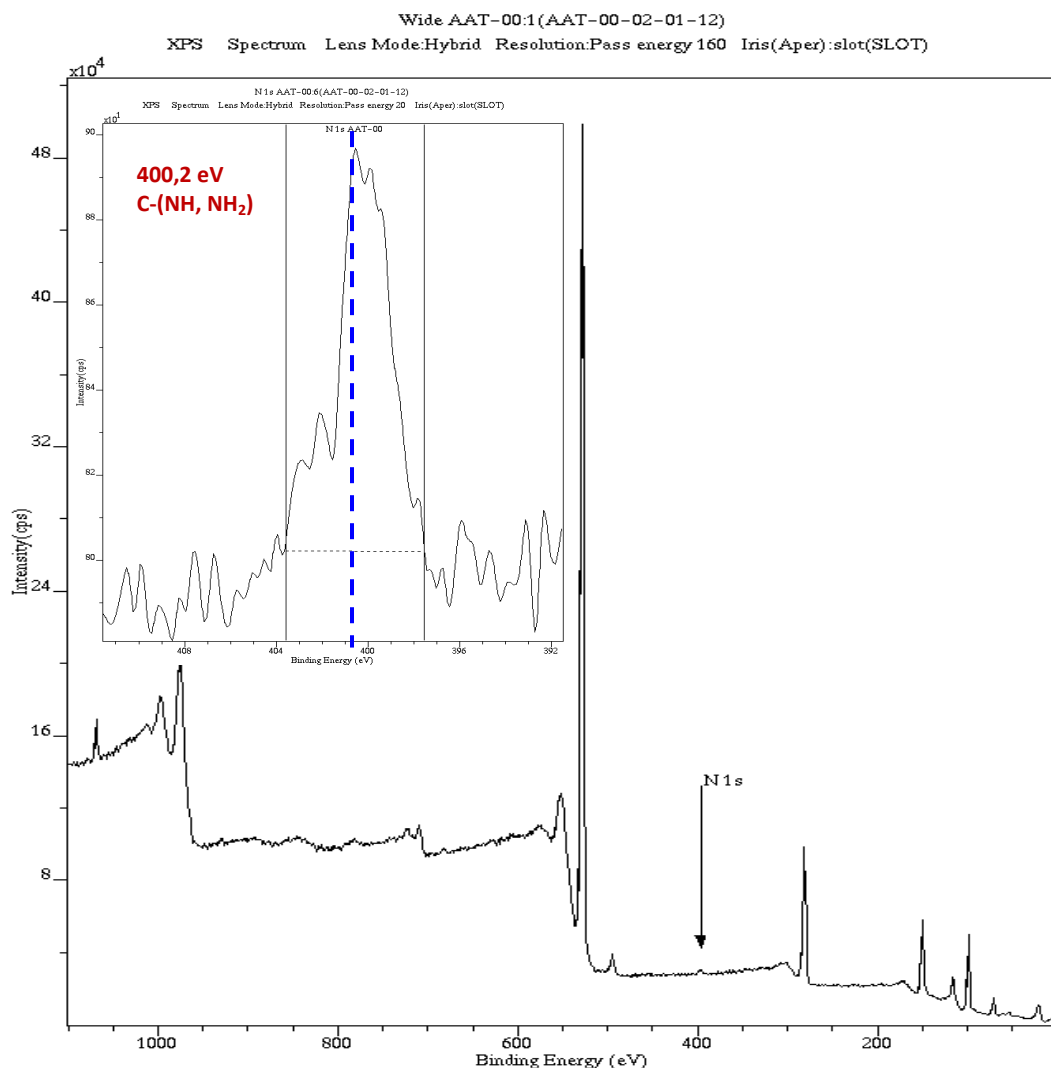


Figure 7 : Spectre SPX d'une particule d'organoargile Sa(Na,T).

Ce nouveau pic qui apparaît à la valeur de l'énergie $E = 400,2$ eV est caractéristique de l'élément azote (N) du groupe $-NH_2$ attribuable aux atomes d'azote des molécules de thiourée physisorbées au cours de la synthèse de l'organoargile Sa(Na,T).

Le résultat SPX de l'organoargile Sa(CTA_{0.25}) est présenté sur la figure 8. L'examen de ce spectre laisse apparaître comme dans le cas de l'organoargile Sa(Na,T), un pic bien défini dans la zone d'énergie de l'élément azote mais centré plutôt à $E = 402,7$ eV correspondant à l'azote de l'ion ammonium quaternaire du CTA⁺ intercalé dans l'espace interfoliaire pendant la synthèse de ce matériau. Le reste des pics étant ceux des éléments identifiés sur la figure 6.

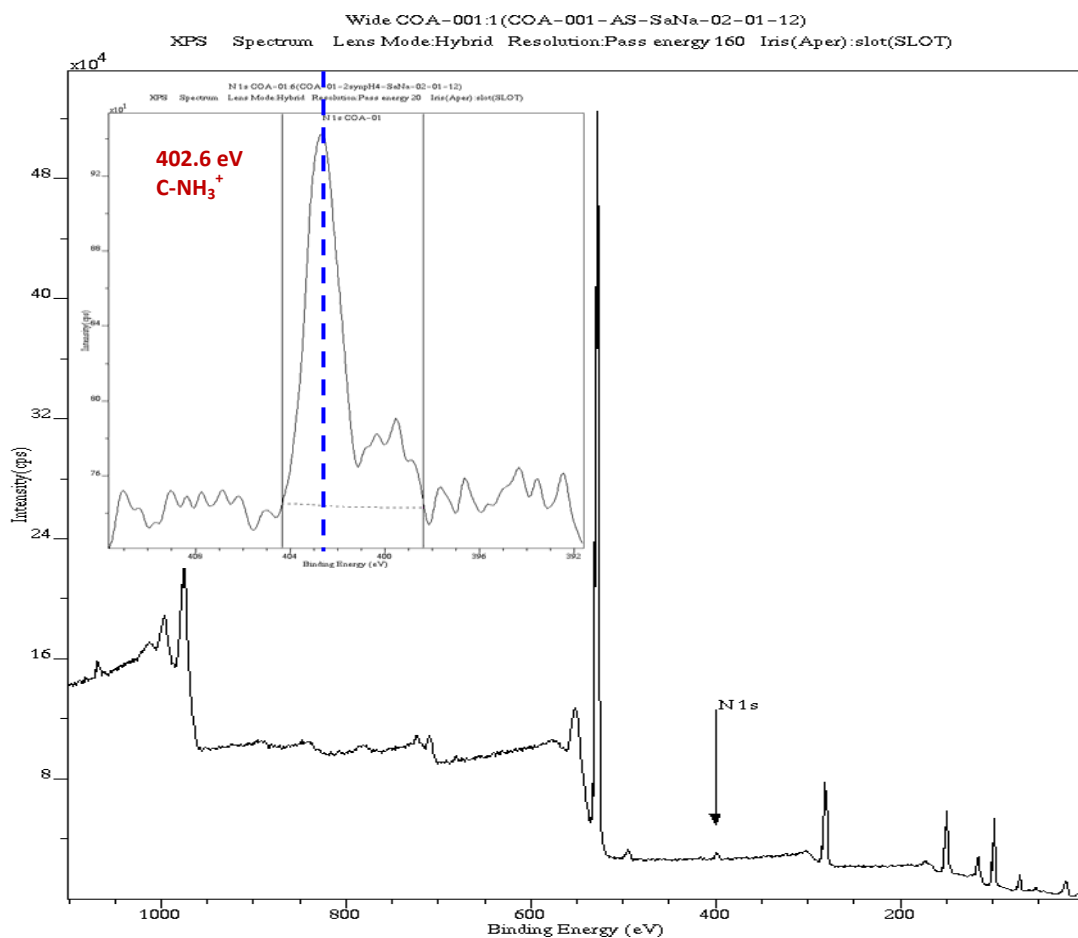


Figure 8 : Spectre SPX d'une particule d'organoargile Sa(CTA_{0,25})

La présence de deux pics bien définis observés sur le spectre SPX de l'organoargile Sa(CTA_{0,25},T) à 400,2 eV et à 402,7 eV (Figure 9) atteste de la présence certaine dans ce matériau, des deux espèces organiques CTA⁺ et thiourée utilisées pour la modification. Toutefois, il est important de noter l'absence sur les spectres des organoargiles Sa(Na,T) et Sa(CTA_{0,25},T) du pic caractéristique de l'atome de soufre (S) de la thiourée. En effet, considérant le fait que la technique SPX analyse spécifiquement l'extrême surface du matériau, l'on pourrait penser en se basant sur ce résultat que, pendant l'incorporation de la thiourée, c'est le fragment C=S ou encore C-S-H qui s'incrute dans la matrice argileuse (espace interfoliaire ou pores), en laissant orienter vers l'extérieur de cette matrice inorganique les groupements amine (-NH₂) qui sont alors aisément révélés sur les spectres. On peut également envisager que sa teneur dans cette couche soit en dessous du seuil de détection de l'appareil.

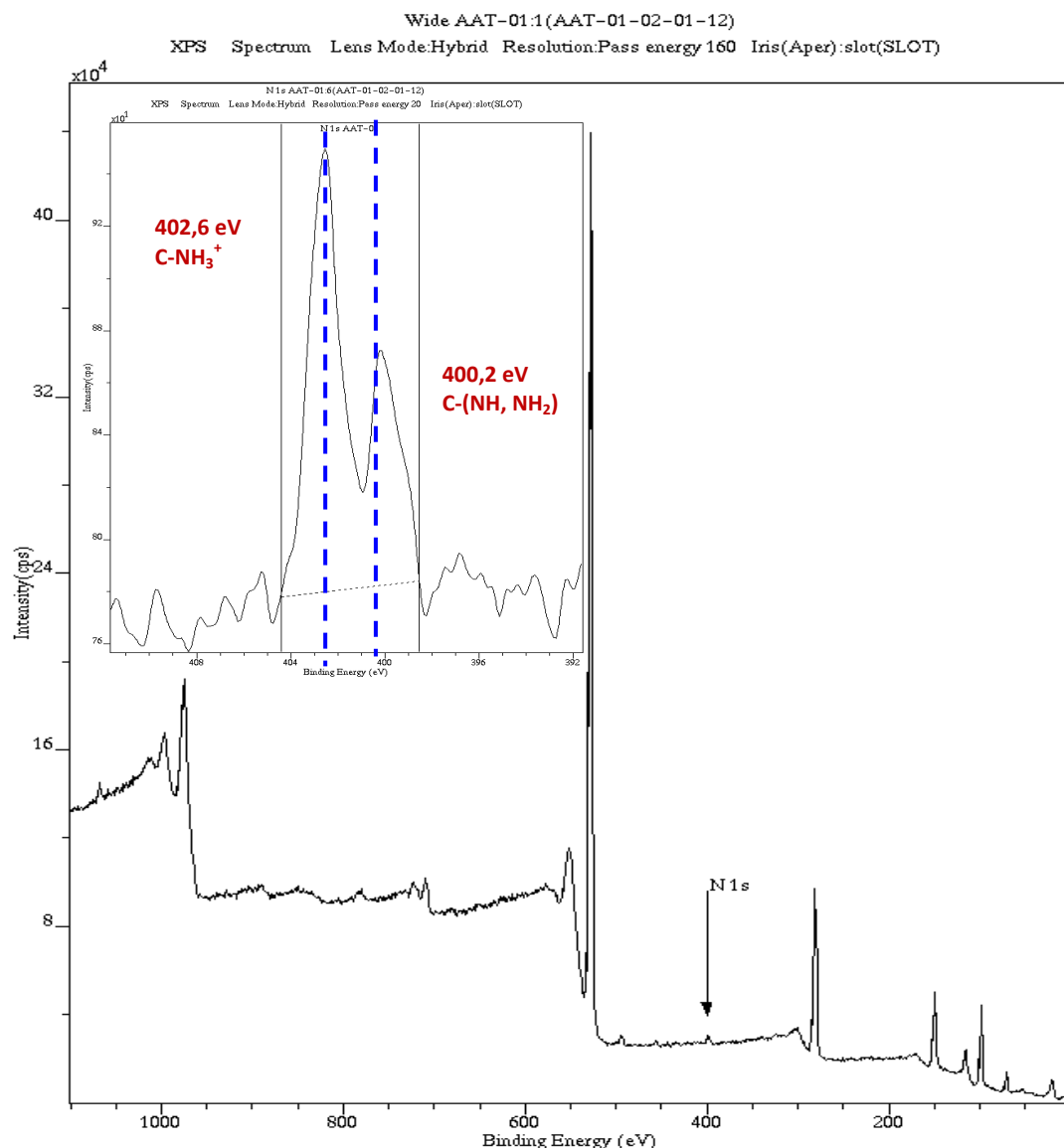


Figure 9 : Spectre SPX d'une particule d'organoargile $Sa(CTA_{0.25}, T)$.

A partir des spectres des matériaux analysés, un tableau récapitulatif (tableau 7) de tous les éléments chimiques identifiés ainsi que leurs teneurs a été dressé. A la lecture de ce tableau, plusieurs constats se dégagent. La faible variation de la teneur en sodium entre le matériau $Sa(Na)$ (1,59%) et l'argile modifiée $Sa(Na, T)$ (1,25%) atteste d'une incorporation de la thiourée dans cet organoargile beaucoup plus par insertion. La diminution notable de la teneur en sodium dans les organoargiles $Sa(CTA_{0.25})$ (0,61%) et $Sa(CTA_{0.25}, T)$ (0,56%) indique une incorporation des surfactants CTA^+ par substitution par échange cationique avec les ions Na^+ logés dans l'espace interfoliaire de l'argile naturelle sodique $Sa(Na)$.

Tableau 7 : Récapitulatif des différents éléments chimiques identifiés dans les échantillons d'argile naturelle et modifiées ainsi que leur teneur par la technique d'analyse SPX.

Matériaux	Pic	Position des Energies (eV)	Masse Atomique	Concentration Atomique	Concentration Massique
Sa(Na)	Na 1s	1072,150	22,990	1,29	1,59
	Fe 2p	712,250	55,846	1,05	3,15
	F 1s	684,750	18,998	0,26	0,27
	O 1s	531,950	15,999	55,58	47,82
	N 1s	402,550	14,007	0	0
	C 1s	284,650	12,011	18,00	11,63
	Si 2p	102,650	28,086	16,62	25,10
Sa(Na,T)	Na 1s	1072,250	22,990	0,97	1,25
	Fe 2p	712,550	55,846	0,93	2,89
	F 1s	685,450	18,998	0,23	0,24
	O 1s	532,150	15,999	50,12	44,83
	N 1s	400,550	14,007	0,52	0,41
	C 1s	284,650	12,011	26,06	17,50
	Si 2p	102,750	28,086	14,94	23,47
Sa(CTA _{0,25})	Na 1s	1072,250	22,990	0,48	0,61
	Fe 2p	712,150	55,846	1,01	3,13
	F 1s	684,950	18,996	0,36	0,38
	O 1s	532,050	15,999	51,17	45,34
	N 1s	402,650	14,007	0,86	0,66
	C 1s	284,600	12,011	24,08	16,02
	Si 2p	102,750	28,086	15,37	23,91
Sa(CTA _{0,25} ,T)	Na 1s	1072,150	22,990	0,43	0,56
	Fe 2p	712,250	55,846	0,90	2,85
	F 1s	684,750	18,998	0,32	0,34
	O 1s	531,950	15,999	46,94	42,80
	N 1s	402,550	14,007	0,88	0,70
	C 1s	284,650	12,011	30,29	20,73
	Si 2p	102,650	28,086	14,03	22,46
	Al 2p	74,550	26,982	6,22	9,56

La relative constante des teneurs en silicium et aluminium dans tous les matériaux (naturels et modifiées) indique la stabilité des couches aluminiques et siliciques de l'argile naturelle au cours de la modification et par conséquent la stabilité de toute la structure de la matrice de l'argile initiale.

III.2.5 Identification et quantification des éléments chimiques à la surface des matériaux par Spectroscopie à Dispersion d'Énergie X (DEX)

Au contraire de la technique d'analyse SPX qui est limitée à l'extrême surface du matériau, sur une épaisseur de l'ordre du nanomètre, la spectroscopie DEX permet d'analyser les couches plus profondes du matériau, soit une résolution spatiale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. Les résultats obtenus pour quatre échantillons de matériaux, soit l'argile naturelle Sa(Na), les organoargiles Sa(Na,T), Sa(CTA_{0,25}) et Sa(CTA_{0,25},T) sont tous présentés sur les figures 10, 11, 12 et 13. L'analyse des spectres de l'argile naturelle Sa(Na) présentés sur la figure 10, ainsi que ceux des organoargiles synthétisés, révèle la présence dans leur structure de plusieurs éléments chimiques (C, Fe, Si, Al, Na, K et O). Les teneurs respectives de chaque élément chimique, exprimées en termes de concentration massique et de concentration atomique sont toutes consignées dans un tableau qui est associé au spectre de chaque matériau.

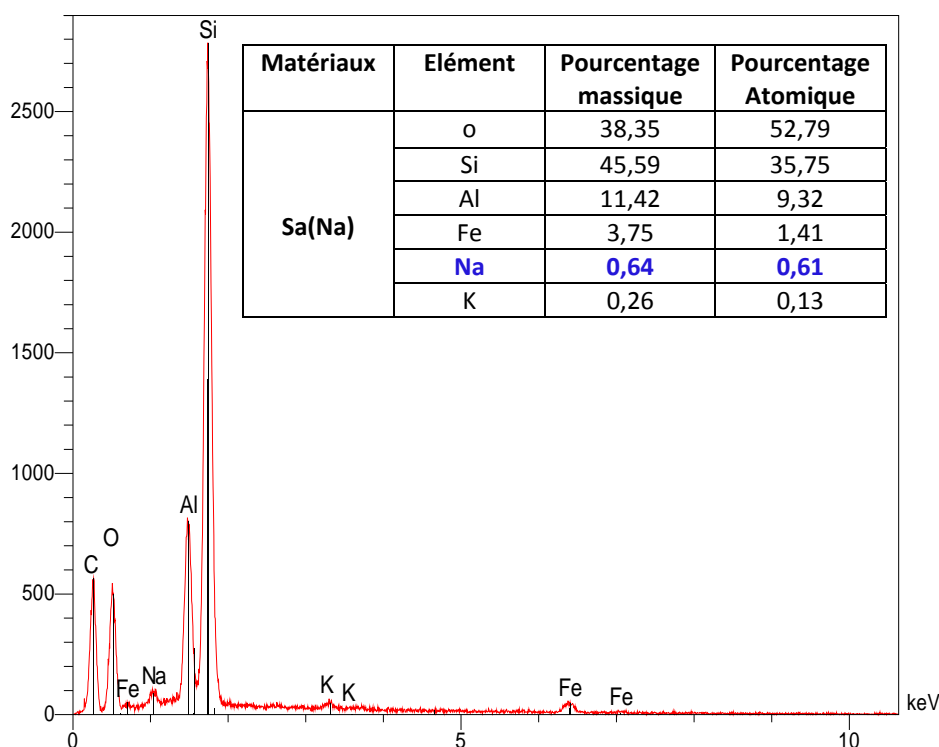


Figure 10 : Spectre DEX d'une particule de Sa(Na) et tableau récapitulatif des teneurs des différents éléments chimiques présents.

La présence des éléments Al, Si et O en quantité majoritaire peut, comme dans le cas de l'analyse SPX, se justifier par la nature structurale de la matrice de l'argile naturelle constituée essentiellement d'octaèdres aluminiques et de tétraèdres siliciques. Toutefois, la présence inattendue des traces de potassium (K), seul élément absent dans le spectre SPX du même échantillon, peut s'expliquer par le fait qu'il n'ait pas été échangé dans les couches

profondes avec les ions Na^+ au cours de l'opération de saturation homoionique. La présence d'un pic du carbone pourrait s'expliquer par une contamination de l'échantillon au cours de l'analyse. La figure 11 présente le résultat de l'analyse DEX du matériau Sa(Na,T).

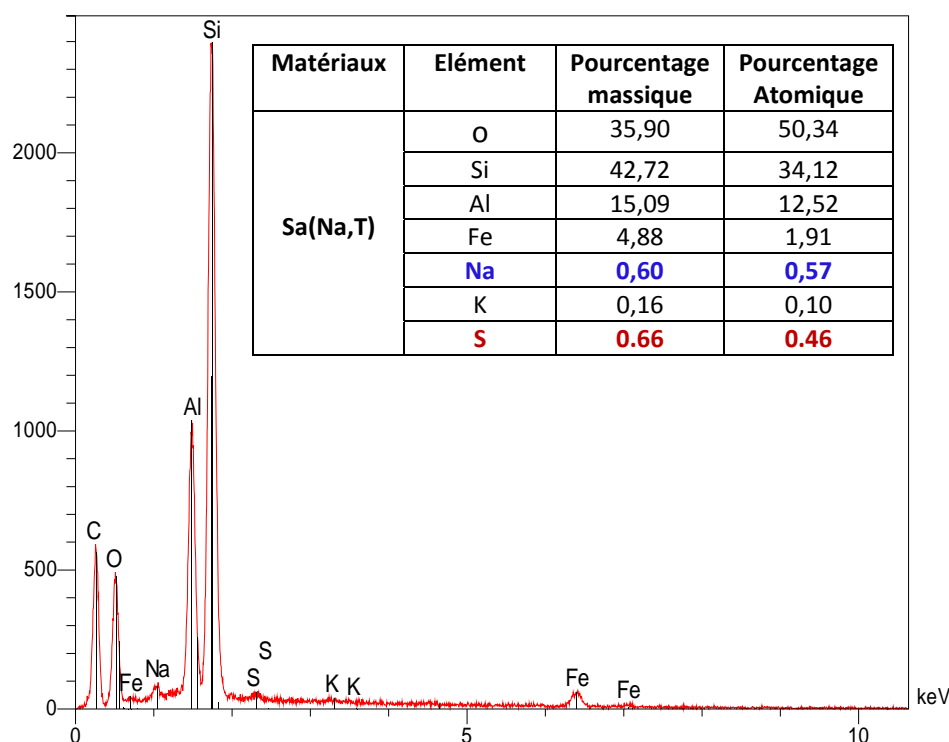


Figure 11 : Spectre DEX d'une particule de Sa(Na,T) et tableau récapitulatif des teneurs des différents éléments chimiques présents.

L'examen de ce spectre montre la présence dans cet échantillon de tous les éléments chimiques identifiés dans l'argile naturelle (C, Fe, Si, Al, O, Na et K). Toutefois, comparé au spectre de l'argile naturelle Sa(Na), on peut noter la présence d'un élément chimique nouveau : le Soufre (S), attribuable certainement à la présence de la thiourée physisorbée au cours de la préparation de cette organoargile. Ce résultat vient renforcer l'idée d'une fixation de ces molécules par incrustation dans la matrice naturelle argileuse du côté de la fonction $\text{C}=\text{S}$ ou $\text{C}-\text{S}-\text{H}$, laissant ainsi pointées vers l'extérieur les fonctions amines ($-\text{NH}_2$ et $-\text{NH}$). Comme dans le cas de l'analyse SPX de cet échantillon, La faible variation du pourcentage massique en sodium entre le matériau Sa(Na) (0,64%) et l'argile modifiée Sa(Na,T) (0,60%) atteste d'avantage d'une incorporation des molécules de thiourée par insertion dans les pores et probablement dans l'interfeuillet où elles cohabiteraient avec les ions Na^+ . L'absence du pic de l'azote peut se justifier par une interférence prononcée de son comportement chimique avec celui du carbone du fait de leur proximité structurale. La figure 12 présente le spectre DEX de l'argile modifiée Sa(CTA_{0,25}).

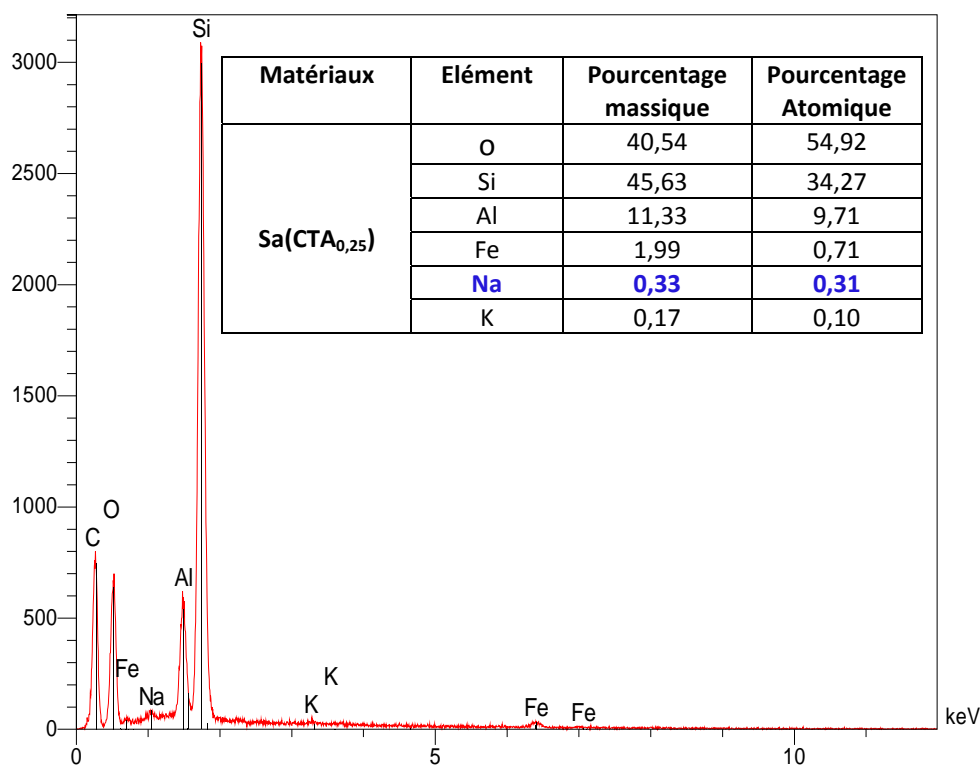


Figure 12 : Spectre DEX d'une particule de Sa(CTA_{0,25}) et tableau récapitulatif des teneurs des différents éléments chimiques présents.

L'examen de cette figure, révèle que cet organoargile contient autant d'éléments chimiques que l'argile naturelle. Cependant, on note une diminution de la teneur de l'élément sodium qui passe de 0,64% pour Sa(Na) à 0,37% pour l'argile modifiée Sa(CTA_{0,25}), ce qui peut s'expliquer par la substitution par échange ionique opérée entre Na⁺ et les cations organiques CTA⁺ au cours de la synthèse de cette organoargile. Sur le spectre DEX du matériau Sa(CTA_{0,25},T) (figure 13), on observe, tout comme sur le spectre DEX de l'organoargile Sa(Na,T) l'apparition d'un pic de l'élément soufre, attribuable aux molécules de thiourée incorporée dans sa structure au cours de sa synthèse. La diminution de la teneur en Na⁺ dans ce matériau s'explique par l'échange cationique qui a eu lieu au cours de sa synthèse entre ces ions et les cations organiques CTA⁺. Il est tout de même utile de noter que la teneur en sodium (0,38%) dans cet organoargile est légèrement supérieure à celle trouvée dans l'organoargile Sa(CTA_{0,25}) (0,33%). Ce qui indique probablement un échange ionique moins important au cours la préparation du matériau composite Sa(CTA_{0,25},T) liée probablement à la présence de la thiourée dans le milieu de synthèse qui, par effet d'encombrement, contribuerait à ralentir le processus d'échange cationique.

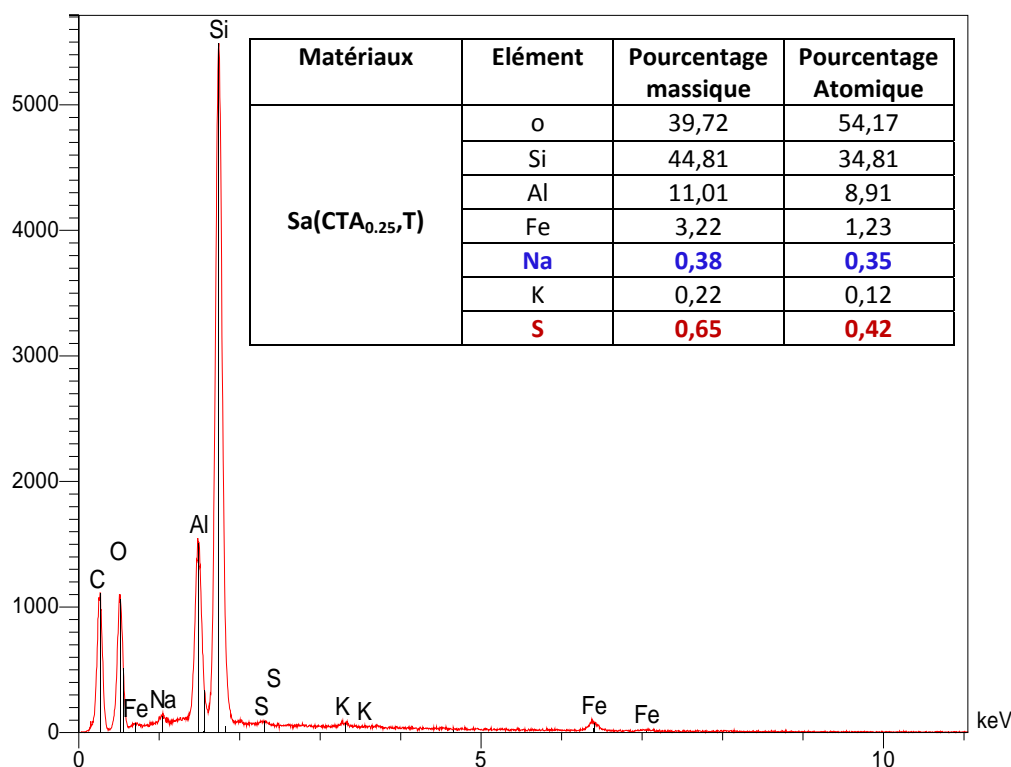


Figure 13 : Spectre DEX d'une particule de Sa(CTA_{0.25},T) et tableau récapitulatif des teneurs des différents éléments chimiques présents.

III.2.6 Identification et quantification des éléments chimiques par analyse élémentaire

Cette analyse permet d'estimer les quantités d'espèces organiques fixées dans chacun des matériaux synthésés. Les teneurs en pourcentage massique des différents éléments chimiques (H, C, N) identifiés dans l'argile naturelle et dans les organoargiles de type Sa(CTA_x) et de type Sa(CTA_x,T) obtenus à l'issue de cette analyse élémentaire, sont consignées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Composition chimique CNHS de l'argile naturelle et des argiles modifiées.

% des éléments	% H	% C	% N	% S	Δ%N
Matériaux					
Sa(Na)	0,53	<0,05	<0,05	/	/
Sa(CTA_{0.25})	1,58	5,09	0,36	/	/
Sa(CTA _{0.5})	2,28	9,30	0,65	/	/
Sa(CTA _{0.75})	2,70	11,83	0,76	/	/
Sa(CTA _{1.0})	3,00	13,74	0,88	/	/
Sa(Na,T)	0,59	<0,05	0,38	/	0,38
Sa(CTA_{0.25},T)	1,28	3,99	0,65	/	0,29
Sa(CTA _{0.5} ,T)	1,87	8,13	0,81	/	0,16
Sa(CTA _{0.75} ,T)	2,51	11,02	0,86	/	0,10
Sa(CTA _{1.0} ,T)	2,89	13,46	1,10	/	0,22

L'analyse de ce tableau montre que, tous les matériaux contiennent l'élément chimique hydrogène (H) attribuable, dans le cas de l'argile naturelle, essentiellement aux groupements hydroxyles (-OH) présents dans sa structure. Dans les organoargiles, la présence de l'élément chimique hydrogène pourrait être attribuée non seulement au groupement -OH de la matrice argileuse de base, mais aussi aux composés organiques (CTAB et/ou Thiourée) intercalés dans leur structure. La présence des éléments carbone et azote dans les organoargiles excepté les traces retrouvées dans l'argile naturelle, est liée à la présence dans ces matériaux des composés organiques intercalés. L'examen de la teneur en éléments azote et carbone, révèle que les matériaux de type Sa(CTA_x,T) ont une teneur en azote plus importante que celle de leur homologue de type Sa(CTA_x) pour la même valeur de x, qui pourtant contiennent plus d'atomes de carbone. C'est le cas par exemple de l'organoargile Sa(CTA_{0,25},T) qui contient 3,99% de carbone auquel correspond 0,65% d'azote supérieur à la teneur d'azote, 0,36% dans le matériau Sa(CTA_{0,25}) qui contient pourtant plus de carbone soit une teneur de 5,09%. Cette différence de la teneur en azote (N) entre les deux catégories d'argiles modifiées indique un excédant d'atome N dans les organoargiles de type Sa(CTA_x,T) par rapport à leur homologue de type Sa(CTA_x) pour la même valeur de x, ce qui serait probablement dû aux deux groupements amines (-NH₂) présents dans la structure des molécules de thiourée absorbées dans ces matériaux.

L'absence d'une estimation en teneur de soufre pour les matériaux de type Sa(CTA_x,T) comme le montre le tableau 8 pourrait s'expliquer soit par une interférence de cet élément chimique avec le silicium de la matrice argileuse au cours de l'analyse, soit à sa faible teneur, vraisemblablement inférieure au seuil de détection de l'appareil.

III.2.7 Estimation du taux de thiourée fixé par spectrophotométrie d'absorption Ultra-Violet (UV)

Du fait de sa structure, comportant une double liaison qui entre en conjugaison avec les doublets non liants de l'azote du groupement -NH₂, la thiourée absorbe en spectrophotométrie UV autour de la longueur d'onde $\lambda = 235$ nm. C'est pour cette raison qu'il a été jugé intéressant de faire une analyse par spectrophotométrie d'absorption UV des matériaux modifiés dans l'objectif d'estimer la quantité totale de molécules de thiourée accumulée dans la structure de chacun d'eux. Le protocole expérimental de travail utilisé dans cette partie est suffisamment décrit au chapitre II. La figure 14 présente en (a) l'effet de la concentration d'une solution artificielle de thiourée sur le spectre enregistré entre 400 et 190 nm pour une gamme de concentration de thiourée allant de 5 $\mu\text{mol/l}$ et 160 $\mu\text{mol/l}$ et en (b) la

droite d'étalonnage $A = f(C_T)$ qui en découle. Avec A l'absorbance et C_T la concentration en thiourée dans le milieu analysé.

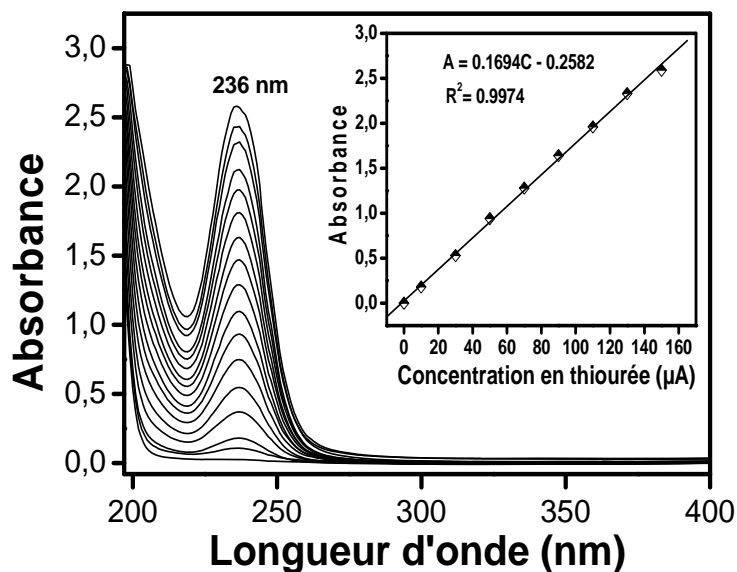


Figure 14 : Spectres d'absorption UV de la thiourée et droite de calibration pour une gamme de concentration allant de 5 $\mu\text{mol/l}$ à 160 $\mu\text{mol/l}$.

Pour des raisons de lisibilité, seul le spectre d'absorption UV de l'argile naturelle Sa(Na) et ceux des organoargiles Sa(Na,T), Sa(CTA_{0,25}) et Sa(CTA_{0,25},T) sont présentés sur la figure 15.

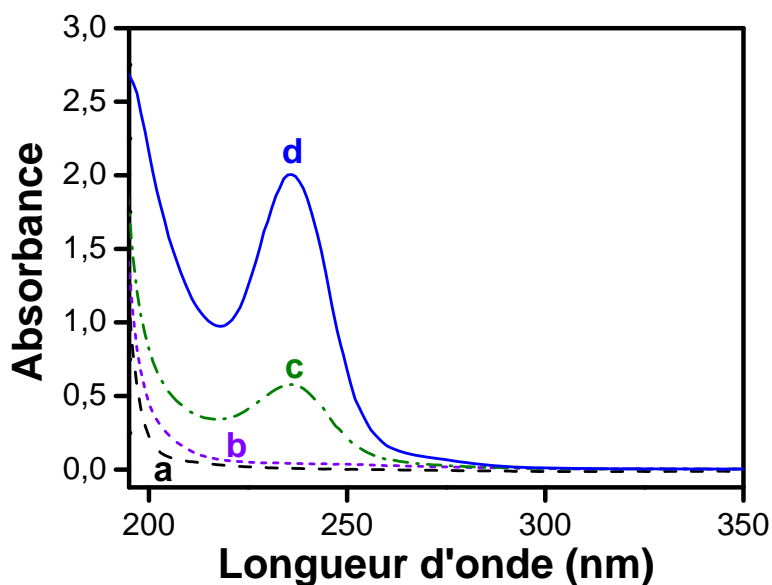


Figure 15 : Spectres d'absorption UV de la thiourée pour les filtrats des matériaux (a) Sa(Na), (b) Sa(CTA_{0,25}), (c) Sa(Na,T) et (d) Sa(CTA_{0,25},T).

Le tableau 9 présente les quantités de matière de thiourée en mol/g d'argile ou d'organoargiles, déduite des spectres d'absorption UV de tous les matériaux traités.

Tableau 9 : Quantité de molécule de thiourée (en milli mole par gramme de matériau) pour l'argile naturelle et chacune des argiles modifiées.

Matériaux naturels et modifiés	Sa(Na)	Sa(CTA _{0,25})	Sa(Na,T)	Sa(CTA _{0,25} ,T)	Sa(CTA _{0,5} ,T)	Sa(CTA _{0,75} ,T)	Sa(CTA _{1,0} ,T)
$\mu_{\text{Thiourée}}$ (mmol/g)	0	0	0,050	0,162	0,089	0,072	0,092

A la lecture de ce tableau, il apparaît que l'organoargile Sa(CTA_{0,25},T) contient plus de molécules de thiourée fixée par gramme d'argile que les autres argiles modifiées du même type. Ceci pourrait se justifier par la quantité relativement faible de CTA⁺ intercalée dans ce matériau qui, sans encombrer l'espace interfoliaire, suffit juste pour augmenter sa taille et faciliter la diffusion simple (intercalation par insertion) des molécules de thiourée suivant un gradient de concentration. En effet, l'analyse des résultats des autres caractérisations (SPX et DEX) présentés précédemment, laisse penser qu'au cours de la préparation des organoargiles de type Sa(CTA_x,T), les ions CTA⁺ se fixent essentiellement par échange ionique alors que les molécules de thiourée qui sont neutres au pH de synthèse (pH = 7) s'accumuleraient par insertion. Ainsi, on peut penser que plus la quantité de CTA⁺ (ionique) utilisée pour la synthèse augmente, plus la fixation par le mécanisme d'échange cationique est favorisé au détriment de l'accumulation par insertion de la thiourée et par conséquent, une diminution progressive de la quantité accumulée dans les matériaux Sa(CTA_{0,5},T), Sa(CTA_{0,75},T) et Sa(CTA_{1,0},T).

III.2.8 Caractérisation électrochimique des matériaux

Cette caractérisation consiste en l'étude du comportement électrochimique des ions [Fe(CN)₆]³⁻ et [Ru(NH₃)₆]³⁺ en milieu KCl par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux modifiée par dépôt de type « **drop coating** » à sa surface d'un film de chacun des matériaux synthétisés. Toutes les courbes intensité – potentiel ont été enregistrées à la vitesse de balayage de 50 mV/s.

III.2.8.1 Etude électrochimique du comportement des ions [Fe(CN)₆]³⁻ sur électrode de carbone vitreux nue ou modifiée par un film d'argile (FA)

La figure 16 présente le voltammogramme cyclique enregistré entre + 0,7 et – 0,2 V d'une solution contenant les ions [Fe(CN)₆]³⁻ à la concentration de 10⁻³ M, en milieu KCl 10⁻¹ M, sur électrode de carbone vitreux (CV) nue.

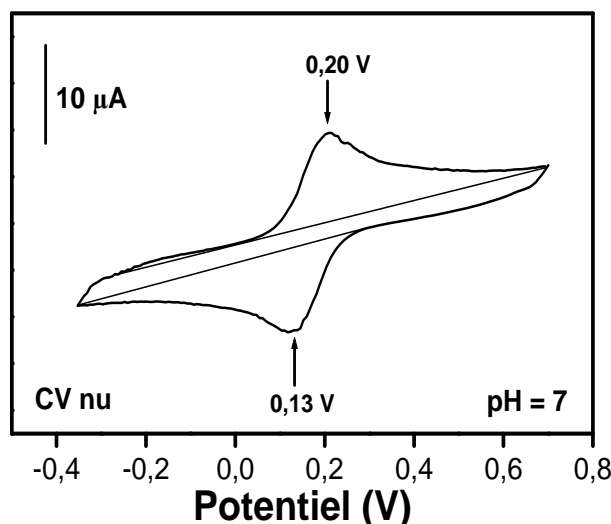
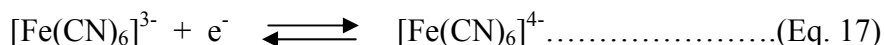


Figure 16 : Voltammogramme cyclique enregistré pour une solution contenant les ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 10^{-3} M sur CV nue en milieu KCl 10^{-1} M à la vitesse de balayage $v = 50$ mV/s.

L'examen de cette figure indique que le signal obtenu est caractérisé par un potentiel de demi-vague $E_{1/2} = 0,165$ V, une différence du potentiel de pic ΔE_p égale à 70 mV et un rapport de courants de pics $I_{pa}/I_{pc} = 1$, ce qui suggère une transformation mono électronique, rapide et réversible traduite par l'équation :



Ce signal reste inchangé après plusieurs balayages de voltammétrie cyclique traduisant ainsi une concentration constante des ions hexacyanoferrates à l'électrode. Dans le cas où le carbone vitreux est modifié par un film d'argile naturelle sodique, les voltammogrammes multicycliques enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment pour une solution contenant les ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ à la concentration de 10^{-3} M, sont présentés sur la figure 17 (a).

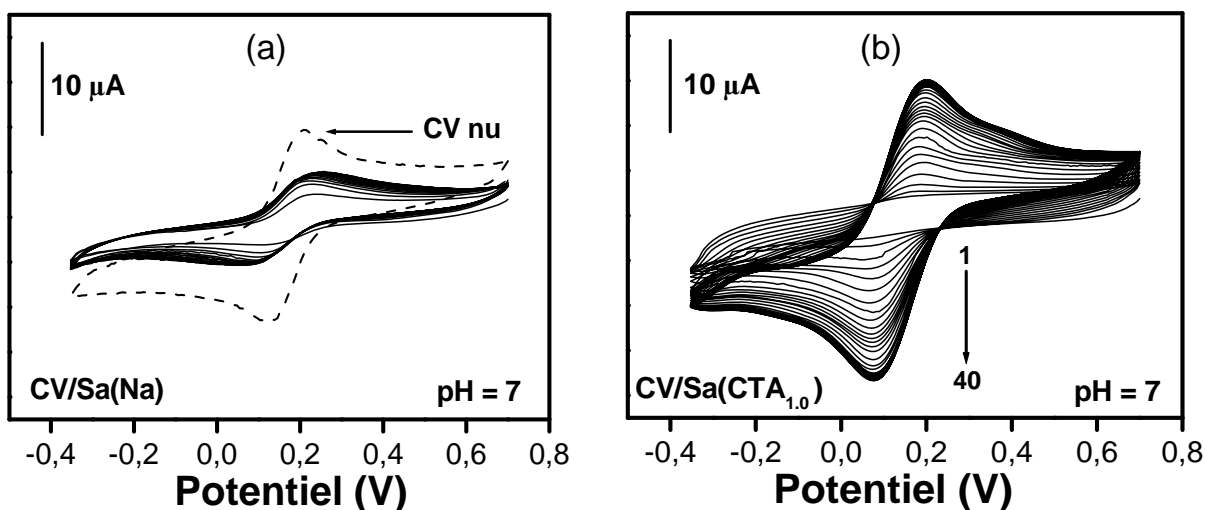


Figure 17 : Voltammogrammes multicycliques enregistrés pour une solution contenant les ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 10^{-3} M, en milieu KCl 10^{-1} M sur (a) CV/Sa(Na) et (b) CV/Sa(CTA_{1,0}).

L'examen de la figure 17(a), montre que le courant de pic croît légèrement au cours du balayage multicyclique pour se stabiliser rapidement après 4 cycles. On note également que le courant de pic obtenu après saturation ($I_{ps} = 4,5 \mu A$) sur ce film d'argile naturelle est inférieur à celui observé sur carbone vitreux nu ($I_{ps} = 9 \mu A$), ce qui laisse penser que l'argile naturelle Sa(Na) se comporte comme une barrière pour la diffusion des ions ferricyanures jusqu'à la surface réactive de l'électrode. Ce résultat peut s'expliquer par la charge négative des bordures des feuillets de Sa(Na) qui induiraient une répulsion électrostatique vis-à-vis des espèces chargées négativement tels les ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Au lieu d'un signal plat comme observé par Tonle et coll. [125, 136, 149], le courant de pic de $4,5 \mu A$ enregistré pour ce travail peut se justifier par le mode de préparation de l'électrode. En effet, au cours de la préparation de l'électrode à film d'argile ou d'organoargile par dépôt de la suspension sur CV par la technique « drop coating », un séchage mal contrôlé, conduit à la formation des fissures et craquelures sur le film ce qui pourrait laisser apparaître des espaces vides entre les particules d'argile, convenables pour une diffusion des ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ à la surface réactive de l'électrode de travail [248, 250].

Les voltammogrammes cycliques (VC) enregistrés dans un milieu contenant les ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ jusqu'à obtention d'un signal stable, dans les mêmes conditions que précédemment, mais plutôt sur une électrode à film de Sa(CTA_{1,0}) sont présentés sur la figure 17 (b). A l'examen des VC de cette figure, il apparaît qu'au premier balayage de potentiel, le signal est quasiment plat probablement du fait de la présence du film de l'organoargile Sa(CTA_{1,0}) qui limite l'accès des ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ à la surface réactive de l'électrode. A partir du second balayage, on constate une augmentation progressive de l'intensité du courant de pic qui traduit une incorporation progressive des ions hexacyanoferrates dans le film de Sa(CTA_{1,0}) ; cette incorporation est due à la charge positive de la surface de ce matériau induite par l'intercalation d'une quantité relativement importante de longues chaînes de cations organiques dans l'espace interfoliaire de la matrice de l'argile naturelle Sa(Na). Après stabilisation de la réponse électrochimique obtenue à 35 cycles et traduisant la saturation du film, le courant de pic de saturation I_{ps} a une valeur de $14,7 \mu A$, soit environ 3,7 fois plus grande que celle obtenue sur CV/Sa(Na) et 1,5 fois plus grande que celle obtenue sur CV nu, ce qui montre bien que pendant le balayage multicyclique, le film de Sa(CTA_{1,0}) accumule considérablement les ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Ce résultat se confirme avec l'analyse des voltammogrammes multicycliques obtenus sur CV/Sa(CTA_{0,25}) et présentés sur la figure 18 (a). En effet, on constate bien que le signal stationnaire est obtenu rapidement seulement

après 15 cycles avec un courant de pic de saturation d'intensité I_{ps} égale à $12,7 \mu\text{A}$, inférieur au courant de pic $14,7 \mu\text{A}$ obtenu dans les mêmes conditions sur $\text{Sa}(\text{CTA}_{1,0})$ (figure 17 b). La chute de l'intensité du courant de pic à $12,7 \mu\text{A}$ indique une diminution de la quantité d'ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ dans le film de l'organoargile $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25})$ probablement liée à la charge positive globale induite à la surface de ce matériau qui est moins importante que celle du matériau $\text{Sa}(\text{CTA}_{1,0})$. Ceci indique que, plus la quantité de CTA^+ intercalé est petite, plus faible est la charge positive induite en surface de l'organoargile résultant [125, 136, 149].

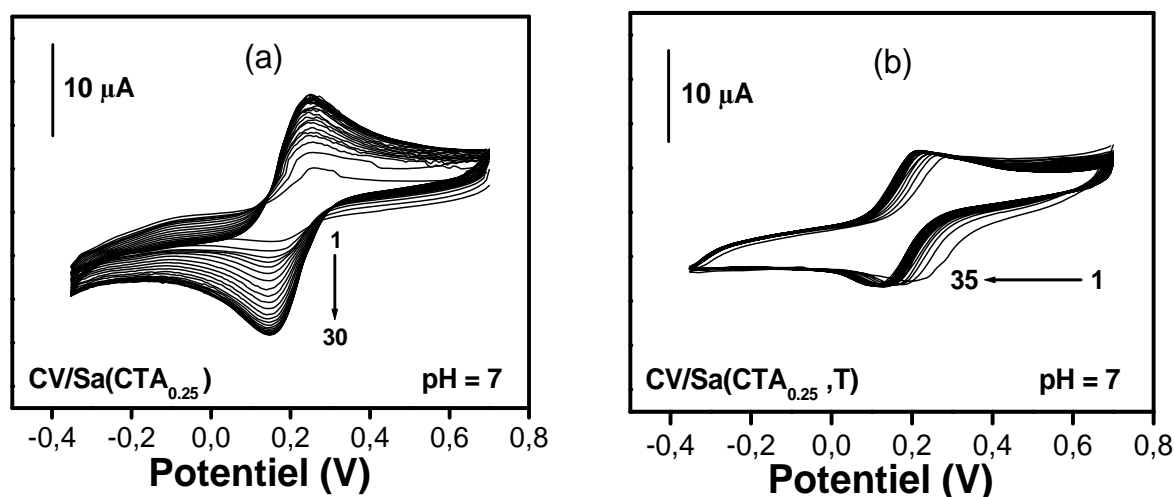


Figure 18 : Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une solution contenant les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 10^{-3} M , en milieu $\text{KCl } 10^{-1} \text{ M}$ à la vitesse de balayage $v = 50 \text{ mV/s}$ sur (a) $\text{CV/Sa}(\text{CTA}_{0,25})$; (b) $\text{CV/Sa}(\text{CTA}_{0,25}, \text{T})$.

En plus de l'attraction électrostatique avec les bordures des feuillets chargés positivement, on peut également justifier l'incorporation des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ dans les deux cas (matériau $\text{Sa}(\text{CTA}_{1,0})$ et $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25})$) non seulement par la présence probable dans le film des microcanaux de diffusion liés au mode de préparation du film mais aussi par une substitution probable par échange ionique des ions Br^- retenus sur le CTA^+ avec les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. A l'opposée de ces deux derniers cas, ($\text{CV/Sa}(\text{CTA}_{1,0})$ et $\text{CV/Sa}(\text{CTA}_{0,25})$), l'analyse des voltammogrammes multicycliques enregistrés sur $\text{CV/Sa}(\text{CTA}_{0,25}, \text{T})$ (figure 18 b) jusqu'à 35 cycles, et dans les mêmes conditions de manipulation que précédemment, montre un courant de pic qui reste presque constant à une valeur voisine de $6 \mu\text{A}$ qui est bien plus petit que celle obtenue sur CV nu ($9 \mu\text{A}$). Ce résultat indique que la présence du film d'organoargile $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25}, \text{T})$, tout comme celui d'argile naturelle $\text{Sa}(\text{Na})$, constitue dans les conditions de manipulation identiques, une barrière qui rend difficile l'accès ou la diffusion des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ à la surface réactive de l'électrode [125, 132, 136]. Comme dans le cas du film de $\text{Sa}(\text{Na})$, ce résultat laisse penser que le film de $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25}, \text{T})$ porte une charge globale de surface nulle ou négative, ce qui aurait pour conséquence la

répulsion électrostatique des ions et justifierait l'obtention d'un courant d'intensité plus faible que celui enregistré sur CV nu. La difficulté qu'éprouvent les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ à diffuser dans le film de l'organoargile $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25},\text{T})$ qui est certaine, peut également se justifier par l'encombrement des pores et micropores de ce matériau dû à l'incorporation en son sein des molécules de thiourée (neutre à $\text{pH} = 7$), qui entraîne une diminution notable de sa surface spécifique et de son volume poreux comparé à celle de l'argile $\text{Sa}(\text{Na})$ et de l'argile modifiée $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25})$ comme le montrent les résultats BET (figure 3 et tableau 6). Par ailleurs, l'on peut noter un déplacement progressif du potentiel de pic du signal électrochimique des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ enregistré sur $\text{CV}/\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25},\text{T})$ à $\text{pH} 7$ vers les potentiels plus cathodiques, ce qui serait certainement attribuable à un effet de matrice du matériau argileux modifié devenu moins poreux que l'argile naturelle $\text{Sa}(\text{Na})$.

Dans le but de confirmer de la présence effective de la thiourée dans les matériaux organoargileux, et considérant la présence de plusieurs sites nucléophiles (doublets d'électrons non liants) dans la structure de cette molécule, nous nous sommes proposés, de faire une étude comparée des voltammogrammes cycliques stables des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ enregistrés sur les films des matériaux modifiés $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25},\text{T})$ et $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25})$ après saturation pour plusieurs valeurs du pH . La figure 19 présente les voltammogrammes cycliques stables enregistrés.

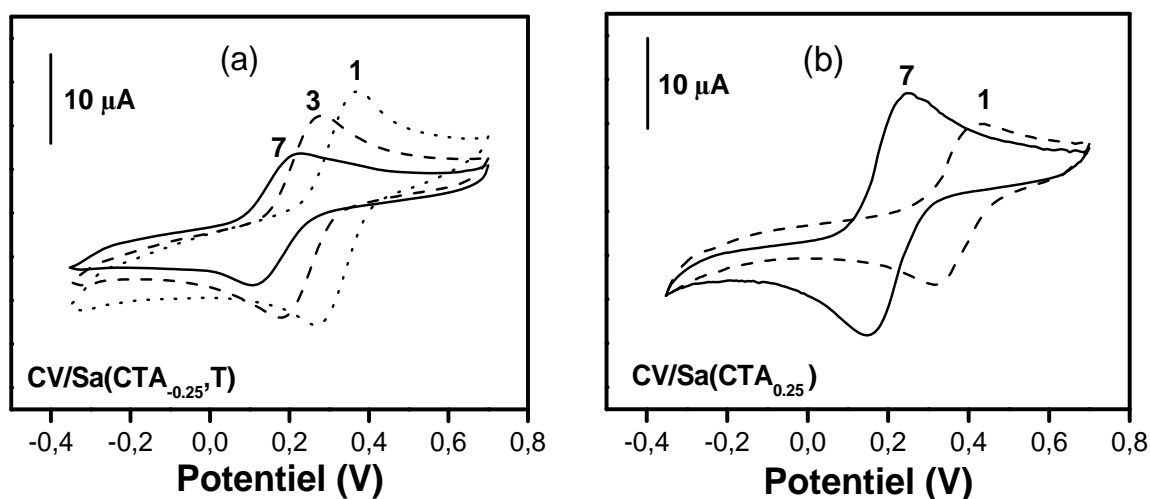


Figure 19 : Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une solution contenant les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 10^{-3} M, en milieu $\text{KCl } 10^{-1}$ M à la vitesse de balayage $v = 50$ mV/s sur (a) $\text{CV}/\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25},\text{T})$ à $\text{pH} 7, 3$ et 1; (b) $\text{CV}/\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25})$ à $\text{pH} 7$ et 1.

De l'analyse des voltammogrammes obtenus, il apparaît qu'à $\text{pH} = 1$, le signal stable des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ enregistré jusqu'à saturation sur $\text{CV}/\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25},\text{T})$ donne un courant de pic égal à $13,3 \mu\text{A}$. Par comparaison, ce courant est non seulement plus intense que celui

obtenu dans les mêmes conditions sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) à pH = 7 (6 μA, figure 19 a), mais aussi plus intense que celui obtenu sur CV nu (9 μA, figure 17 a). Ce résultat indique alors une accumulation des ions [Fe(CN)₆]³⁻ dans le film de l'organoargile Sa(CTA_{0,25},T) à pH = 1, ce qui laisse penser qu'à cette valeur de pH, la surface de cet organoargile est chargée positivement, probablement par protonation importante et progressive des groupements -NH₂ présents dans la structure de la molécule de thiourée. Par contre, sur le film du matériau Sa(CTA_{0,25}), l'on note une diminution de l'intensité du courant de pic qui passe de 12,7 μA (pH 7) à 8,1 μA (pH 1), liée vraisemblablement à une dégradation des feuillets du film de cette organoargile à pH = 1 par hydrolyse acide des sites aluminiques [149, 257-259].

III.2.8.2 Etude électrochimique du comportement des ions [Ru(NH₃)₆]³⁺ sur électrode de CV nue ou modifiée par un film d'argile (FA) ou d'organoargile

La figure 20 présente les voltammogrammes multicycliques d'une solution 10⁻³ M d'ions [Ru(NH₃)₆]³⁺ en milieu KCl 10⁻¹ M (pH = 7), enregistrés sur électrode de carbone vitreux nue. Comme dans le cas des voltammogrammes cycliques des ions [Fe(CN)₆]³⁻, l'analyse de cette courbe suggère une transformation électrochimique mono électronique rapide et réversible correspondant à la réaction :



La stabilité du signal électrochimique après plusieurs balayages cyclique de potentiel indique une absence d'accumulation de l'analyte à l'électrode de CV nue.

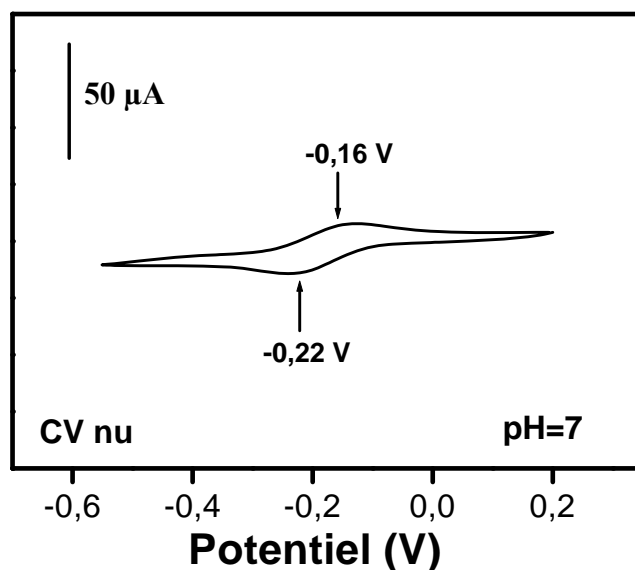


Figure 20 : Voltammogramme cyclique enregistré pour une solution contenant les ions [Ru(NH₃)₆]³⁺ 10⁻³ M sur CV nue en milieu KCl 10⁻¹ M à la vitesse de balayage v = 50 mV/s.

L'examen de la figure 21 qui présente les voltammogrammes des ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ enregistrés sur CV modifié par un film d'argile naturelle montre qu'au premier balayage, l'intensité du courant de pic est plus faible que celle enregistré sur CV nu (figure 19), traduisant ainsi une quantité très faible d'espèce électroactive au voisinage de l'électrode, ce qui peut se justifier par l'accès difficile de l'analyte jusqu'à la surface de l'électrode lié certainement à la présence du film. Cependant, à partir du second cycle de balayage, on note une augmentation progressive du courant de pic, ce qui traduit une incorporation progressive des ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ dans le film d'argile Sa(Na).

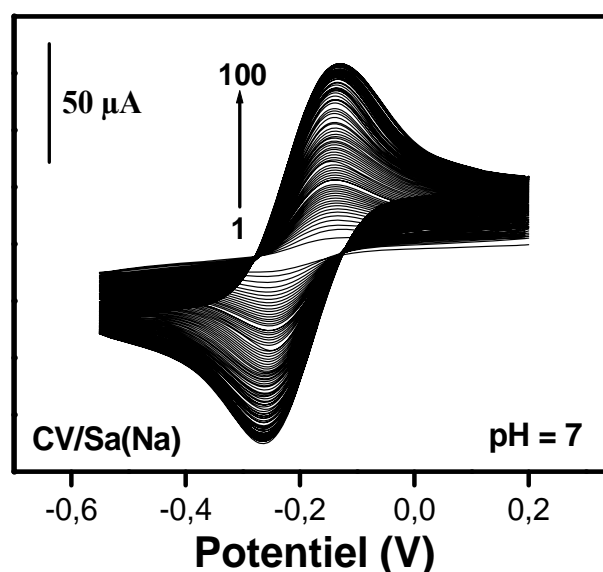


Figure 21 : Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une solution contenant les ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 10^{-3} \text{ M}$ sur CV/Sa(Na) en milieu $\text{KCl} 10^{-1} \text{ M}$.

L'incorporation des ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ peut s'expliquer simplement par une attraction électrostatique avec les feuillets de l'argile naturelle sodique Sa(Na) chargée négativement, mais aussi par une opération d'échange cationique avec les ions Na^+ de l'argile Sa(Na) [74, 125, 136, 149]. L'obtention d'un signal stable après 100 cycles de balayages traduit une saturation du film d'argile Sa(Na) en ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Par comparaison, on constate que le courant de pic à saturation $I_{\text{Ps}} = 94,51 \mu\text{A}$ sur CV/Sa(Na) est environ 10 fois plus grand que I_{Ps} obtenu sur CV nu ($9,75 \mu\text{A}$), ce qui indique l'accumulation d'une quantité importante d'ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ dans le film d'argile naturelle Sa(Na).

Lorsque l'électrode de travail est maintenant une électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'argile modifiée Sa(CTA_{0,25}), les résultats obtenus de cette analyse sont présentés à la figure 22. A l'analyse des voltammogrammes, on constate que le courant de pic croît et se stabilise rapidement après 10 cycles de balayage à une valeur ($I_{\text{Ps}} = 25,83 \mu\text{A}$). Ceci suggère, de toute évidence, une incorporation des ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ dans le film de

Sa(CTA_{0,25}) et s'explique également par l'échange cationique entre l'analyte et le reste des ions Na⁺ restés dans la matrice argileuse.

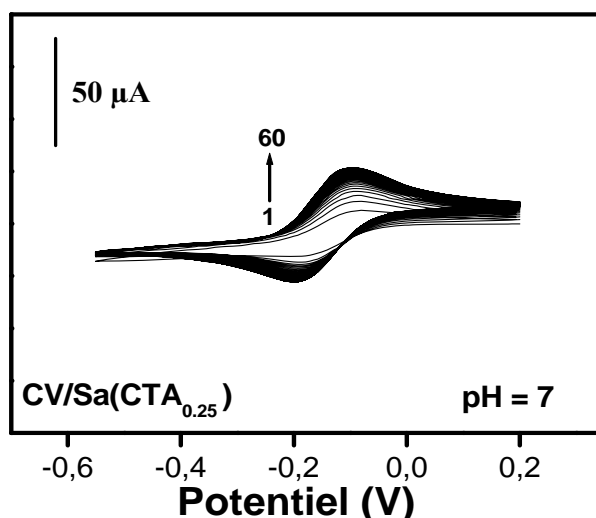


Figure 22 : Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une solution contenant les ions $[Ru(NH_3)_6]^{3+} 10^{-3} M$ sur CV/Sa(CTA_{0,25}) en milieu KCl $10^{-1} M$.

En effet, étant donné le taux de CTA⁺ intercalé (25%), l'on peut penser assurément que seule une partie des ions Na⁺ présents dans l'argile naturelle de départ est remplacée au cours de la synthèse de l'organoargile Sa(CTA_{0,25}). Lorsque l'électrode de CV est modifiée maintenant par un film d'organoargile Sa(CTA_{0,25},T), et en travaillant dans les mêmes conditions que précédemment, les voltammogrammes multicycliques des ions $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ à la concentration $10^{-3} M$ ont été enregistrés jusqu'à saturation.

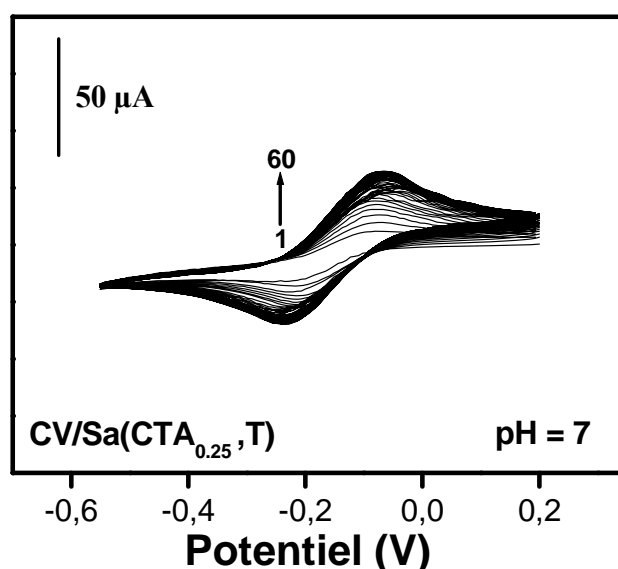


Figure 23 : Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une solution contenant les ions $[Ru(NH_3)_6]^{3+} 10^{-3} M$ sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) en milieu KCl $10^{-1} M$.

De l'analyse des signaux électrochimiques obtenus et présentés à la figure 23, l'on peut noter qu'au premier balayage de potentiels, le courant de pic est faible (4,66 μA) et plus

petit que celui obtenu sur CV nu (9,75 μA) ; ceci est certainement dû à la présence du film d'argile Sa(CTA_{0,25},T) qui rendrait difficile l'accès de l'analyte jusqu'à la surface réactive de l'électrode de carbone vitreux. Cependant, à partir du 2nd balayage cyclique et les suivants, l'on note une croissance progressive du courant de pic qui se stabilise après 30 cycles avec un courant de pic de saturation $I_{ps} = 28,37 \mu\text{A}$. Cette évolution du courant de pic traduit comme dans le cas du film d'argile naturelle Sa(Na) une accumulation progressive dans le film des ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ vraisemblablement par échange cationique avec les cations Na^+ de l'espace interfoliaire non échangés pendant la synthèse du matériau composite Sa(CTA_{0,25},T), lesquels sont beaucoup plus mobiles que les cations organiques CTA^+ . L'incorporation de l'analyte à travers les micro canaux formés par la structure du film de Sa(CTA_{0,25},T) déposé sur CV est également envisageable. Il est tout de même important de noter que les intensités des courants de pic à saturation (I_{ps}) des signaux des ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ enregistrées sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) (28,37 μA) et sur CV/Sa(CTA_{0,25}) (25,83 μA) sont toutes inférieures au courant relevé sur CV/Sa(Na) (94,51 μA) (figure 21) dans les mêmes conditions. Ce résultat peut s'expliquer probablement par la diminution de la quantité des ions sodium dans chacune des argiles modifiées au cours de leurs synthèses liées au processus d'échange cationique avec les ions CTA^+ . On peut également justifier la diminution de l'intensité du courant de pic à saturation des films d'argiles modifiées par la neutralisation d'une partie de la charge négative des bordures de feuillets de l'argile naturelle (sites de fixation des ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) par la présence des longues chaînes de cations organiques dans l'espace interfoliaire. Cette dernière explication se confirme avec les voltammogrammes enregistrés sur CV modifié par le film d'organoargile Sa(CTA_{1,0}) qui sont présentés à la figure 24.

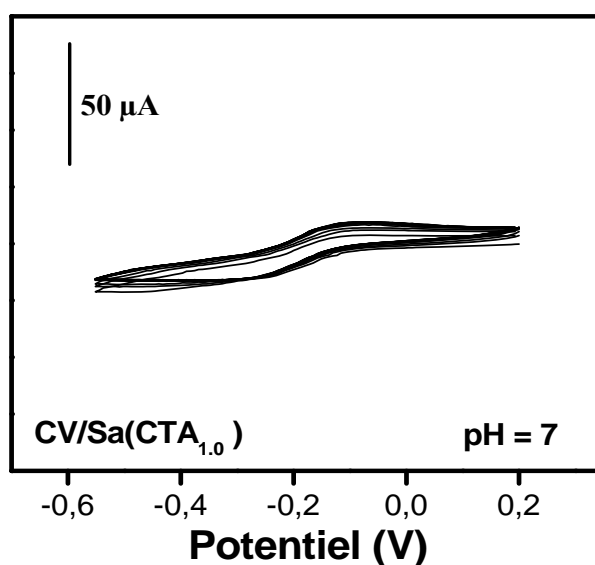


Figure 24 : Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une solution contenant les ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 10^{-3} \text{ M}$ sur CV/Sa(CTA_{1,0}) en milieu $\text{KCl} 10^{-1} \text{ M}$.

L'examen de la figure 24 montre un signal qui reste presque constant sur plusieurs cycles de balayages. Ceci traduit une absence d'accumulation des ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ dans le film de l'organoargile $\text{Sa}(\text{CTA}_{1,0})$, justifiée vraisemblablement par une répulsion électrostatique [74, 125, 136, 149] attribuée à la présence de longues chaînes de cations organiques dans la matrice de cet organoargile, ce qui lui confère une charge globale de surface positive. L'influence du pH du milieu d'analyse sur le signal des ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (10^{-3} M) enregistré sur CV/ $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25})$ et CV/ $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25},\text{T})$ à été faite. Les signaux stables obtenus à saturation pour les deux films à pH 7 et 1 sont présentés sur la figure 25.

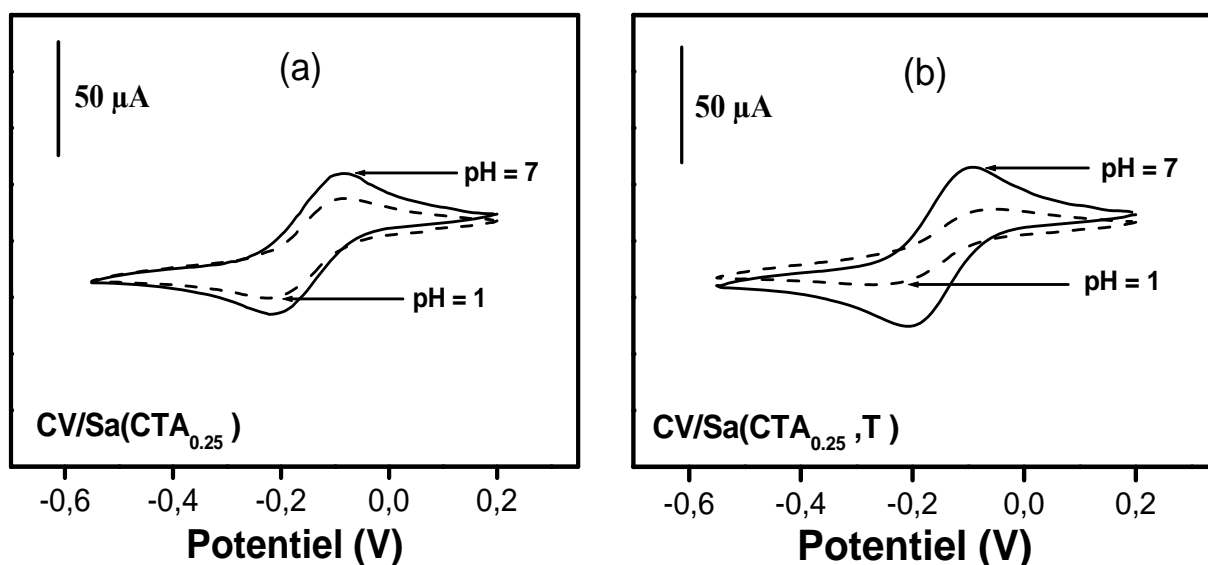


Figure 25 : Voltammogrammes cycliques stables enregistrés à saturation du film, pour une solution contenant les ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 10^{-3} M sur (a) CV/ $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25})$; (b) CV/ $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25},\text{T})$ en milieu KCl 10^{-1} M pour pH 1 et 7.

L'analyse des signaux de la figure 25 (a) enregistrés sur CV/ $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25})$ montre une chute d'environ 32% du courant de pic (passant de 25,83 μA à 17,50 μA) lorsque le pH du milieu d'analyse passe de 7 à 1. Ceci peut certainement s'expliquer par une forte compétition entre les ions H^+ et les ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ pour les sites de fixation en milieu acide. Sachant le caractère amphotère des liaisons aluminium et oxygène (Al-O), on peut également évoquer pour justifier la chute observée de l'intensité du courant de pic des ions ruthénium, un début de dégradation de la structure de l'organoargile par hydrolyse acides des sites aluminiques [149, 257-259]. Par contre, dans le cas du film de l'organoargile $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25},\text{T})$ (figure 25 (b)), on observe avec la diminution de la valeur du pH de 7 à 1, une chute beaucoup plus considérable d'environ 60% (passant de 28,47 à 11,57 μA) de l'intensité du courant de pic ; ceci serait probablement dû comme dans le cas de l'étude des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, à une protonation progressive et importante des groupements amine de la thiourée qui entraîne une

répulsion électrostatique entre les feuillets de cet organoargile et les ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ [125, 136, 149].

III.2.9 Conclusion

Au terme de cette partie du travail qui portait sur la caractérisation du matériau naturel et modifié, l'analyse des résultats obtenus permet de dégager plusieurs informations :

- la caractérisation par DRX montre que l'intercalation des composés organiques (thiourée et CTA^+) entraîne un déplacement progressif de l'angle 2θ du pic de la raie d_{001} vers les petites valeurs avec le taux de CTA^+ intercalé, ce qui indique une expansion de la distance interfoliaire du matériau résultant.

- la caractérisation BET indique une diminution de la surface spécifique et du volume des micropores des deux types d'argiles modifiées $\text{Sa}(\text{CTA}_x, \text{T})$ et $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$ avec le taux de CTA^+ intercalé. Le spectre IR des organoargiles montre la présence de nouvelles bandes qui attestent de la présence des modifiants organiques dans l'interfeuille.

- la caractérisation électrochimique a consisté en l'analyse par voltammétrie cyclique de deux sondes électroactives de référence $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ à la surface d'une électrode de CV modifiée par un film soit d'argile naturelle, soit d'argile modifiée. L'électrode à film d'organoargile $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25}, \text{T})$ protonnées via les groupements amine de la thiourée en milieu acide, accumule quantitativement les espèces chargées négativement, ce qui suggère une application de cette électrode à la fixation et à la détection des métaux $\text{Pb}(\text{II})$ et $\text{Cd}(\text{II})$ dans un milieu à pH convenablement choisi. Le film de l'organoargile $\text{Sa}(\text{CTA}_{1,0})$ à pH 7 repousse les espèces de chargées positivement et accumule les espèces chargées négativement, ce qui permet, en considérant aussi son caractère hydrophobe d'envisager son application pour la détection et l'électroanalyse des micropolluants organiques neutres ou chargés négativement comme le paranitrophénol.

III.3 Application des organoargiles pour la détection individuelle ou simultanée des traces de Plomb(II) et de Cadmium(II)

De l'analyse des résultats de la caractérisation obtenus précédemment, il ressort que la synthèse des organoargiles s'est faite avec succès. Sachant l'affinité que les métaux lourds ont avec les groupements amine et thiol, présents dans la structure de la thiourée, nous nous sommes donc proposés dans cette partie du travail d'utiliser les organoargiles $\text{Sa}(\text{CTA}_x, \text{T})$

pour élaborer un capteur qui a servi à la détection électrochimique individuelle et simultanée de Pb(II) et de Cd(II).

III.3.1 Etude électrochimique préliminaire sur le capteur CV/Sa(CTA_x,T)

Cette étude préliminaire vise à montrer ce qui a motivé l'application de l'électrode modifiée par l'organoargile Sa(CTA_x,T) [CV/Sa(CTA_x,T)] à la détection électrochimique du Pb(II) et du Cd(II). Pour cela, les réponses électrochimiques de quatre ions métalliques ont été enregistrées dans les mêmes conditions, d'abord individuellement puis simultanément. Pour ce travail préliminaire, le choix a été porté sur l'organoargile Sa(CTA_{0,25},T). Les signaux électrochimique présentés sur la figure 26 correspondent à la détection par VOC des ions Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ et Hg²⁺, enregistrés individuellement (figure 26 (a)), puis simultanément (figure 26 (b)), sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'organoargile CV/Sa(CTA_{0,25},T), en milieu HCl 10⁻¹ M après 5 min d'accumulation dans un milieu aqueux pH = 4, chacun des ions étant à la concentration de 10⁻⁶ M pour les deux cas situations.

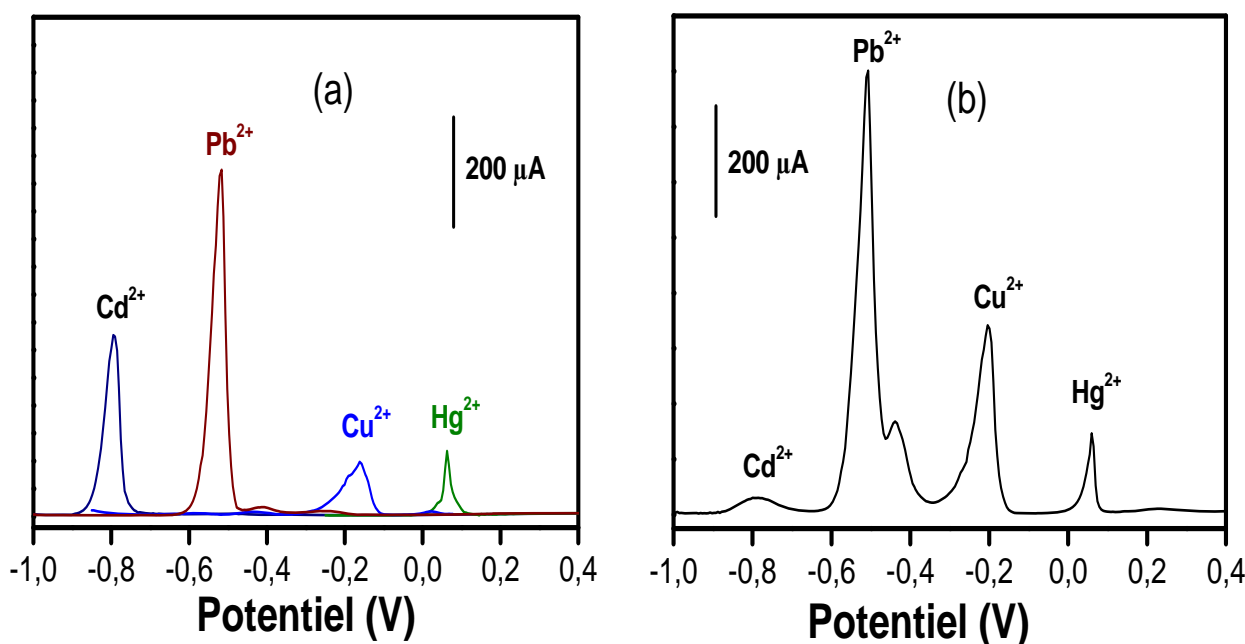


Figure 26 : VOC de quelques ions métallique, chacun à la concentration de 10⁻⁶ M enregistrés (a) individuellement (b) simultanément sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) en milieu HCl (10⁻¹ M) ; potentiel d'électrolyse : - 0,9 V ; Temps d'électrolyse : 60 s après 5 min d'accumulation en milieu aqueux.

A l'observation de cette figure, il apparaît que dans les deux situations de détection (individuelle et simultanée), nous avons quatre courants de pic bien définis et bien résolus correspondant aux quatre métaux lourds analysés. En effet, on a un courant de pic du cadmium(II) centré autour de du potentiel - 0,8 V, un courant de pic du plomb(II) qui apparaît à - 0,5 V, un courant de pic du cuivre(II) à - 0,2 V et un courant de pic du

mercure (II) centré autour de 0,1 V. Même si chacun des ions métalliques choisis donne un courant bien défini, il est important de noter que le courant de pic du Pb(II) dans les deux cas de détection (individuelle et simultanée) est beaucoup plus intense que celui des autres ions métaux lourds, ce qui indique une meilleure affinité de cet ion avec le film d'organoargile déposée à la surface de l'électrode de CV nue. Ce résultat peut probablement s'expliquer par l'affinité que les ions Pb(II) ont avec les fonctions amine et thiols présentes à la surface du film d'organoargile mais encore plus par sa grande mobilité qui contribuerait à augmenter sa capacité à diffuser dans le film. En effet, on démontre que la mobilité d'un ion dépend de sa taille : plus un ion aura un rayon ionique important plus il sera mobile [260]. Les rayons atomiques des ions analysés sont 1,2 Å pour le Pb^{2+} , 1,1 Å pour le Hg^{2+} , 0,95 Å pour le Cd^{2+} et 0,75 Å pour le Cu^{2+} . L'ion Pb^{2+} ayant le plus grand rayon ionique sera donc le plus mobile. Dans le cas particulier de la détection simultanée (figure 26 b), on note que le courant de pic du cadmium (II) connaît une forte chute importante qui peut s'expliquer par une forte compétition pour les sites de fixation entre cet ion et les autres ions présents au même moment dans le milieu d'accumulation, notamment le Pb(II) et le Cu(II). Par contre, on constate que les courants de pic du Pb(II) et du Cu(II) eux, connaissent respectivement une légère croissance (20%) et une forte croissance (50%), le signal du Hg(II) restant constant. La légère croissance de l'intensité du courant de pic du courant de Pb(II) peut se justifier non seulement par une affinité des ions Pb^{2+} avec le capteur [22, 72, 79] mais aussi par une interférence positive du courant de cet ion avec le courant de Cd(II) et de Hg(II) [57, 61, 69]. La croissance plutôt considérable du courant de Cu(II) en détection simultanée s'explique beaucoup plus par l'affinité bien connue que cet ion a pour les groupements amine présents dans la structure des molécules de thiourée qui sont intercalées dans l'organoargile $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25},\text{T})$ [125, 132, 218, 257]. Par ailleurs, on observe sur le signal de détection simultanée un épaulement à - 0,450 V qui serait probablement dû à l'interférence entre les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} [79]. En effet, comme l'ont démontré Heitzmann et coll. en 2006 [261], pendant la phase d'électrolyse on peut avoir la formation d'un complexe mixte ou amalgame métallique Cu(II)-Pb(II) dont le potentiel électrochimique est différent de celui de Cu(II) et de Pb(II) pris séparément. Ce phénomène qui ne se passe que dans un domaine de rapport de concentration des deux ions a déjà été aussi observé dans les travaux antérieurs au cours de l'étude d'une solution de polymère complexant en présence de cuivre(II) et de plomb(II) [262]. En résumé, il ressort de cette étude préliminaire que le nouveau capteur mis en œuvre à partir de l'organoargile $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25},\text{T})$ est plus sensible à la détection des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} dans le cas particulier de la détection individuelle. Dans le cas de détection simultanée, on

constate une diminution considérable du courant de Cd^{2+} , une augmentation du courant de Cu^{2+} et une stabilité de l'intensité du courant de Hg^{2+} . En détection simultanée comme en détection individuelle le courant de pic des Pb^{2+} enregistré sur le capteur CV/Sa($\text{CTA}_{0,25}$,T) reste le plus intense, ce qui indique sa forte affinité avec le film d'organoargile, comparée à celle des trois autres ions analysés. Ainsi, dans la suite de ce travail, nous avons choisi d'étudier dans un premier temps la détection électrochimique individuelle du plomb(II) puis dans un second temps sa détection simultanée avec le cadmium(II).

III.3.2 Détection électrochimique individuelle de Pb(II) sur le capteur de type CV/Sa(CTA_x ,T)

Dans le paragraphe précédent, nous avons clairement montré que le capteur CV/Sa($\text{CTA}_{0,25}$,T) avait une très bonne affinité pour les ions Pb^{2+} . Mais avant d'envisager une électroanalyse des ions Pb^{2+} avec le capteur mis en œuvre, il nous a semblé utile dans un premier temps de montrer l'impact de la modification apportée à l'argile naturelle sur la réponse électrochimique du Pb(II), puis, dans un second temps, de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus.

III.3.2.1 Impact de la modification de l'argile naturelle sur la réponse électrochimique des ions Pb^{2+}

En intercalant les ions CTA^+ et les molécules de thiourée dans l'espace interfoliaire, l'objectif était d'accroître la capacité de l'organoargile résultant à fixer les métaux lourds par induction de nouveaux sites de complexation. Il est donc question dans ce paragraphe de montrer l'impact de la modification apportée à l'argile naturelle sur la réponse électrochimique des ions Pb^{2+} . La figure 27 présente la réponse électrochimique de VOC de Pb(II) (1×10^{-6} M) enregistré en milieu HCl 10^{-1} M, pour un potentiel d'électrolyse de -1 V, un temps d'électrolyse de 60 s, après 5 min d'accumulation en milieu aqueux à pH = 3,5 sur électrode à film d'argile naturelle (a) CV/Sa(Na) superposé à ceux obtenus sur (b) CV/Sa(Na,T), (c) CV/ Sa($\text{CTA}_{0,25}$) et (d) CV/ Sa($\text{CTA}_{0,25}$,T).

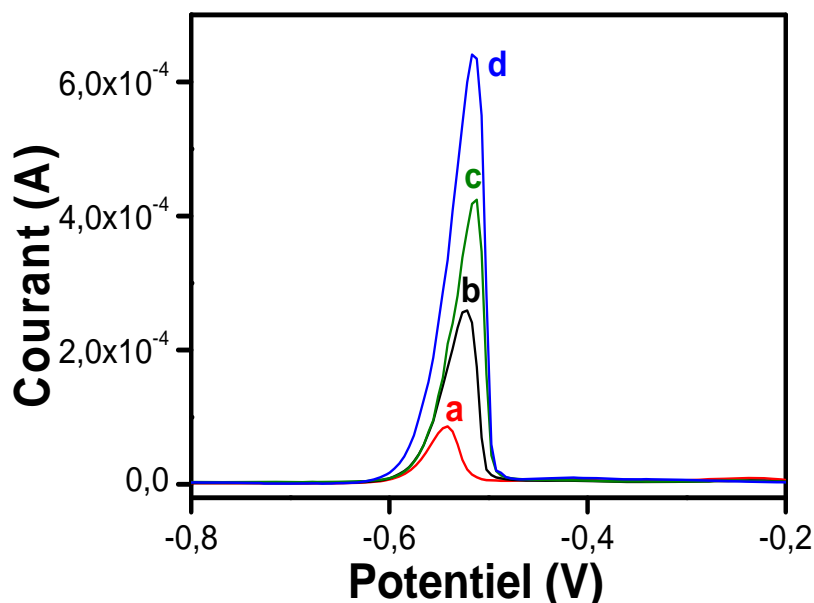


Figure 27 : VOC du Pb^{2+} enregistrés en milieu $HCl\ 10^{-1}M$, sur (a) électrode de CV modifiée par un film argile naturelle CV/Sa(Na), superposé à ceux obtenus sur (b) CV/Sa(Na,T); (c) CV/Sa(CTA_{0,25}) et (d) ; CV/Sa(CTA_{0,25},T). Autres conditions comme à la figure 26.

A l'examen de cette figure, il apparaît que chacun des signaux obtenus sur les films des organoargiles a un courant de pic du Pb(II) plus intense que celui obtenu sur le film d'argile naturelle dont la stabilité mécanique dans le temps est d'ailleurs mauvaise. Ce résultat montre ainsi l'intérêt de la modification apportée à l'argile naturelle ; l'amélioration observée serait vraisemblablement liée à la présence dans la structure des matériaux synthésés de nouveaux sites d'accumulation du Pb(II) attribuables à la présence des agents organiques modifiants intercalés dans cet organoargile. Par ailleurs, une autre analyse de la figure 27 montre que le courant de pic du Pb(II) enregistré sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) est plus intense que celui enregistré sur CV/Sa(CTA_{0,25}), lui-même plus intense que celui obtenu sur CV/Sa(Na,T). Ce résultat pourrait s'expliquer par la spécificité de chacune des organoargiles synthésés à induire de nouveaux sites d'adsorption du plomb dans sa structure. En effet, si sur le film d'argile naturelle, l'adsorption du plomb(II) se limite au processus d'échange cationique avec les ions Na^+ et à la complexation sur les groupements $-OH$ de surface [59, 69, 70, 79, 100], sur les films des organoargiles, l'adsorption du Pb(II) se passe en plus sur d'autres sites nouvellement créés. Sur le film d'organoargile Sa(Na,T) de nouveaux sites d'adsorption du Pb(II) sont attribuables aux groupements complexants $-NH_2$ et $S=C$ de la thiourée intercalée dans ce matériau [22, 57, 72, 79, 263]. Sur film d'organoargile Sa(CTA_{0,25}) l'apparition des nouveaux sites de fixation de Pb(II) peut être attribuée aux groupements hydroxyles de l'interfeuillelet devenus plus accessibles à cause de l'intercalation de petite quantité de CTA^+ (0,25 CEC) qui sans encombrer l'espace interfoliaire contribuent à

augmenter sa taille. Enfin, sur le film d'organoargile Sa(CTA_{0.25},T) qui apparaît comme étant la plus sensible à la détection du Pb(II), cette plus grande performance pourrait provenir de la présence dans cette organoargile de nouveaux sites d'adsorption attribuables à l'effet cumulé de la présence des groupements complexants de la thiourée et la présence des groupements hydroxyles de l'espace interfoliaire. En effet, les groupements hydroxyles de l'espace interfoliaire de l'organoargile Sa(CTA_{0.25},T) restent toujours accessibles à cause de la présence des ions CTA⁺ qui contribuent à expandre cet espace.

III.3.2.2 Conditionnement de l'électrode de travail et étude de la stabilité de la réponse électrochimique

Au cours de nos manipulations, il a été constaté que, pour une électrode à film d'organoargile CV/Sa(CTA_{0.25},T) fraîchement préparée, l'intensité de la réponse électrochimique des ions Pb(II) enregistrée dans les mêmes conditions que précédemment (après 5 min d'accumulation à circuit ouvert), croît progressivement et ne commence à se stabiliser qu'à partir de la quatrième accumulation-détection. Ceci pourrait s'expliquer par la difficulté des ions Pb²⁺ à diffuser dans le film d'organoargile jusqu'aux sites de fixation dès la première accumulation-détection, probablement due à un nombre limité de voies de diffusion lié au caractère légèrement hydrophobe de l'organo-smectite. En effet, étant donné la présence du surfactant CTA⁺ qui est fait de longues chaînes alkyles dans l'espace interfoliaire de l'organoargile Sa(CTA_{0.25},T) qui constitue le film, celui-ci pourrait présenter un léger caractère hydrophobe et nécessiter alors un peu plus de temps pour être bien imprégné par l'eau [24, 63, 149, 264, 265] avant de laisser diffuser le plomb(II) jusqu'aux sites complexants. Ainsi, avant toute détection sur chaque électrode de CV/Sa(CTA_{0.25},T) nouvellement élaborée, cette étape de prétraitement de la surface qui consiste en une série de 4 accumulations-détectations dans les mêmes conditions que précédemment a été toujours respectée. La figure 28 présente dix signaux de VOC de Pb(II) (10⁻⁶ M), enregistrés successivement dans les mêmes conditions sur une électrode de CV/Sa(CTA_{0.25},T) après prétraitement. L'analyse statistique des intensités de ces signaux donne un écart-type moyen environ égale à 2% soit une reproductibilité de 98% de la réponse électrochimique du Pb(II) sur le capteur CV/Sa(CTA_{0.25},T).

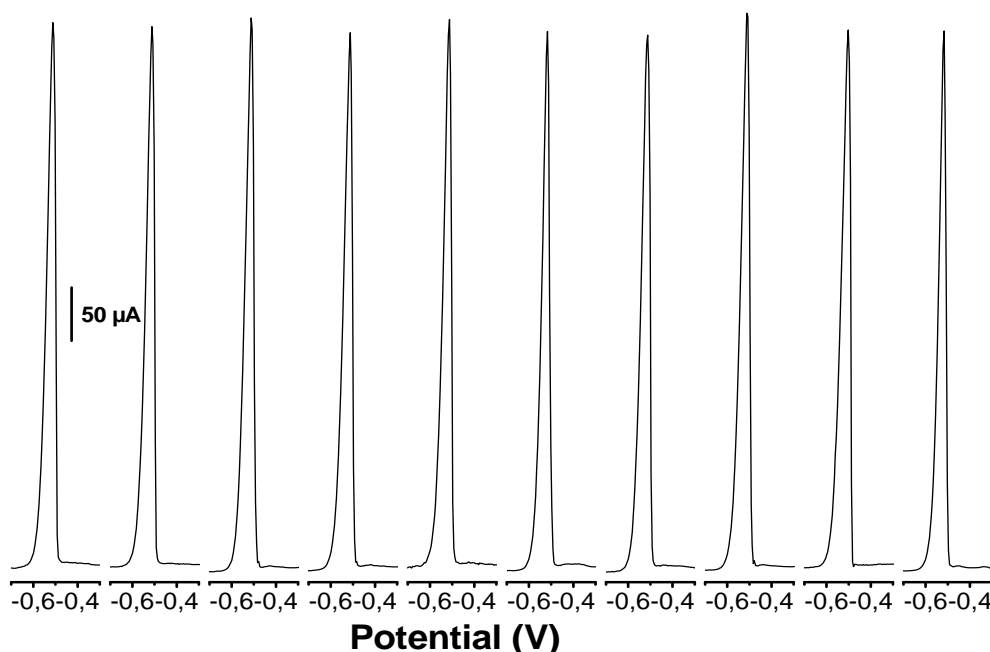


Figure 28 : *VOC des ions Pb^{2+} enregistrés en milieu $HCl\ 10^{-1}\ M$ sur électrode de CV modifiée par un film d'organoargile $[CV/Sa(CTA_{0,25},T)]$ après 5 min d'accumulation en milieu aqueux $pH= 4$, traduisant la reproductibilité du signal.*

Cette bonne reproductibilité du signal indique une bonne stabilité du film d'organoargile à la surface de l'électrode de CV, ce qui permet d'envisager une application de ce capteur pour l'électroanalyse du Pb(II). Mais avant d'y parvenir, il convient d'abord d'étudier l'influence de certains paramètres qui gouvernent les étapes d'accumulation et de détection sur la réponse voltammétrique du Pb(II).

III.3.2.3 Optimisation de quelques paramètres du capteur de Pb(II)

La sensibilité de l'électrode CV/Sa(CTA_x,T) à la détection du Pb(II) est étroitement liée à plusieurs paramètres expérimentaux. Dans le but d'optimiser le réponse électrochimique du Pb(II), nous nous sommes donc proposés d'étudier quelques uns de ces paramètres que l'on peut regrouper en trois catégories : (i) les paramètres liés à l'étape d'accumulation à circuit ouvert que sont le pH du milieu d'accumulation et le temps d'accumulation ; (ii) les paramètres liés à l'étape de détection qui englobent la nature du milieu de détection, le potentiel d'électrolyse et le temps d'électrolyse ; (iii) les paramètres liés à la composition du film qui regroupent la composition chimique de l'organoargile et la teneur en organoargile dans la suspension ayant servi à préparer le film.

III.3.2.3.1 Influence du taux de surfactant CTA^+ intercalé dans l'organoargile $Sa(CTA_x,T)$

Rappelons qu'à la différence de la thiourée dont la quantité utilisée au cours de la synthèse de l'organoargile de type $Sa(CTA_x,T)$ est maintenue constante à 7,5 CEC, le taux de

CTA⁺ intercalé varie entre 0 et 1 fois la CEC avec un pas de 0,25 CEC. Ainsi, à un taux de CTA⁺ intercalé donné, correspond un type de matériau composite. Etudier l'influence du taux de CTA⁺ intercalé dans l'organoargile Sa(CTA_x,T) sur la réponse électrochimique de Pb(II) revient alors à enregistrer le signal de Pb(II) sur une électrode à film de chacun de ces matériaux composites Sa(CTA_{0,25},T) ; Sa(CTA_{0,5},T) ; Sa(CTA_{0,75},T) ; Sa(CTA_{1,0},T), et en déduire après comparaison des signaux le capteur le plus sensible. En maintenant le pH du milieu d'accumulation à 4, le potentiel d'électrolyse à -0,9 V, le temps d'électrolyse à 60 s et le temps d'accumulation à 5 min, le voltammogramme des ions Pb²⁺ (1x10⁻⁶ M) a été enregistré sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de chacune des différentes organoargiles de type Sa(CTA_x,T), pour différents taux de CTA⁺ intercalé.

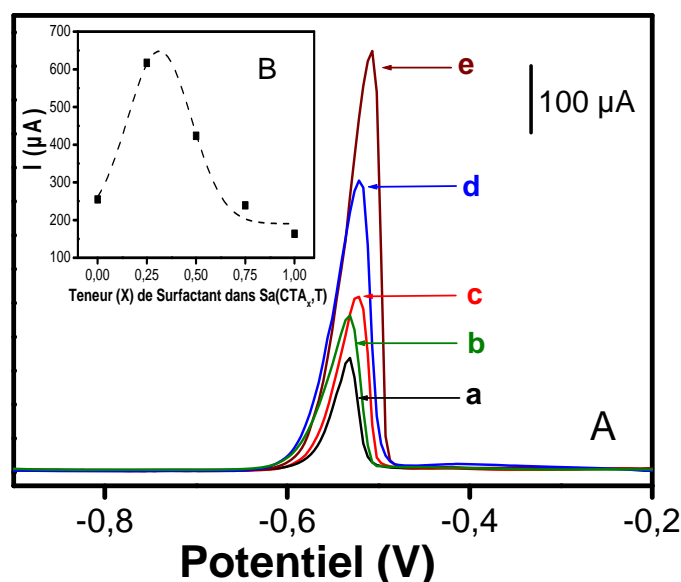


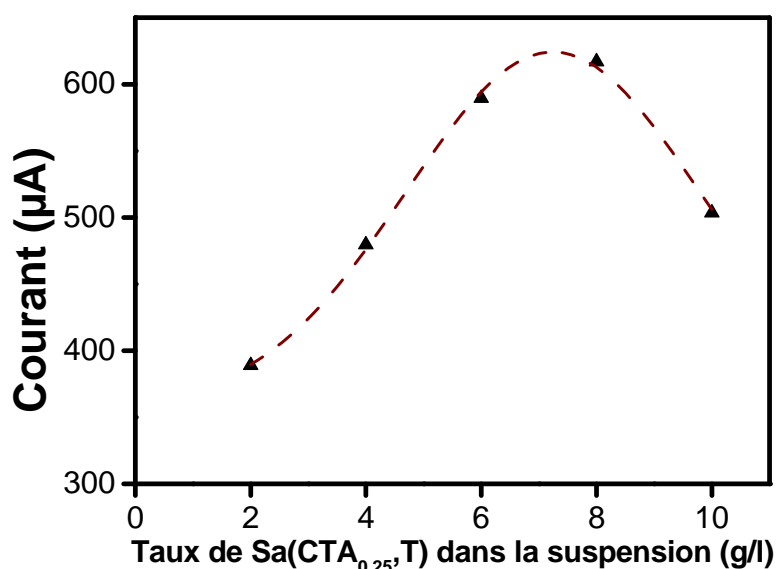
Figure 29 : A) VOC des ions Pb²⁺ enregistrés en milieu HCl (10⁻¹ M) sur électrode de CV modifiée par un film de (a) Sa(CTA_{1,0},T) ; (b) Sa(CTA_{0,75},T) ; (c) Sa(Na,T) ; (d) Sa(CTA_{0,5},T) et (e) Sa(CTA_{0,25},T). Autres conditions comme à la figure 26. B) courbe donnant $I_p = f(\% \text{CTA}^+)$.

L'analyse des voltammogrammes obtenus et présentés sur la figure 29 A, montre bien que l'électrode CV/Sa(CTA_{0,25},T) est la plus sensible à la détection du Pb(II) avec un courant de pic environ égale à 617 μA . La courbe $I_p = f(x)$ avec x la teneur de CTA⁺ intercalé, (figure 29 B), confirme bien que le courant de pic de Pb(II) croît avec le taux de CTA⁺ et atteint un maximum à une valeur de 0,25 CEC au-delà de laquelle il commence à chuter. L'obtention d'un courant de pic intense pour l'électrode CV/Sa(CTA_{0,25},T) traduit une forte accumulation de l'analyte qui se ferait non seulement sur les sites nucléophiles de la thiourée, mais aussi sur les sites classiques d'adsorption de l'argile naturelle dans l'espace interfoliaire soit par échange cations avec les ions Na⁺ encore présents dans ce matériau comme l'ont révélé les analyses DEX et SPX, soit sur les groupements hydroxyles présents en surface sur les

bordures des feuillets et dans l'espace interfoliaire. Considérant le léger caractère hydrophobe de l'organo-smectite Sa(CTA_{0,25},T), l'on pourrait également attribuer la forte accumulation des ions Pb²⁺ à une disposition particulière des plaquettes de ce matériau (nodules) à la surface du carbone vitreux qui laisserait apparaître des canaux interstitiels de diffusion des ions Pb²⁺ [248, 249, 266]. La diminution de l'intensité du courant de pic observé au-delà de 0,25 CEC est certainement liée à la quantité de CTA⁺ interfoliaire qui commence à devenir assez importante de sorte que l'accès des ions Pb²⁺ jusqu'aux sites complexants devient difficile voire impossible. En effet, pour les taux élevés de CTA⁺, l'espace interfoliaire de l'organoargile résultant devient encombré, rendant le matériau peu poreux [74, 80, 149]. Par ailleurs, on peut également évoquer une charge positive probable induite progressivement en surface des matériaux modifiés avec l'augmentation du taux de CTA⁺ laquelle va alors par répulsion électrostatique s'opposer à l'accumulation des ions Pb²⁺ qui sont chargés positivement [74, 125, 136, 149]. Ainsi, pour une meilleure sensibilité du capteur, nous avons choisi pour la suite de notre étude, de travailler avec l'organoargile Sa(CTA_{0,25},T).

III.3.2.3.2 Influence de la concentration de la suspension en organoargile Sa(CTA_{0,25},T)

Dans ce travail, toutes les expérimentations électrochimiques ont été faites sur une électrode à film d'argile ou d'organoargile préparée par la technique « drop coating ». Etant donné que la concentration de la suspension influence fortement l'épaisseur du film formé à la surface du CV, il convient alors d'étudier son influence sur la réponse électrochimique de Pb(II). La figure 30 présente la courbe donnant l'évolution du courant de pic de Pb(II) enregistré dans les mêmes conditions que précédemment en fonction de la concentration de la suspension en organoargile Sa(CTA_{0,25},T). De l'interprétation de cette figure, il ressort que le courant de pic de Pb(II) croît rapidement et ce de façon presque linéaire lorsque la concentration varie entre 2 et 6 g/l, puis varie peu entre 6 et 8 g/l avant de commencer à chuter au-delà de 8 g/l. La croissance du courant de pic pour les concentrations en suspension allant de 2 à 6 g/l, pourrait s'expliquer par l'augmentation du nombre de sites d'adsorption à la surface de l'électrode de travail avec la quantité de matériau déposé. En effet, lorsque la concentration de la suspension d'organoargile utilisée augmente, la densité d'occupation de la surface de l'électrode et l'épaisseur du film résultant augmente davantage, ce qui permet une plus grande adsorption de Pb(II) pendant l'étape d'accumulation et par conséquent un courant de pic plus intense.



Figures 30 : Influence de la concentration de la suspension en organoargile sur la réponse électrochimique des ions Pb^{2+} après dépôt dans chaque cas de 20 μL d'une suspension de Sa(CTA_{0.25},T) à la surface de CV. Autres conditions comme à la figure 26.

La faible variation du courant de pic observée entre 6 et 8 g/l peut s'expliquer par la difficulté de l'analyte à atteindre les sites d'adsorption liée probablement à un début de saturation du film. En effet, au-delà de 6 g/l, le film devient de plus en plus épais et compact et bien qu'ayant plus des sites potentiels de complexation, il possède maintenant moins de pores et, de canaux [149, 248-250] devant faciliter la diffusion de Pb(II), d'où la relative constante du courant entre 6 et 8 g/l. Après 8 g/l, l'épaisseur du film obtenu augmente davantage, son séchage s'accompagne de la formation de beaucoup de craquelures ; le film n'adhère plus suffisamment à la surface du CV et se dégrade rapidement, ce qui explique donc la chute observée du courant de pic de Pb(II). Toutefois, il faut noter que la perméabilité du film d'organoargile Sa(CTA_{0.25},T) à laisser diffuser les ions Pb^{2+} jusqu'aux sites de complexation observée dans ce travail, même pour un film obtenu à partir d'une suspension d'organoargile de teneur 8 g/l, diffère quelque peu du résultat obtenu par Tonle et coll. [74, 80] qui, ayant également travaillé sur la détection de quelques polluants organiques et inorganiques à partir d'autres électrodes à film ont trouvé la valeur de 2 g/l comme concentration optimale de la suspension d'argile modifiée. Lorsque la concentration de la suspension devient plus grande que 2 g/l, Tonle et coll. [74, 80] justifie la diminution du courant de l'analyte par (i) une densité d'occupation de la surface de l'électrode élevée qui empêche les espèces analysées d'arriver à l'électrode et (ii) par une dégradation du film qui, pour cette gamme de concentration de la suspension, n'adhère plus bien à la surface du carbone vitreux. La perméabilité et la stabilité du film de l'organoargile Sa(CTA_{0.25},T), même à une teneur en organoargile de la suspension à 8 g/l, notées au cours de ce travail, peut se

justifier par la taille relativement petite de l'ion métallique Pb^{2+} . En fait, on démontre bien dans la littérature que la taille d'une molécule influence fortement sa capacité à diffuser à travers un film. Ainsi, pour les molécules électroactives de volume assez important à l'instar des molécules organiques, on noterait certainement dans les mêmes conditions que précédemment, une chute plus importante de l'intensité de leur courant pour un film obtenu à partir d'une suspension d'organoargile de teneur 8 g/l [74, 80, 125]. La stabilité et la perméabilité du film du matériau $Sa(CTA_{0.25},T)$ même à 8 g/l peuvent se justifier pour le premier par des interactions de type liaisons hydrogène que l'organoargile développe avec la surface de CV et pour le second par le mode de disposition des particules d'organoargile à la surface de CV qui laisse apparaître les voies de diffusion au sein desquelles peuvent migrer les ions $Pb(II)$. En fait, il est démontré dans la littérature que, pour les concentrations de suspension supérieures à 2 g/l dans le cas d'un organoargile hydrophobe comme le $Sa(CTA_{0.25},T)$, la floculation des feuillets et des particules entraîne un assemblage stable sous forme d'agrégats ou de nodules à la surface de CV qui, malgré l'augmentation de la densité, peut toujours laisser passer quantitativement les ions Pb^{2+} jusqu'à la surface réactive de l'électrode [74, 80, 131, 266]. En s'appuyant sur le résultat de cette étude du taux d'organoargile $Sa(CTA_{0.25},T)$ en suspension, nous avons choisi, pour la suite des manipulations de travailler avec une suspension d'organo-smectite concentrée à 8 g/l.

III.3.2.3.3 Influence du milieu de détection

L'intensité du courant de pic de détection est optimale lorsque le maximum de $Pb(II)$ piégé pendant l'étape d'accumulation, est au préalable désorbé des sites de fixation. L'optimisation de cette désorption des ions Pb^{2+} des sites de complexation dépend de la nature des interactions qu'ils établissent avec le film d'organo-smectite, mais surtout de la nature de la solution de détection qui y joue un rôle prépondérant. En effet, plus aisément un ion accumulé sera désorbé de la surface de l'électrode pour le milieu de détection, plus grande sera la quantité déposée par électrolyse et par conséquent, le courant de pic correspondant à cette espèce ionique sera davantage intense. En maintenant les autres conditions de manipulation constantes, après 5 min d'accumulation en milieu aqueux pH = 4, le signal voltammétrique de $Pb(II)$ a été enregistré dans quatre milieux de détection différents : acide hyperchloreux ($HClO_3$) ; sulfurique (H_2SO_4) ; nitrique (HNO_3) et chlorhydrique HCl tous à pH 1. Les résultats obtenus pour ces différentes solutions sont consignés sur la figure 31.

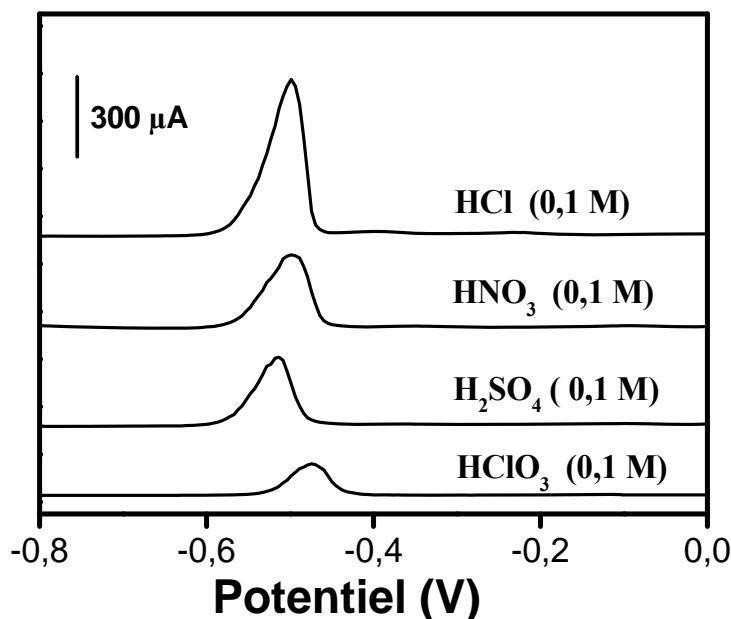


Figure 31 : Effet de la nature du milieu de détection $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$, $\text{HNO}_3 \text{ } 10^{-1} \text{ M}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ M}$ et $\text{HClO}_3 \text{ } 10^{-1} \text{ M}$ sur la réponse électrochimique du $\text{Pb(II)} \text{ } (10^{-6} \text{ M})$ enregistré sur CV/Sa($\text{CTA}_{0,25}, T$). Autres conditions comme à la figure 26.

Un examen comparatif de ces voltammogrammes, indique clairement que, pour tous les milieux étudiés, la réponse électrochimique montre un courant de pic bien défini centré autour de $-0,5 \text{ V}$ pour les milieux HCl , HNO_3 , H_2SO_4 et autour de $-0,47 \text{ V}$ pour le milieu HClO_3 où le courant de pic un peu moins bien défini que ceux des autres milieux. Le courant enregistré en milieu $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$ est beaucoup plus intense que celui enregistré dans les autres milieux, ce qui indique une désorption beaucoup plus facile des ions Pb^{2+} des sites de fixation dans le milieu $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$ pendant l'étape de détection comparée à celle qui s'opère dans les autres milieux. En effet, pendant l'étape de détection électrochimique, la méthode choisie (redissolution anodique couplé à la technique de voltammétrie à ondes carrées) impose que les ions Pb^{2+} piégés pendant l'étape d'accumulation soient d'abord désorbés des sites de fixation avant d'être réduits (électrolyse) puis réoxydés pour donner la réponse voltammétrique. Ainsi, la facilité avec laquelle les ions Pb^{2+} se désorbent des sites d'adsorption avant leur détection en milieu HCl serait probablement due à l'affinité bien connue dans la littérature entre les ions Pb^{2+} et les ions Cl^- laquelle conduit à la formation des complexes assez stables de types PbCl^+ et PbCl_2 [24, 57, 63, 267]. Cette affinité des ions Pb^{2+} avec les ions Cl^- justifie également sans doute la facilité avec laquelle l'électrode de travail a été à chaque fois régénérée. En effet, après chaque détection, l'électrode de travail est régénérée dans le milieu $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$ par une simple agitation, ce qui n'est pas le cas des autres milieux de détection où la désorption du reste de Pb(II) demande plusieurs agitations de longue durée. Pour la suite de ce travail, le milieu $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$ a été choisi comme milieu de détection.

III.3.2.3.4 Influence du potentiel d'électrolyse

La méthode électrochimique d'analyse utilisée dans ce travail à savoir la redissolution anodique demande que l'ion métallique préalablement accumulé à circuit ouvert soit d'abord réduit en appliquant un potentiel convenable appelé potentiel d'électrolyse. Pour une meilleure sensibilité de l'électrode CV/Sa(CTA_{0,25},T), il convient alors d'étudier l'influence du potentiel d'électrolyse sur la réponse voltammétrique de Pb(II) afin de déterminer le potentiel auquel la réduction est maximale. La figure 32 présente la courbe donnant l'évolution du courant de pic de Pb(II) enregistré sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) après 2 min d'accumulation pour les potentiels allant de 0 à -1,4 V, la variation se faisant par pas de - 0.1 V.

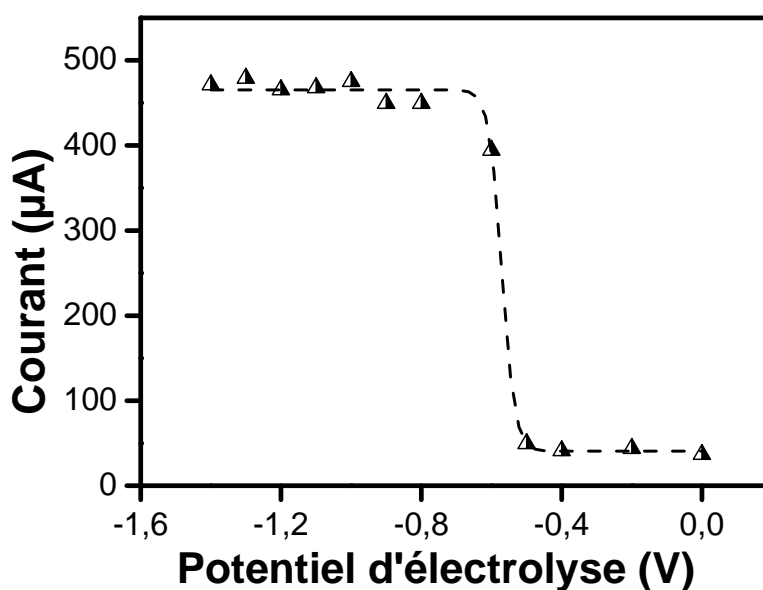


Figure 32 : Evolution du courant de pic de Pb(II) (10^{-6} M) en fonction du potentiel d'électrolyse imposé à l'électrode CV/Sa(CTA_{0,25},T) dans un domaine allant de 0 à -1,4 V avec des pas de - 0,1 V après 4 min d'accumulation à circuit ouvert. Autres conditions comme à la figure 26.

De l'examen de la courbe $I_p =$ fonction du potentiel d'électrolyse de la figure 32, il ressort que le courant de pic croît faiblement ou très peu entre 0 et - 0,5 V et connaît par contre une forte croissance à partir de - 0,6 V avant de se stabiliser à partir de - 1 V. Ce résultat suggère qu'entre 0 et - 0,5 V, l'électrode de travail n'a pas encore reçu assez d'énergie pour provoquer la réduction des ions Pb²⁺; par contre, à partir d'un potentiel de dépôt égal à - 0,6 V, l'énergie apportée à l'électrode de travail commence à suffire pour réduire de façon quantitative et significative les ions Pb²⁺. Bien que le courant soit aussi intense pour les potentiels inférieurs à - 1,1 V, il est important de signaler que dans cette zone de potentiel, nous avons observé, et ce de façon systématique, une dégradation du film d'organoargile après une série de 2 ou 3 accumulation-détection-désorption. Ceci pourrait

s'expliquer par la dégradation de l'argile naturelle par l'hydrolyse des liaisons Si-O des sites siliciques sous l'action des ions hydroxyle OH⁻ provenant probablement de la réduction de quantités considérables de molécules d'eau [49, 257-259] comme l'indique l'équation 19.



Pour déposer une quantité maximale de l'analyte et espérer par conséquent un courant de pic optimal sans risquer d'altérer le film, - 1 V a été retenu comme étant le potentiel optimal d'électrolyse.

III.3.2.3.5 Influence du temps d'électrolyse

Tout comme le potentiel d'électrolyse, le temps d'électrolyse est un paramètre étroitement lié à la méthode électrochimique d'analyse choisie à savoir la redissolution anodique par VOC. Sur le plan opérationnel, c'est le temps que met la réduction de l'ion Pb²⁺ avant sa détection par ré oxydation. Etant donné qu'il affecte considérablement la quantité de Pb(II) déposée et par conséquent l'intensité du courant, il convient alors pour une meilleure sensibilité de l'électrode d'étudier son influence sur la réponse électrochimique du Pb(II). La figure 33 montre l'évolution du courant de pic du Pb(II) en fonction du temps d'électrolyse enregistré sur CV/Sa(CTA_{0,5},T) après 2 min d'accumulation.

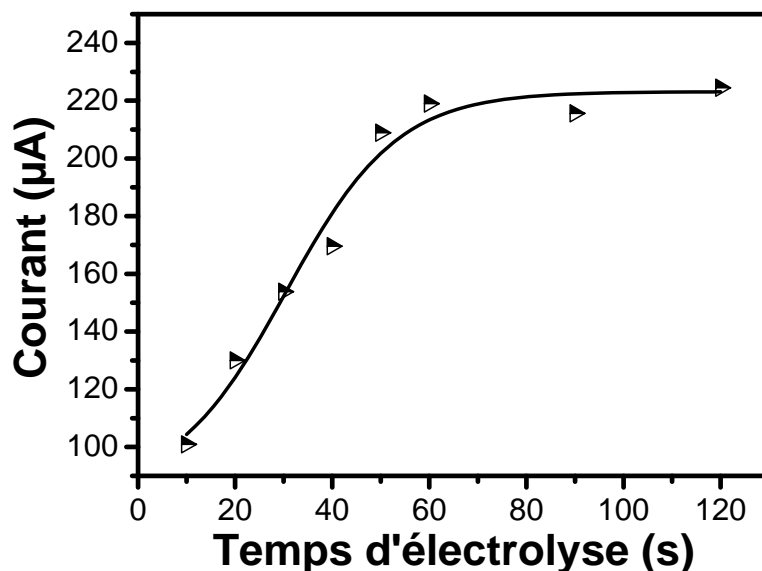


Figure 33 : Evolution du courant de pic de Pb(II) (10⁻⁶ M) en fonction du temps d'électrolyse enregistré sur l'électrode CV/Sa(CTA_{0,25},T) dans un domaine allant de 0 à 120 s après 2 min d'accumulation à circuit ouvert. Autres conditions comme à la figure 26.

De l'interprétation de cette courbe, il apparaît que le courant de pic de Pb(II) croît rapidement entre 0 et 60 secondes, ce qui indique une augmentation progressive de la quantité

d'ions Pb^{2+} réduits à la surface de l'électrode avec le temps d'électrolyse. Le palier observé entre 60 et 120 s traduit une saturation du film du matériau $Sa(CTA_{0,25},T)$ qui intervient lorsque le maximum d'ions $Pb(II)$ a été réduit. Un temps d'électrolyse de 60 s apparaît comme étant suffisant pour une réduction maximale des ions Pb^{2+} .

III.3.2.3.6 Influence du pH du milieu d'accumulation

Pendant l'étape d'accumulation à circuit ouvert, l'adsorption des ions Pb^{2+} à la surface de l'électrode $CV/Sa(CTA_{0,25},T)$ est contrôlée non seulement par un mécanisme d'échange ionique mais aussi par un mécanisme de complexation avec les groupements hydroxyle et surtout avec les groupements amine (NH_2) liés à la présence des molécules de thiourée dans la structure de l'organo-smectite. En tenant compte du caractère nucléophile des groupements amine ($-NH_2$), il est raisonnable d'imaginer que leur nature de potentiels base de Lewis, fait qu'ils soient susceptibles de se protonner en milieu acide ou fortement acide. De même, suivant le pH du milieu d'accumulation, le plomb(II) peut se trouver soit sous la forme ionique libre, soit sous forme d'hydroxydes neutres ou ioniques. Ainsi, l'adsorption des ions Pb^{2+} à la surface du capteur, soit par échange cationique, soit par complexation va dépendre fortement de la concentration en ions H^+ du milieu d'accumulation. Ceci justifie donc l'intérêt de l'étude de l'influence du pH du milieu d'accumulation sur la réponse électrochimique de Pb^{2+} .

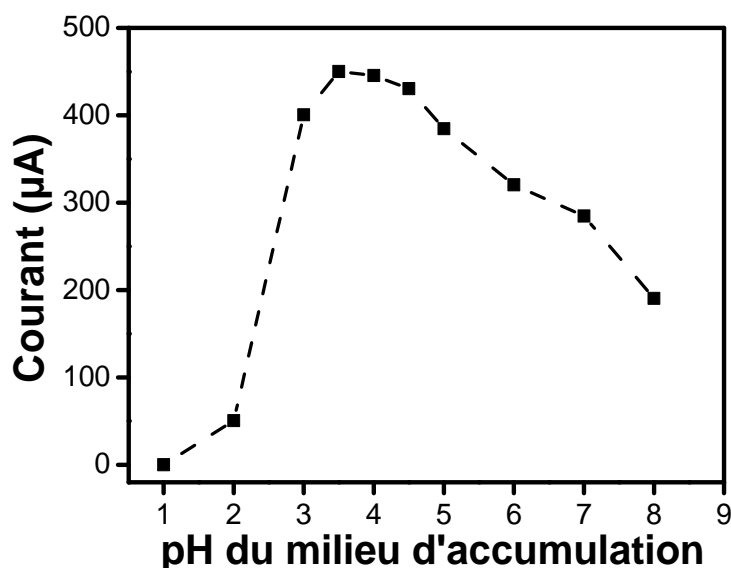
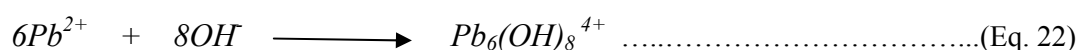
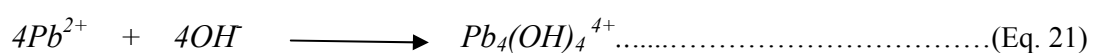
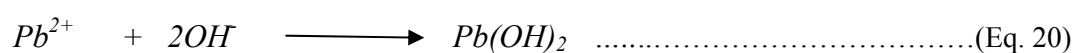


Figure 34 : Evolution du courant de pic de $Pb(II)$ (10^{-6} M) en fonction du pH du milieu d'accumulation enregistré sur l'électrode $CV/Sa(CTA_{0,25},T)$ après 4 min d'accumulation pour les pH allant de 7 à 1. Autres conditions comme à la figure 26.

En maintenant constants les autres paramètres de détection et en procédant à une accumulation de 4 min à circuit ouvert en milieu concentré 1×10^{-6} M, le signal

voltammétrique des ions Pb^{2+} a été enregistré pour les pH allant de 7 à 1 ajustés chaque fois par ajout de très petites quantités de solutions concentrées de HCl ou de NaOH. L'examen des résultats obtenus et présentés sur la figure 34 sous forme de courbe $I_{Pb(II)} = f(pH_{acc})$ révèle que le courant de pic croît fortement avec le pH entre 2 et 3,5 où il atteint son maximum, puis varie très peu jusqu'à pH = 4,5 au-delà duquel il commence à diminuer. A pH < 2, la concentration du milieu d'accumulation en ions H^+ est trop importante de sorte qu'il en résulte une forte compétition entre la protonation du groupement amine ($-NH_2$) et sa complexation avec les ions Pb^{2+} libre. En effet, dans cette zone de pH qui est bien inférieure au pKa de la molécule de thiourée (pKa = 2,08) [229, 268], les groupements amine sont captent les protons, se chargent positivement et repoussent alors les ions Pb^{2+} suivant un mécanisme électrostatique. La conséquence directe est alors un faible courant de pic enregistré dans cette zone de pH. Entre 2 et 3,5 ; la forte croissance de l'intensité de la réponse électrochimique serait due à une accumulation importante de Pb(II) liée à un cumul de deux modes d'accumulation de l'analyte : l'accumulation par les mécanismes classiques d'échange cationique et l'accumulation suivant un mécanisme de complexation des ions Pb^{2+} avec les différents groupements nucléophiles de la thiourée et ceux présents sur la surface de l'argile ($-OH$) [24, 29, 57, 58, 63, 72, 79, 263]. La faible variation de l'intensité du courant de pic observé entre les pH 3,5 et 4,5 atteste de ce que la fixation des ions Pb^{2+} dans cette zone de pH est contrôlée en grande partie par un mécanisme de complexation avec les groupements amines des molécules de thiourée, en majorité non protonnés dans cette zone de pH. Au-delà du pH 5, la chute notable de l'intensité du courant de pic observée serait liée à la diminution de la quantité d'ions Pb^{2+} libre en solution attribuable probablement à la réaction de cet ion avec les ions OH^- (Equation 20, 21 et 22) qui le ramène sous ses formes d'hydroxylées cationiques $Pb_4(OH)_4^{4+}$ et $Pb_6(OH)_8^{4+}$ [269], neutre $Pb(OH)_2$ ou anioniques $Pb(OH)_3^-$ et $Pb(OH)_4^{2-}$ [79, 270] difficiles à complexer pour les uns ou n'ayant aucune affinité avec le film de l'organo-smectite Sa(CTA_{0.25},T) pour les autres.



La diminution de la quantité des ions Pb^{2+} libre à partir du pH 5 est en accord avec le diagramme de spéciation de cet ion à la concentration de 10^{-6} M en milieu aqueux. En effet, dans la littérature [269, 270], le diagramme de spéciation du Pb^{2+} (10^{-6} M) en milieu aqueux

prévoit son début de complexation sous ses formes hydroxylées à un pH situé autour de 5,5. Le pH 3,5 se révèle donc être le meilleur pour une accumulation optimale des ions Pb^{2+} .

III.3.2.3.5 Influence du temps d'accumulation

Une accumulation optimale du Pb(II) dépend non seulement du pH du milieu d'accumulation mais aussi du temps d'accumulation. Ce dernier paramètre représente le temps suffisant pour que la quantité maximale des ions Pb^{2+} diffuse vers la surface de l'électrode et occupe les différents sites de fixation. En maintenant tous les autres paramètres d'analyse constants, l'évolution du courant de pic des ions Pb^{2+} en fonction du temps d'accumulation en milieu pH = 4 a été étudiée sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) pour deux concentrations de l'analyte soit à 10^{-7} M et 10^{-6} M. La figure 36 présente le résultat obtenu pour le cas où la concentration de Pb(II) vaut 10^{-6} M. L'examen des voltammogrammes (figure 35 a) et la courbe de l'influence du temps d'accumulation sur le courant de pic (figure 35 b) obtenue dans le cas où $[Pb^{2+}] = 10^{-7}$ M indiquent que le courant de pic croît de façon significative et presque de façon linéaire avec le temps d'accumulation. Ce qui traduit une accumulation progressive des ions Pb^{2+} sur les sites de fixation.

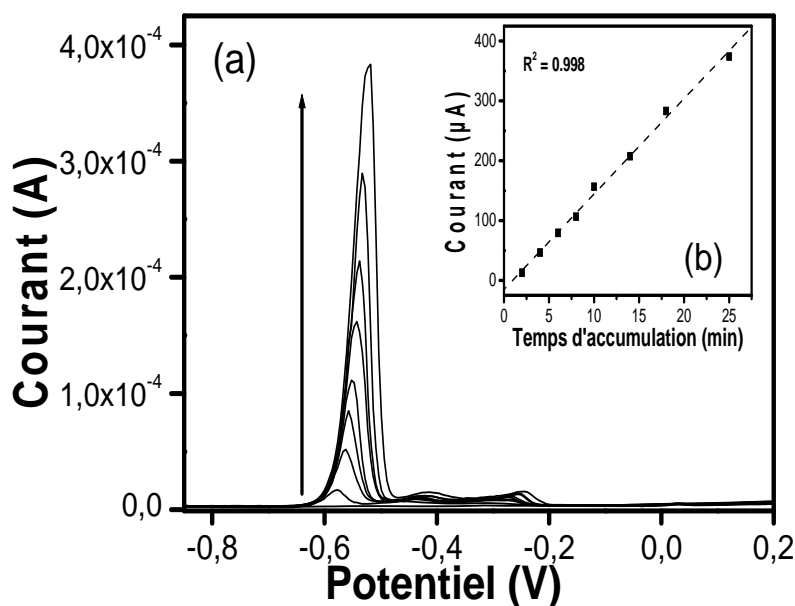


Figure 35 : (a) Effet du temps d'accumulation, en milieu aqueux, de Pb(II) (10^{-7} M) sur la réponse électrochimique enregistrée sur CV/Sa(CTA_{0,25},T). Autres conditions de détection comme à la figure 26. (b) Evolution du courant de pic en fonction du temps d'accumulation.

L'absence d'un palier de courant de pic jusqu'à 25 min (figure 35 b) qui aurait traduit un début ou une saturation du film comme on aurait pu s'y attendre, peut se justifier tout simplement par une présence très importante et accessible des sites de fixation, de sorte que

même après 25 min d'accumulation des ions Pb^{2+} , il existe encore à la surface de l'électrode de travail un grand nombre de sites d'adsorption non occupés [20, 58, 79, 80, 267].

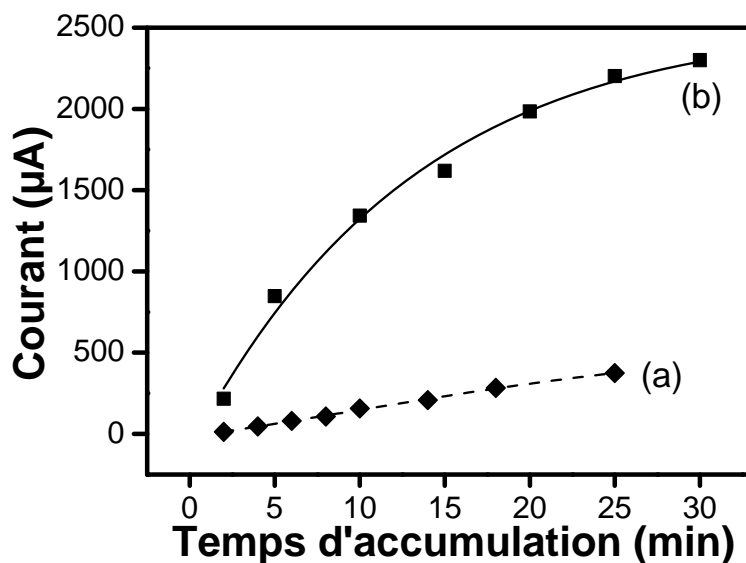


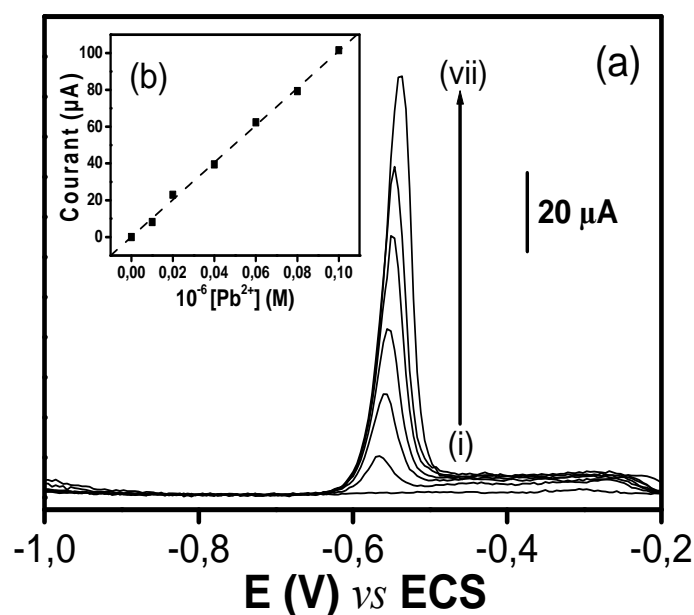
Figure 36 : Variation du courant de pic de la réponse électrochimique enregistré sur l'électrode CV/Sa(CTA_{0,25},T) dans les mêmes conditions de détection que celles de la figure 26 en fonction du temps d'accumulation, en milieu aqueux, de Pb(II) (a) 10^{-7} M et (b) 10^{-6} M.

A l'opposé du cas précédent, lorsque l'accumulation des ions Pb^{2+} se fait en milieu plus concentré 10^{-6} M (figure 36 b), on constate que, pour les temps d'accumulation supérieurs à 15 min, le courant de pic commence à varier peu et tend à rester constant entre 25 min et 30 min. Ce résultat traduit un début de saturation progressive du film de l'organoargile, due certainement à une occupation presque complète des sites d'adsorption disponibles [57, 61, 69, 267, 271].

III.3.2.4 Droite de calibration et calcul de la limite de détection du capteur

Les formules mathématiques qui régissent les fondamentaux de l'électrochimie démontrent que le courant de pic est une fonction de la concentration de l'espèce électroactive analysée. Vérifier cette assertion dans ce travail, revient à étudier l'influence de la concentration de Pb(II) dans le milieu d'accumulation sur sa réponse électrochimique. Si la courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation proche de 1, il est alors possible (i) d'envisager l'application du capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) à l'électroanalyse ou au dosage de Pb(II) dans un échantillon réel et (ii) de calculer sa limite de détection vis-à-vis de cet ion. La figure 37 présente en (a) l'effet de la concentration du Pb(II) dans le milieu d'accumulation sur les voltammogrammes à ondes carrées enregistrés dans les conditions optimales d'analyse (pH du milieu d'accumulation égale 3,5 ; temps d'accumulation 10 min ;

milieu de détection HCl 10^{-1} M ; potentiel d'électrolyse -1 V et temps d'électrolyse 60 s). L'examen de ces voltammogrammes, indique que l'intensité du courant de pic croît avec la concentration de l'analyte Pb^{2+} . De plus, le tracé du courant de pic en fonction de la concentration de Pb^{2+} (figure 37 b) montre bien que cette croissance de l'intensité du courant de pic est linéaire dans le domaine de concentration choisi qui va de 10 nM à 100 nM selon une équation de droite $I_p(A) = 1010,58 [Pb^{2+}] (M) + 7,57 \times 10^{-8}$ et un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9989$, ce qui indique bien que le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) peut bien servir à doser les traces de Pb(II) dans un milieu contaminé.



Figures 37 : (a) VOC enregistrés sur électrode de CV/Sa(CTA_{0,25},T) pour chaque concentration en ion Pb^{2+} de (i) à (vii) : 0, 10, 20, 40, 60, 80 et 100 nM ; après 10 min d'accumulation en milieu aqueux pH 3,5 ; autres conditions comme celles de la figure 26. (b) Droite de calibration.

En utilisant l'équation de droite précédente, et sur la base du rapport signal/bruit de fond de 3, une limite de détection du capteur a été calculée. La valeur égale à $2,9 \times 10^{-11}$ M a été déterminée. Cette valeur de la limite de détection est meilleure comparée à celles trouvées par d'autres auteurs ayant également détecté le Pb(II) sur d'autres électrodes à film soit d'argiles modifiées [9, 57, 69, 271], soit de matériaux non argileux ou autres substances [57, 58, 60-62, 267, 272-274], ou encore sur les électrodes à pâte de carbone modifiées par d'autres types d'organoargiles ou d'aluminosilicates [79, 275].

III.3.2.5 Etude de l'effet des ions interférents sur la réponse électrochimique de Pb^{2+}

Cette étude permet d'estimer le niveau d'interférence d'autres espèces présentes dans le milieu d'accumulation sur le signal électrochimique des ions Pb^{2+} . Les résultats obtenus de l'étude de quelques ions de métaux lourds sont présentés dans le tableau 10. De l'analyse des

résultats de ce tableau, il apparaît que le courant de pic ne commence à varier de façon significative pour le cas du mercure(II) et du cadmium(II) que lorsque leurs concentrations sont pour chacun d'eux, supérieures à 10 fois celle du plomb. Cependant, on note une chute considérable du courant de pic lorsque la concentration du Cu(II) est 0,4 fois plus grande que celle du Pb^{2+} et lorsque celle de Ag(I) est supérieure à $5[Pb^{2+}]$. Ce résultat peut s'expliquer par une affinité relativement bonne qui existe entre les ions Ag^+ et Cu^{2+} avec les groupements amine présents dans la structure des molécules de thiourée intercalées dans l'organoargile Sa(CTA_{0,25},T) [20, 79, 257, 259].

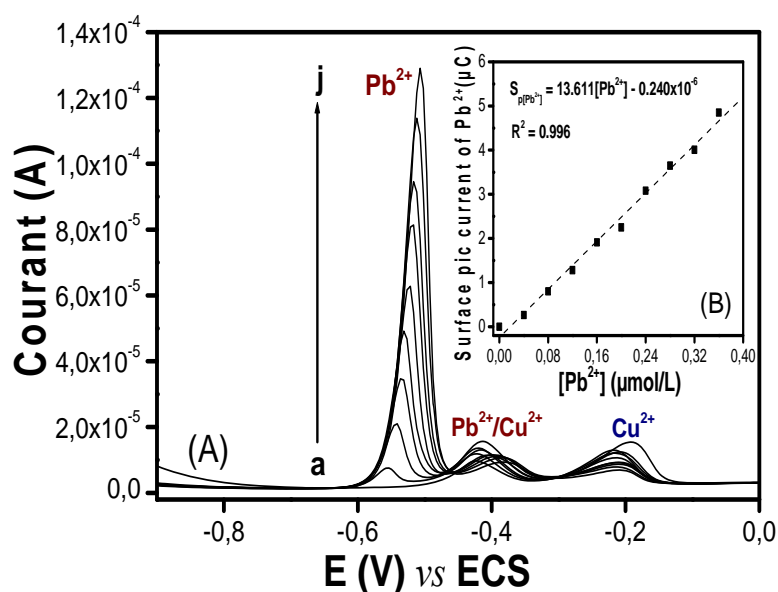
Tableau 10 : Pourcentage de variation du courant de pic anodique de Pb(II) 2×10^{-7} M, enregistré en absence (100 %) et en présence d'autres espèces ioniques dont la concentration est une fonction de celle de Pb(II).

Ion ajouté	Concentration d'ions ajoutés chacun ayant un titre fonction de celui de Pb(II)								
	0,1[Pb ²⁺]	0,2[Pb ²⁺]	0,4[Pb ²⁺]	0,8[Pb ²⁺]	1[Pb ²⁺]	2[Pb ²⁺]	4[Pb ²⁺]	8[Pb ²⁺]	10[Pb ²⁺]
Cd ²⁺	96,16%	98,48%	97,30%	96,72%	99,91%	97,13%	97,20%	99,35%	92,09%
Hg ²⁺	102,70%	99,68%	107,20%	108,33%	108,33%	104,6%	110,7%	111,8%	108,4%
Cu ²⁺	99,39%	100,38%	102,7%	106,8%	98,76%	80,77%	30,32%	10,05%	2,014%
Ag ⁺	99,60%	95,56%	80,50%	70,05%	53,03%	40,87%	34,13%	14,93%	10,98%

Pour les autres espèces interférentes étudiées qui ne donnent pas de courant de pic électrochimique dans le domaine de potentiel balayé, l'examen des résultats obtenus révèle qu'elles n'affectent pas le courant de pic de Pb(II) même pour les concentrations égales à 100 [Pb²⁺] pour le cas des ions Zn²⁺ et Fe³⁺ et égales à 1000 [Pb²⁺] lorsqu'il s'agit des ions Na⁺, K⁺. Cette tendance démontre clairement que le processus d'adsorption des ions Pb²⁺ à la surface du film d'organoargile Sa(CTA_{0,25},T) est contrôlé fortement par un mécanisme de complexation avec les groupements amine de la thiourée et certainement aussi avec les hydroxyles de surface. Dans le cas des anions, Cl⁻, SO₄²⁻ et NO₃⁻, le courant de Pb(II) reste constant même lorsque leur concentration est 1000 fois plus grand que celui des ions Pb²⁺. Ceci peut s'expliquer non seulement par une constante de formation faible des complexes PbCl₂, Pb(NO₃)₂, Pb(SO₄)₂ qui aurait entraîné la chute de la concentration de Pb(II) ionique, mais aussi par l'absence d'affinité entre les anions et la surface du film d'organoargile. Après optimisation des paramètres du capteur pour la détection de Pb(II) en milieu artificiel et l'étude de l'interférence de quelques ions sur la réponse électrochimique de Pb(II), nous avons jugé intéressant d'envisager l'application du capteur à l'électroanalyse de Pb(II) en milieu réel.

III.3.2.6 Application du capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) pour la détection et la détermination de la concentration de Pb(II) en milieu réel

La figure 38 (A) présente l'effet de la concentration sur les voltammogrammes ondes carrées de Pb(II), enregistrés sur le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) dans les conditions optimales après 5 min d'accumulation dans une eau de robinet du LCPME de l'Université de Lorraine-Nancy (France) dans un domaine de concentration allant de 0 à 360 nM.



Figures 38 : (A) VOC enregistrés dans les conditions optimales sur électrode de CV/Sa(CTA_{0,25},T) pour chaque concentration en ion Pb²⁺ de (a) à (j) : 0, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, et 360 nM ; après 10 min d'accumulation dans une eau de robinet pH 3,5 ; (B) Droite de calibration.

A l'observation de cette figure, on constate que le signal à blanc, c'est-à-dire le signal lorsque aucune quantité de Pb(II) n'a été ajoutée dans l'eau de robinet, montre déjà deux courants de pic centrés à - 0,420 V et à - 0,250 V. Le courant de pic centré à - 0,250 V qui varie très peu après ajout progressif de petites quantités de Pb(II) est certainement attribuable aux traces de Cu(II) resté dans l'eau de robinet après le traitement pour la potabilité. Par contre, le courant centré à - 0,450 V qui croît très légèrement avec l'ajout de petites quantités de Pb(II) avant de stabiliser rapidement serait probablement attribuable à un amalgame Pb(II)-Cu(II) formé pendant l'étape d'électrolyse qui précède la détection proprement dite. On remarque bien donc sur ce signal à blanc qu'il n'y a pas de courant de pic correspondant uniquement au Pb²⁺. Lorsqu'on commence à injecter du Pb(II), l'on constate qu'un courant de pic centré à - 0,51 V naît (figure 38 A). Ce dernier courant de pic centré à - 0,51 V qui correspond au Pb(II) croît progressivement avec sa concentration. La courbe présentée sur la figure 38 (B) montre que la surface du Voltammogramme à Ondes carrées centré à - 0,51 V croît de façon lineaire avec la concentration de Pb(II) injectée dans un domaine allant de

10^{-8} à 40×10^{-8} M, avec une équation de droite $S_p(C) = 13,611 [Pb^{2+}] (M) - 0,240 \times 10^{-6}$ et un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,996. Ce résultat indique bien que le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) peut bien être utilisé pour la détection et la détermination de la concentration des traces de Pb(II) en milieu réel. Ainsi, dans un autre échantillon d'eau de robinet de même origine que précédemment, une quantité de Pb(II) équivalente à une concentration de $3,00 \times 10^{-7}$ M a été injectée puis à partir du capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) mis en œuvre dans ce travail, l'intensité du signal enregistré nous a révélé par projection sur la droite de calibration de la figure 38 (B) une concentration de Pb(II) égale à $2,96 \times 10^{-7}$ M, soit un taux de recouvrement de 98,66 %.

Les résultats du travail préliminaire présentés au paragraphe III.3.1 révèlent bien que le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) est tout aussi sensible à la détection individuelle de Pb(II) que de Cd(II). En détection simultanée, on constate que l'intensité du courant de pic de Cd(II) connaît une forte chute. Par ailleurs, on note que l'écart entre son potentiel de pic et celui de Pb(II) est environ égal à 300 mV, ce qui suggère une détection simultanée directe possible de ces deux ions. Les résultats obtenus et présentés au paragraphe III.3.2.5 relatifs à l'étude des ions interférents montrent bien que le courant de pic de Cd(II) n'affecte pas la réponse électrochimique de Pb(II) même lorsque sa concentration est 10 fois plus importante que celle de Pb(II). En tenant compte de ces deux observations, et compte tenu du fait que le Pb(II) et le Cd(II), de part leur utilisation commune peuvent se retrouver ensemble dans les effluents de certains industries, nous avons jugé intéressant d'étudier leur détection simultanée classique sur le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) en vue d'une application à leur électroanalyse simultanée dans un milieu réel.

III.3.3 Application du capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) à la détection électrochimique simultanée de Pb(II) et de Cd(II)

Les deux espèces ioniques analysées sont introduites dans le milieu d'accumulation puis pré concentrées à la fois à la surface de l'électrode CV/Sa(CTA_{0,25},T) pendant un temps bien déterminé. La figure 39 présente les réponses électrochimiques des ions Pb²⁺ et des ions Cd²⁺ en détection individuelle (a) et en détection simultanée (b) toutes enregistrées sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) entre -1 et 0 V en milieu HCl 10^{-1} M le potentiel d'électrolyse étant égal à -1 V, le temps d'électrolyse de 60 s, et après 5 min d'accumulation dans un milieu aqueux pH = 3,5.

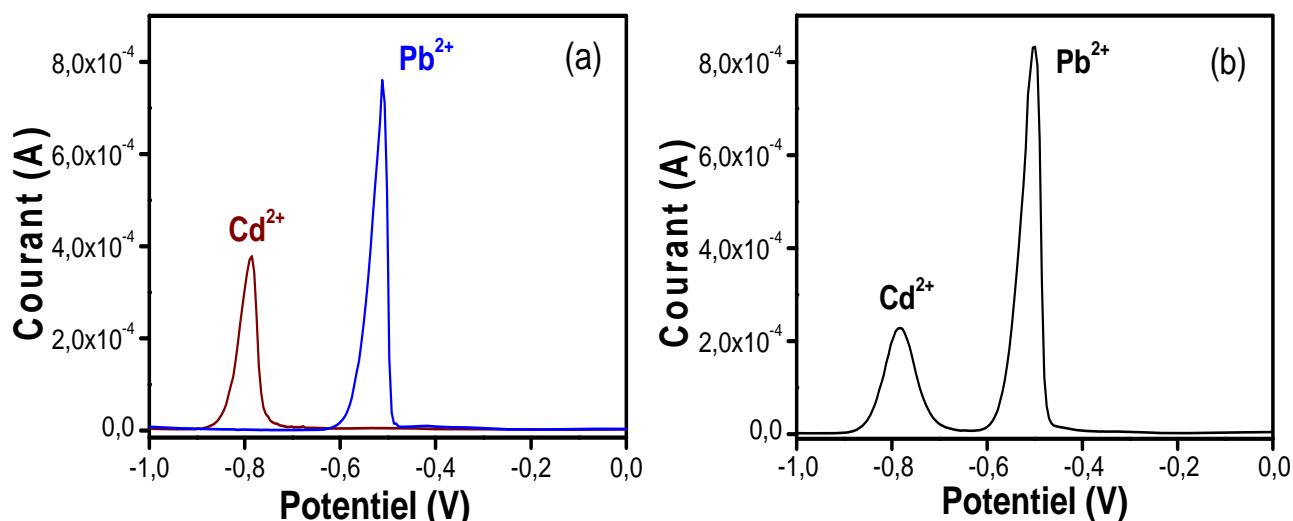


Figure 39 : VOC des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} enregistrés (a) individuellement (b) simultanément tous à la concentration de 10^{-6} M sur électrode de CV modifiée par un film d'organoargile [CV/Sa($CTA_{0,25}$,T)] en milieu HCl (10^{-1} M) après 5 min d'accumulation en milieu aqueux $pH = 3,5$.

A la différence du signal enregistré dans les mêmes conditions sur CV nu où on n'observe pas de courant de pic, l'examen de la réponse voltammétrique obtenue sur CV/Sa($CTA_{0,25}$,T), montre dans les deux cas de détection (individuelle et simultanée) deux courants de pic bien définis et séparés par un écart de potentiel ΔE_p environ égal à 300 mV, avec un courant de pic de Cd^{2+} centré à - 0,79 V (380 μA en détection individuelle et 230 μA en détection simultanée) et un courant de pic de Pb^{2+} centré à - 0,50 V (730 μA en détection individuelle et 822 μA en détection simultanée). Ce résultat montre bien que le film d'organoargile, Sa($CTA_{0,25}$,T) grâce à ses multiples sites d'adsorption liés à sa structure et aux molécules de thiourée intercalées, joue un rôle considérable dans le processus d'accumulation des deux ions de métaux lourds et par conséquent sur la sensibilité du capteur élaboré pour leur détection. La différence importante de potentiel des pics de Pb^{2+} et de Cd^{2+} ($\Delta E_p = 300$ mV) observé ici tout comme au paragraphe **III.3.1**, vient renforcer l'initiative qui a été prise d'envisager une détection simultanée de ces deux ions sur CV/Sa($CTA_{0,25}$,T). La chute de l'intensité du courant de pic de Cd(II) qui passe de 380 à 230 μA peut s'expliquer tout simplement par l'affinité des sites d'adsorption de la surface du capteur pour les ions Pb^{2+} . Toutefois, on peut noter ici que la chute de l'intensité du courant de Cd(II) qui passe de 380 à 230 μA est beaucoup moins importante comparée à la chute de l'intensité de son courant de pic au cours de l'analyse des quatre ions Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} et Cd^{2+} présenté au paragraphe **III.3.1** où elle passe brusquement de 380 à 34,20 μA . Ceci pourrait se justifier par le nombre de type d'espèces analysées qui sont en compétition pour les sites d'adsorption dans le milieu d'accumulation. En effet, dans le cas présent, ils sont seulement au nombre de

deux : Pb(II) et Cd(II) au lieu de quatre Pb(II), Cd(II), Cu(II) et Hg(II) dans le paragraphe III.3.1.

La reproductibilité d'un signal électrochimique sur une électrode conditionne son application à l'électroanalyse en milieu réel. Elle contribue également, non seulement à renforcer la fiabilité des signaux enregistrés mais aussi à démontrer la performance du capteur. Son étude est donc importante. En respectant l'étape de prétraitement de la surface pour toute électrode à film d'organoargile fraîchement élaborée, nous avons procédé à une série de sept accumulation-détection-désorption, enregistrés successivement sur une même surface à des intervalles de temps réguliers.

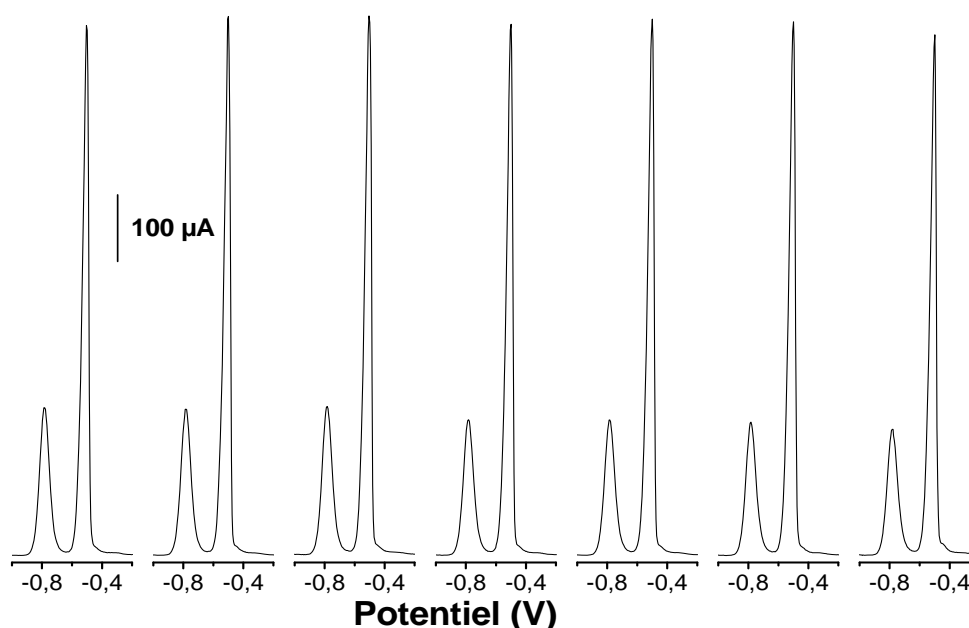


Figure 40 : VOC des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} enregistrés sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'organoargile [CV/Sa(CTA_{0,25},T)] en milieu HCl 10^{-1} M après 5 min d'accumulation traduisant la stabilité du signal. Autres conditions comme à la figure 39.

Une analyse des VOC obtenus et présentés sur la figure 40 montre que les signaux de détection simultanée de Cd(II) et de Pb(II) sont bien reproductibles avec un écart type du courant anodique égal à 3% pour le Cd^{2+} et à 2% pour le Pb^{2+} . Soit une reproductibilité de 97% pour le Cd(II) et de 98% pour le Pb(II) ; ce qui traduit une bonne stabilité du film d'organoargile à la surface de CV après plusieurs analyses successives.

III.3.3.1 Effet de la modification de l'argile naturelle sur le signal

La figure 41 présente les voltammogrammes à ondes carrées de détection simultanée de Cd^{2+} et de Pb^{2+} enregistrés sur CV/Sa(Na) (a) puis sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) (b) en milieu HCl 0,1 M après 5 min d'accumulation à circuit ouvert. A l'analyse de cette figure, il apparaît

que dans le cas où l'électrode de CV est modifiée par le film d'argile naturelle Sa(Na) (figure 41 a), la réponse électrochimique montre deux courants de pic correspondant aux ions Pb^{2+} ($128,5 \mu A$) et aux ions Cd(II) ($19,37 \mu A$), le premier étant mieux défini que le second. Ce résultat peut s'expliquer par la bonne capacité des argiles naturelles notamment les smectites à adsorber par échange cationique et par attraction électrostatique au niveau des bordures de leur surface chargée négativement, des espèces chargées positivement à l'instar du plomb(II) et cadmium(II). Toutefois, on note que le courant de Pb(II) est nettement plus intense que celui de Cd(II), ce qui indique une meilleure affinité de Pb(II) avec le film d'argile naturelle, liée sans doute, non seulement à sa bonne mobilité dans le milieu d'accumulation beaucoup plus importante que celle de Cd(II) [260] mais aussi à la forte affinité de Pb(II) avec les groupements hydroxyle de surface.

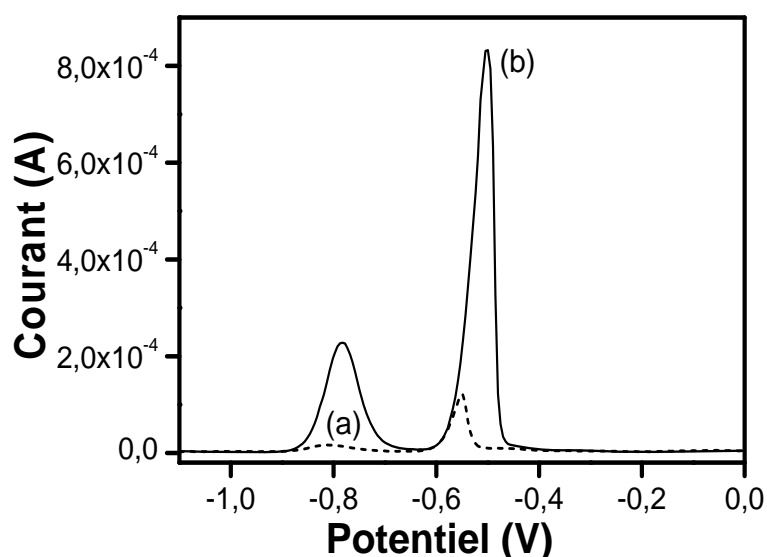


Figure 41 : VOC de détection simultanée de Pb^{2+} et de Cd^{2+} enregistrés en milieu $HCl 10^{-1}M$, sur (a) CV/Sa(Na); (b) CV/Sa(CTA_{0,25}) après 5 min d'accumulation en milieu aqueux $10^{-6} M$. Autres conditions comme à la figure 39.

Lorsque l'électrode de CV est modifiée par le film d'organoargile Sa(CTA_{0,25},T) (figure 41 b), on constate que l'intensité des courants de pic des deux espèces croît considérablement, passant de 19,37 sur CV/Sa(Na) à 228,35 μA sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) pour le Cd(II) et de 128,64 sur CV/Sa(Na) à 834,38 μA sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) pour le Pb(II). Le calcul du rapport des intensités des courants de pic $I_{pCV/Sa(CTA_{0,25},T)}/I_{pCV/Sa(Na)}$ donne un facteur multiplicatif par rapport au film d'argile naturelle égal à 11,5 pour le Cd(II) et égal à 6,5 pour le Pb(II). Ce résultat suggère alors la création de nouveaux sites de complexation induits à la surface du film d'organoargile Sa(CTA_{0,25},T), attribuables comme dans le cas de la détection individuelle du Pb(II) fait en III.2.1, à la présence de la thiourée dans la structure de l'organoargile. Il peut être aussi lié à la présence d'une petite quantité de surfactant CTA⁺ à

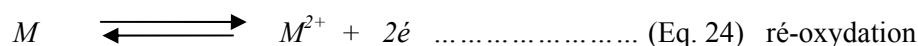
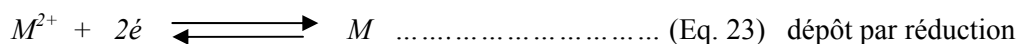
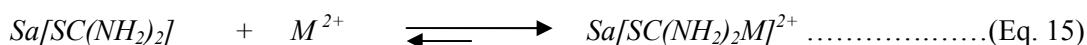
l'espace interfoliaire de l'organo-smectite qui sans l'encombrer, facilite la diffusion des ions de métaux lourds jusqu'aux sites de complexation présents dans cet espace (groupements -OH de l'espace interfoliaire). Par ailleurs, ce résultat démontre aussi l'importance de la modification qui a été apportée à l'argile naturelle Sa(Na) pour améliorer ses propriétés.

III.3.3.2 Optimisation des paramètres pour la détection simultanée de Pb(II) et de Cd(II)

Dans l'objectif de valoriser le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) à l'électroanalyse simultanée de Pb(II) et de Cd(II), il convient avant d'étudier quelques paramètres expérimentaux en vue de trouver des conditions optimales de détection simultanée de Pb(II) et de Cd(II) sur ce capteur. En prenant comme acquis certains paramètres étudiés au paragraphe III.3.2.3 pendant la détection individuelle de Pb(II) tels que, la concentration optimale de CTA⁺ dans l'organoargile estimé à 0,25 CEC, et la concentration optimale de l'organoargile dans la suspension (8 g/l), les paramètres expérimentaux qui restent alors à étudier dans cette partie sont entre autres : la nature du milieu de détection, le potentiel d'électrolyse, le temps d'électrolyse, le pH du milieu d'accumulation et le temps d'accumulation.

III.3.3.2.1 Effet de la nature du milieu de détection

Après l'accumulation à circuit ouvert (Eq. 15), la méthode de détection que nous avons choisie pour cette partie, impose que les ions de métaux lourds piégés soient dans un premier temps désorbés de la surface de l'électrode (Eq. 16), puis dans un second temps déposés par électrolyse (Eq. 23) et enfin dans un troisième temps, réoxydés (Eq. 24) pour donner alors le signal électrochimique correspondant. C'est bien pendant la première phase de la méthode de détection (désorption de l'analyte) que la nature du milieu de détection joue un rôle très important.



La figure 42 regroupe les voltammogrammes ondes carrées de détection simultanée enregistrés sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) en milieu acide chlorhydrique HCl 0,1 M ; hypochloreux HClO₃ 0,1 M; sulfurique H₂SO₄ 0,1 M et nitrique HNO₃ 0,1 M après 5 min d'accumulation en milieu aqueux Pb²⁺ (10⁻⁶ M) et Cd²⁺ (10⁻⁶ M).

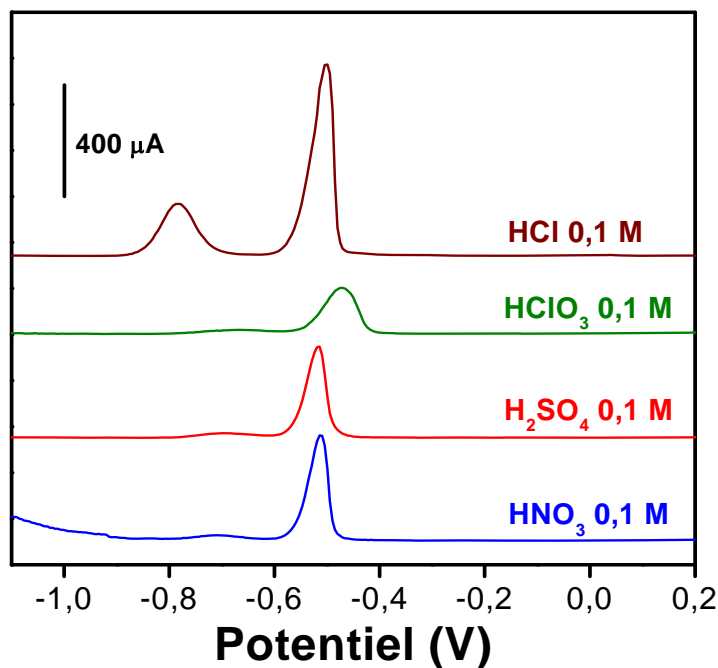


Figure 42 : VOC de détection simultanée de Pb(II) (10^{-6} M) et de Cd(II) (10^{-6} M) enregistrés en milieu HCl 10^{-1} M, HNO₃ 10^{-1} M, H₂SO₄ 10^{-1} M et HClO₃ 10^{-1} M sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) après 5 min d'accumulation en milieu aqueux pH 4. Autres conditions comme à la figure 39.

L'analyse de cette figure indique que, pour les quatre acides, la réponse électrochimique montre un courant de pic bien défini centré à - 0,5 V correspondant aux ions Pb²⁺. Toutefois, on constate bien que ce courant de pic est nettement plus intense lorsque le milieu de détection est HCl comparé aux autres acides. A l'opposé de l'ion Pb²⁺ qui donne un courant de pic dans toutes les solutions de détection, le courant de pic de Cd²⁺ apparaît uniquement lorsque la solution de détection est du HCl. Ce résultat indique que les deux espèces ioniques analysées se désorbent mieux pendant l'étape de détection en milieu HCl comparé aux autres acides, ce qui s'explique sans doute par une bonne affinité des ions testés à réagir avec les anions Cl⁻ avec formation des complexes CdCl₂, CdCl⁺, PbCl₂ et PbCl⁺ [24, 57, 63, 267]. Ainsi, la solution de HCl (0,1 M) a été choisie pour la suite des expérimentations en détection simultanée du plomb et du cadmium.

III.3.3.2.2 Effet du potentiel d'électrolyse

La figure 43 présente la courbe montrant l'évolution du courant de pic enregistré après 2 min d'accumulation sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) en fonction du potentiel d'électrolyse, dans un domaine allant de 0 à - 1,4 V. A l'examen de cette figure, on constate que les intensités de courant de pic de Pb(II) et de Cd(II) sont respectivement très faibles pour le premier entre 0 et - 0,5 V et presque égales à zéro pour le second entre 0 et - 0,8 V.

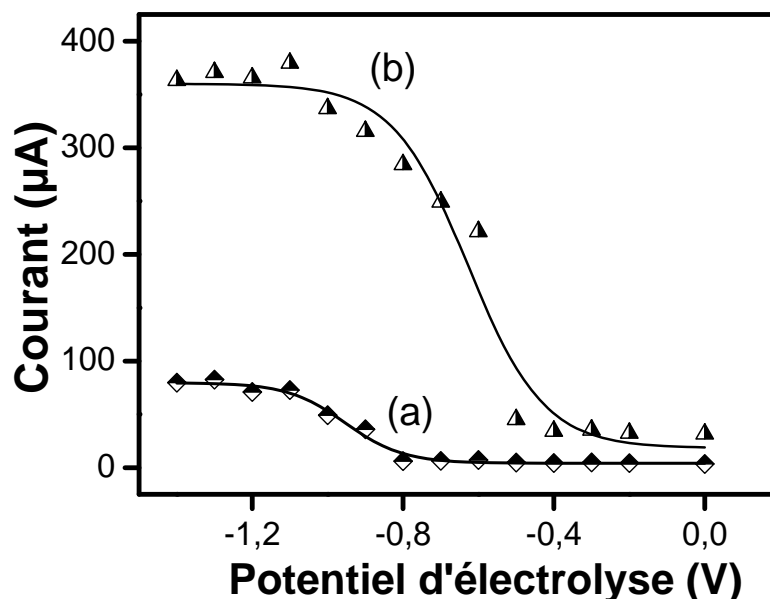


Figure 43 : Evolution du courant de pic (a) de Cd(II) (10^{-6} M) et (b) de Pb(II) (10^{-6} M) en fonction du potentiel d'électrolyse imposé sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) dans un domaine allant de 0 à -1,4 V avec des pas de -0,1 V après 2 min d'accumulation à circuit ouvert. Autres conditions comme à la figure 39.

A partir du potentiel d'électrolyse égale à -0,60 V pour le Pb(II) et -0,80 V pour le Cd(II), on constate une croissance considérable de l'intensité du courant de pic due certainement à un dépôt important de Pb(0) et Cd(0) par réduction des ions Pb²⁺ et Cd²⁺ adsorbés pendant l'étape d'accumulation. A partir de -1,1 V, on note un début de stabilisation de l'intensité du courant des deux ions, ce qui indique une électrolyse optimale par réduction des ions. Comme dans le cas de la détection individuelle de Pb²⁺, il a été constaté que pour les potentiels d'électrolyse plus grands que -1,1 V, le film d'organoargile se détruisait aussitôt après quelques 3 séries d'accumulation-détection-désorptions. En effet, en dessous de -1,1 V, la réduction des molécules d'eau et des ions H⁺ devient très importante, produisant alors des quantités considérables des ions OH⁻ et du H₂ au voisinage de l'électrode de travail. Si les bulles de dihydrogène ainsi produit déstabilisent le film d'organoargile par infiltration dans les interstices, les ions OH⁻ quant à eux contribuent aussi à détruire le film par réaction acido-basique avec des liaisons Si-O-Si acide [149, 257, 258] qui constituent la matrice inorganique de l'organoargile. Le potentiel -1,1 V apparaît donc pour la suite des manipulations comme étant le potentiel d'électrolyse optimal pour lequel le film d'organoargile reste stable sans se dégrader pour une série de plusieurs accumulation-détection-désorptions.

III.3.3.2.3 Effet du temps d'électrolyse

En maintenant le potentiel d'électrolyse et les autres paramètres d'accumulation et de détection constants, l'influence du temps d'électrolyse sur les courants de pic de la détection simultanée de Pb(II) et de Cd(II) a été étudiée entre 0 et 120 s. La figure 44 présente les courbes obtenues de ce fait.

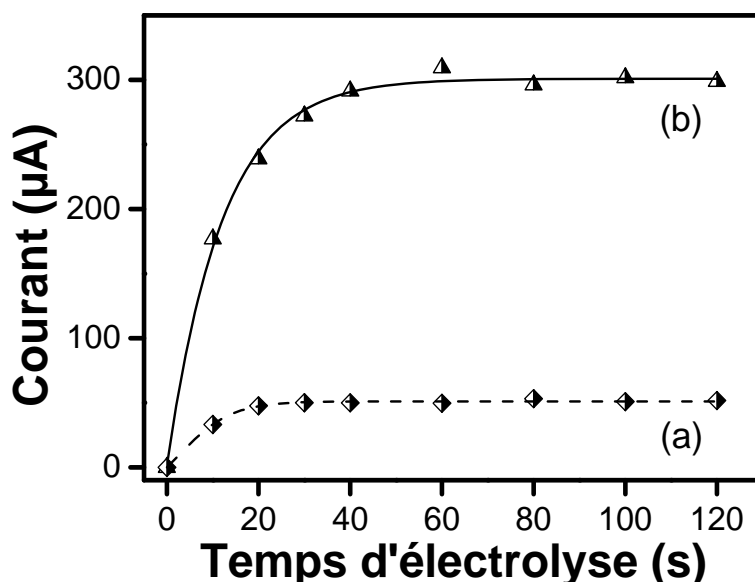


Figure 44 : Evolution du courant de pic (a) de Cd(II) (10^{-6} M) et (b) de Pb(II) (10^{-6} M) en fonction du temps d'électrolyse enregistré sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) dans un domaine allant de 0 à 120 s après 2 min d'accumulation à circuit ouvert. Autres conditions comme à la figure 39.

A l'analyse de ces courbes, il ressort que les courants de pic croissent rapidement et de façon presque linéaire entre 0 et 40 s pour Pb(II) et de 0 à 20 s pour Cd(II). Pour les temps d'électrolyse longs, on constate que les intensités des courants de pic de Pb²⁺ et de Cd²⁺ deviennent stables, ce qui traduit une saturation des sites de complexation présents à la surface du film d'organoargile. Pour une meilleure sensibilité du capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) dans les milieux dilués, nous avons donc choisi un temps d'électrolyse de 60 s dans la suite de nos investigations.

III.3.3.2.4 Effet du pH du milieu d'accumulation

En tenant compte du fait que les différents sites de complexation sont aussi susceptibles de fixer les ions H⁺ en milieux acides ou très acides, et en tenant aussi compte de la spéciation du Pb(II) et du Cd(II) en fonction du pH, il convient pour une accumulation maximale, de trouver le pH optimal du milieu d'accumulation. Les courbes donnant l'évolution du courant de pic des ions Pb²⁺ et des ions Cd²⁺ en fonction du pH du milieu

d'accumulation dans un domaine allant de 1 à 7 sont présentée à la figure 45. A l'examen de ces courbes, il apparaît que le courant de pic de chacun des deux ions reste faible voir très faible pour les pH inférieurs à 2, probablement du fait d'une protonation considérable des groupements $-NH_2$ de la thiourée en $-NH_3^+$. En effet, la protonation des groupements amine en milieu fortement acide entraîne une diminution de la capacité de complexation des ions de métaux lourds Pb^{2+} et Cd^{2+} sur le film d'organoargile par répulsion électrostatique et par conséquent la chute de l'intensité du courant de pic dans cette zone de pH.

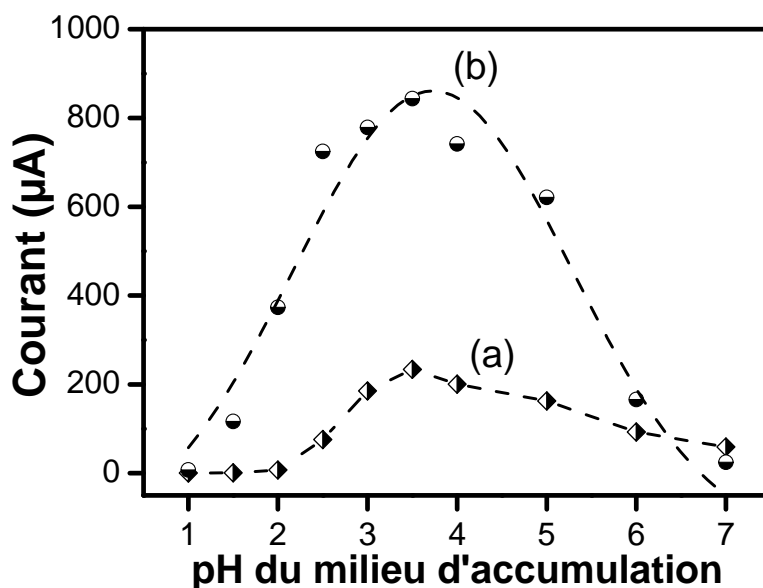


Figure 45 : Evolution du courant de pic (a) de Cd(II) (10^{-6} M) et (b) de Pb(II) (10^{-6} M) en fonction du pH du milieu d'accumulation, enregistré sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) après 5 min d'accumulation pour les pH allant de 7 à 1. Autres conditions comme à la figure 39.

Au delà de pH 2, on constate que le courant de pic de Pb(II) croît rapidement, atteint un maximum à 3,5 et varie très peu jusqu'à 4,5. De même, le courant de Cd(II) croît rapidement, atteint un maximum à 3,5 et varie très peu jusqu'à 5,5. Ce résultat indique que l'accumulation des espèces ioniques analysées à l'électrode est fortement contrôlée par un processus de complexation dans l'intervalle de pH de 3,5 à 4,5 pour Pb(II) et de 3,5 à 5,5 pour Cd(II). Lorsque le pH est supérieur à 4,5 pour le cas de Pb(II) et supérieur à 5,5 pour le cas de Cd(II), l'on note une chute significative de l'intensité du courant liée certainement à une diminution de la quantité de la forme ionique des espèces analysées dans le milieu de pré concentration, les ions étant passés sans doute sous leur forme complexée par réaction avec les ions OH^- . Pour une accumulation simultanée maximale des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} , le pH a été fixé à 3,5 dans la suite des manipulations.

III.3.3.2.5 Effet du temps d'accumulation

L'influence du temps d'accumulation sur le courant de pic a été étudiée pour deux concentrations de plomb(II) et de cadmium(II). La figure 46 présente en (a) l'effet du temps d'accumulation sur les voltammogrammes ondes carrées de détection simultanée et en (b) les courbes donnant l'intensité des courants de pic en fonction du temps d'accumulation pour une concentration égale à 10^{-7} M pour chacun des deux ions analysés.

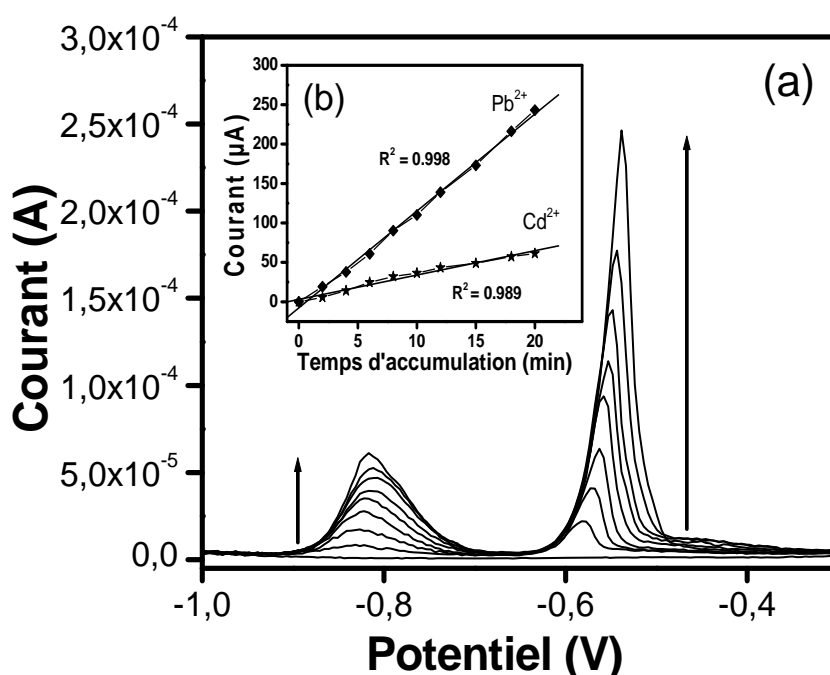


Figure 46 : (a) Effet du temps d'accumulation en milieu aqueux du Pb(II) (10^{-7} M) et Cd(II) (10^{-7} M) sur la réponse électrochimique enregistrée sur CV/Sa(CTA_{0,25},T). Autres conditions comme à la figure 39 (b) Evolution du courant de pic en fonction du temps d'accumulation.

L'analyse des courbes présentées en 46 (b) montre que l'intensité du courant de pic pour chacun des ions croît avec le temps d'accumulation dans le domaine étudié, soit de 0 à 20 min, ce qui traduit une accumulation progressive de Pb(II) et de Cd(II) sur les sites de complexation du film d'organoargile. Toutefois, l'on note également que cette croissance de l'intensité du courant de pic est linéaire avec le temps jusqu'à 20 min, ce qui suggère la présence d'un nombre important de sites de fixation disponibles à la surface du film d'organoargile même après 20 min d'accumulation pour une concentration des ions analysés égale à 10^{-7} M [20, 58, 72, 79, 80, 133, 267]. Au contraire de ce qui précède, lorsque la concentration de chacun des deux ions analysés est égale à 10^{-6} M (Figure 47), on observe alors rapidement et ce, seulement après 8 min d'accumulation pour le cas de Cd(II) et 15 min d'accumulation pour le cas de Pb(II), la formation d'un palier sur les courbes présentées sur la

figure 47 (b), ce qui traduit une saturation des sites d'adsorption présents à la surface de l'électrode [57, 61, 69, 267, 271].

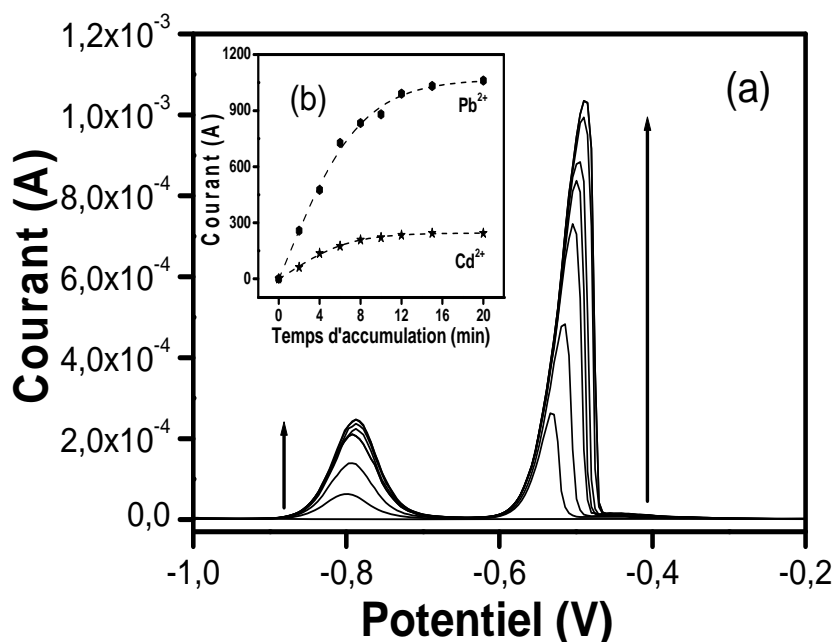


Figure 47 : (a) Effet du temps d'accumulation en milieu aqueux du Pb(II) (10^{-6} M) et Cd(II) (10^{-6} M) sur la réponse électrochimique enregistrée sur CV/Sa(CTA_{0,25},T). Autres conditions comme à la figure 39. (b) Evolution du courant de pic en fonction du temps d'accumulation.

III.3.3.3 Effet de la concentration sur la réponse électrochimique correspondant à la détection simultanée de Cd(II) et de Pb(II) : droites de calibration et calcul des seuils de détection

Les études préliminaires faites précédemment au paragraphe III.2.1 et III.3.3 ont montré clairement que dans le cas de la **détection individuelle**, le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) a une sensibilité relativement bonne pour la détection de Pb(II) et de Cd(II) comparée à la sensibilité de détection des autres ions de métaux lourds. Dans les mêmes conditions, mais en **détection simultanée**, le même capteur a confirmé qu'il était plus sensible à la détection des ions Pb²⁺ entraînant alors une diminution considérable du courant de Cd(II). Ainsi, en tenant compte de ces deux constats, et dans l'objectif de tracer des droites de calibration de détection simultanée où l'évolution du courant de pic de Cd(II) serait bien appréciée en même temps que celle de Pb(II), nous avons choisi de faire varier la concentration du premier entre 10^{-7} M et 10^{-6} M avec les pas de 2×10^{-7} M et la concentration du second entre 10^{-8} M et 10^{-7} M avec les pas de 2×10^{-8} M, soit une courbe de calibration résultante où la gamme de concentration de Cd(II) balayée est égale à 10 fois celle de Pb(II). La figure 48 présente en (a) l'effet de la concentration des deux analytes sur les voltammogrammes de détection simultanée directe

enregistrés dans les conditions optimales d'accumulation et de détection pour les domaines de concentration choisies.

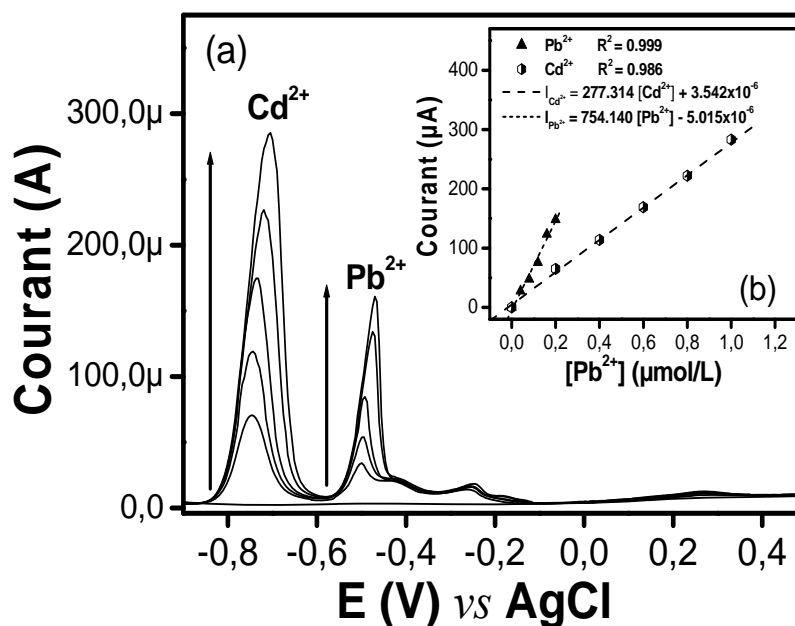


Figure 48 : (a) Effet de la concentration sur les VOC de détection simultanée directe des ions Cd²⁺ et Pb²⁺. La concentration du Pb(II) variée entre 1x10⁻⁸ et 1x10⁻⁷ M, et celle de Cd(II) entre 1x10⁻⁷ à 1x10⁻⁶ M, après 5 min d'accumulation. (b) Droites de calibration.

De l'analyse de ces voltammogrammes, il apparaît que le courant de pic pour chacun des ions de métaux lourds détectés croît avec la concentration. Le tracé de la courbe, courant de pic en fonction de la concentration (figure 48 b), montre bien que cette croissance du courant de pic est linéaire avec la concentration pour chacun des ions détectés [Pb(II) et Cd(II)] et un coefficient de corrélation très proche de l'unité pour chacun des deux ions, soit R² = 0,999 pour le Cd(II) et R² = 0,986 pour le Pb(II). En se basant, sur les équations de droite obtenues pour chacun des ions analysés et sur la base du rapport signal/bruit de fond de 3, une limite de détection du capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) a été évaluée à 4,2 x 10⁻¹⁰ M pour le plomb(II) et à 12,7 x 10⁻¹⁰ M pour le cadmium(II). Par comparaison, ces limites de détection sont meilleures où alors comparables à d'autres limites de détection obtenues sur d'autres électrodes élaborées par modification des électrodes classiques avec d'autres matériaux naturels ou synthétisés [57, 58, 60-62, 267, 272-274]. Remarquons, qu'en tenant compte de la forte affinité du film d'organoargile Sa(CTA_{0,25},T) pour l'accumulation des ions Pb²⁺, nous avons dû varier la concentration de Cd(II) dans un domaine 10 fois plus concentré que celui de Pb(II) pour avoir une évolution linéaire de son intensité du courant de pic. Par ailleurs, une étude dont le résultat n'est pas présenté dans ce manuscrit démontre que, pour une concentration fixe de cadmium(II) dans un milieu d'accumulation donné, son intensité de

courant de pic, issu du signal de détection simultanée sur le capteur CV/Sa(CTA_{0.25},T), diminue avec l'augmentation de la concentration du Pb(II) dans le même milieu. Aussi, pour la même concentration de Cd(II) fixée dans le milieu d'accumulation, on constate que l'intensité du courant équivalent augmente avec la diminution de la concentration en Pb(II). En somme, pour une détection simultanée, l'intensité du courant de pic correspondant à une concentration donnée de Cd(II) dépend de la concentration de Pb(II) présent dans le milieu d'accumulation. De même, la pente de la droite de calibration de Cd(II) suite à une détection simultanée, dans un domaine de concentration donné sera fonction de la concentration de Pb(II) présent dans le même milieu. Ceci rend alors très difficile l'application du capteur CV/Sa(CTA_{0.25},T) pour l'électroanalyse fiable et efficace de Cd(II) dans un milieu quelconque réel contenant aussi les ions Pb²⁺, par exploitation directe de sa droite de calibration telle que tracé et présenté sur la figure 48 (b).

Par contre, l'étude faite sur des ions interférents au paragraphe **III.3.2.5** montre bien que l'intensité du courant de pic de Pb(II) pour une concentration fixée, n'est pas du tout affectée par la présence de Cd(II) même lorsque sa concentration dans le milieu d'accumulation croît progressivement dans un large domaine, allant parfois jusqu'à atteindre 10 voire 20 fois la concentration de Pb(II). Par exemple, pour une concentration de Pb(II) fixée à 2×10^{-7} M, nous avons montré que l'intensité de son courant de pic reste inchangée même pour une concentration de Cd(II) égale à 10 fois celle de Pb(II). De même, pour une concentration de Pb(II) fixée égale à 6×10^{-8} M, il a été constaté que cette stabilité du courant de pic persiste même pour une concentration de Cd(II) égale à 20 fois celle de Pb(II). On retient donc qu'une détermination de la concentration de Cd(II) à partir d'un signal de détection simultanée par projection directe sur sa droite de calibration présentée sur la figure 48 (b) dans un milieu quelconque peut pour certains cas donner un résultat erroné.

Ainsi, pour une détermination électrochimique efficace et fiable de la concentration des ions Cd²⁺ sur le capteur CV/Sa(CTA_{0.25},T) dans un milieu quelconque contenant aussi les ions Pb²⁺, et qui tient compte de l'interférence entre les deux espèces métalliques, liée à l'affinité du capteur pour le Pb(II), une nouvelle méthode de travail a été mise sur pied.

III.3.3.4 Détermination quantitative, efficace et fiable de Cd(II) sur CV/Sa(CTA_{0.25},T) dans un milieu contenant aussi le Pb(II).

Cette nouvelle approche de travail a cette particularité qu'elle tient bien compte de l'interférence entre les courants de pics de Cd(II) et de Pb(II) relevée sur un signal de

détection simultanée. Elle est plus générale et n'impose pas qu'il y'ait une certaine condition de proportionnalité entre la concentration de Pb(II) et de Cd(II). Elle n'est pas directe comme la précédente. Elle comprend deux étapes et conduit à une détermination efficace et fiable de la concentration des ions Cd^{2+} dans un milieu donné contenant aussi des ions Pb^{2+} . Le principe consiste à fixer dans le milieu d'accumulation artificiel la concentration de Pb(II) et à faire varier celle de Cd(II) dans un domaine de concentration bien défini. Ainsi, à l'issue des différentes droites de calibration de détection de Cd(II) tracées pour différentes concentrations de Pb^{2+} fixées, le choix de l'une d'elles pour l'électroanalyse de Cd(II) à partir d'un signal de détection simultanée sera fonction du courant de pic de Pb(II) mesuré sur ce signal. La figure 49 présente les voltammogrammes progressifs de Cd(II) obtenus dans un domaine de concentration donné en présence de Pb(II) dont la concentration est maintenue constante à 2×10^{-7} ; 6×10^{-7} ou 14×10^{-7} M, après 5 min d'accumulation en milieu aqueux pH 3,5 et détection en milieu HCl 10^{-1} M. L'analyse pour les concentrations fixes de Pb^{2+} égales à 1×10^{-6} M et 2×10^{-6} a été également fait mais pour plus de lisibilité, les résultats obtenus n'ont pas été présentés.

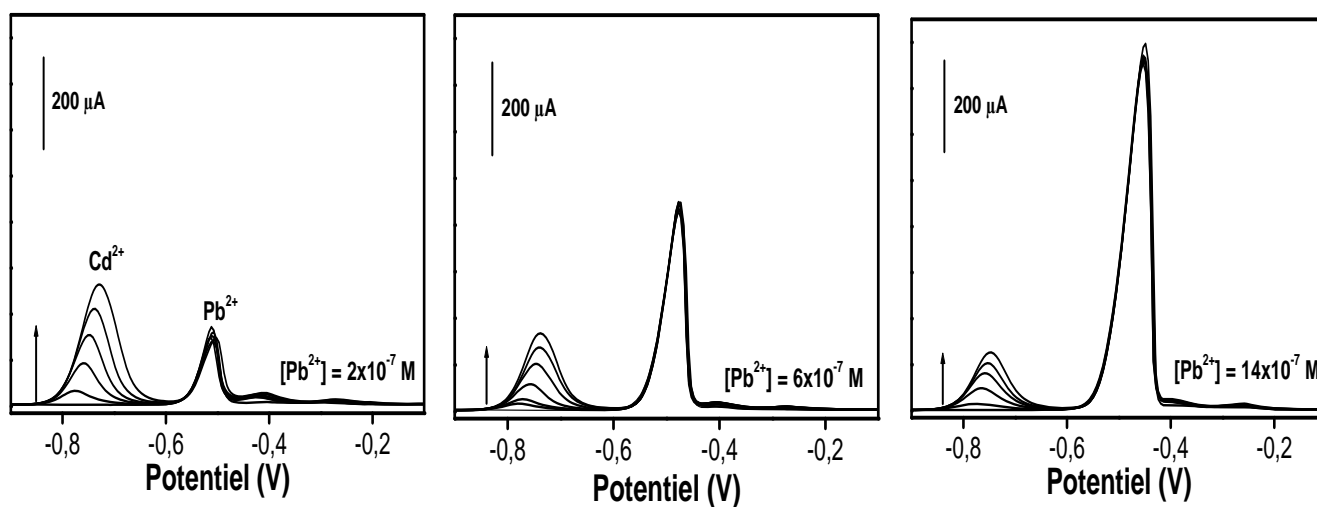


Figure 49 : VOC de détection simultanée des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} pour plusieurs cas de concentrations de Pb(II) fixée à 2×10^{-7} M; 6×10^{-7} M ou 14×10^{-7} M, avec la concentration de Cd(II) qui varie entre 1×10^{-7} M et 1×10^{-6} M. Détection dans les conditions optimales après 5 min d'accumulation.

La figure 50 présente de même les voltammogrammes de détection simultanée de Cd(II) et de Pb(II). La concentration de Pb(II) est maintenue constante pour trois cas (3×10^{-7} ; 6×10^{-7} et 10×10^{-6} M) tandis que celle de Cd(II) varie. Les conditions d'analyse sont les mêmes que précédemment, le temps d'accumulation étant de 10 min.

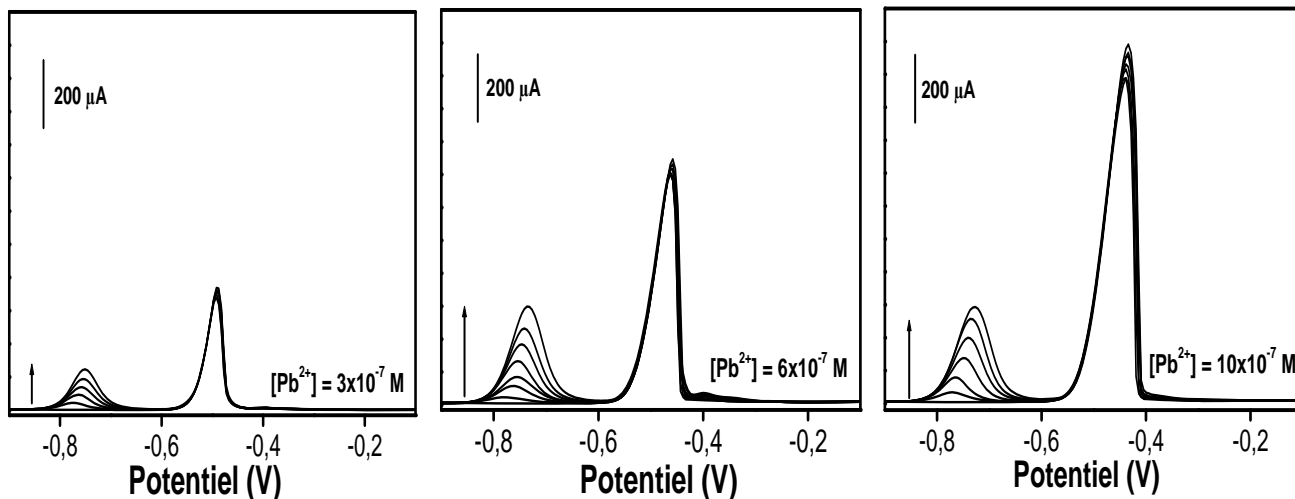


Figure 50 : VOC de détection simultanée des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} pour plusieurs cas de concentrations de Pb(II) fixée soit à $3 \times 10^{-7} \text{ M}$; soit à $6 \times 10^{-7} \text{ M}$ soit à $1 \times 10^{-6} \text{ M}$, avec la concentration de Cd(II) variant entre $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ et $1 \times 10^{-6} \text{ M}$. Détection dans les conditions optimales après 10 min d'accumulation.

L'examen des voltammogrammes enregistrés pour les deux temps d'accumulation (5 et 10 min) et présentés respectivement sur les figures 49 et 50, montre bien que le courant de pic du Cd(II) croît progressivement avec l'augmentation de sa concentration.

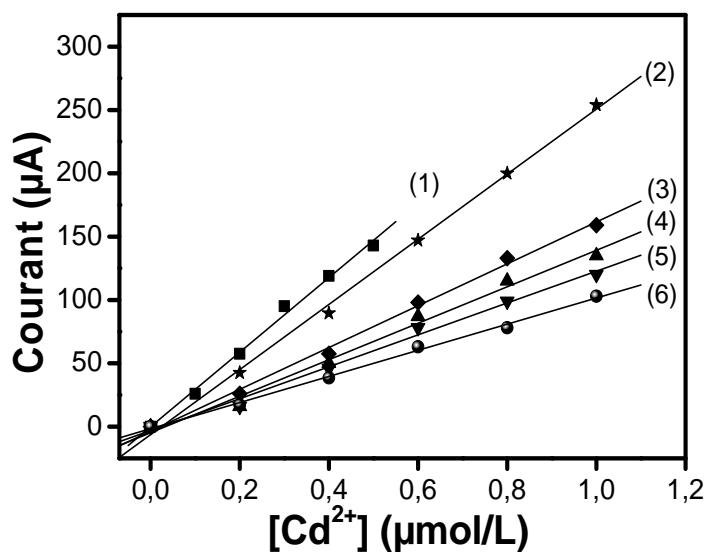


Figure 51 : Droite de calibration de détection des ions Cd^{2+} , avec les courants de pic enregistrés sur CV/Sa($\text{CTA}_{0.25}, T$) pour différentes concentrations de Pb^{2+} fixée à (1) 0 M, (2) $3 \times 10^{-7} \text{ M}$, (3) $6 \times 10^{-7} \text{ M}$, (4) $1 \times 10^{-6} \text{ M}$, (5) $1.4 \times 10^{-6} \text{ M}$, (6) $2 \times 10^{-6} \text{ M}$, après 5 min d'accumulation à circuit ouvert.

Pour chaque concentration de Pb(II) fixée, les courbes donnant l'intensité du courant de Cd(II) en fonction de la concentration ont été tracées et les résultats obtenus pour le cas particulier de 5 min d'accumulation sont présentés sur la figure 51. De l'analyse de cette figure, il apparaît que le courant de pic de Cd^{2+} croît de façon linéaire avec la concentration dans le domaine choisi. Par contre, le courant de pic de Pb(II) reste constant dans chacun des

cas. Ce qui en (i) indique clairement que le courant de Pb(II) n'est pas du tout affecté par celui de Cd(II) en (ii) confirme bien l'affinité du capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) pour cet ion.

Les tableaux 11 et 12 regroupent les caractéristiques des droites de calibration de Cd(II) obtenues précédemment pour chaque concentration fixée de plomb(II), respectivement pour 5 min et 10 min d'accumulation. L'analyse de ces différentes données nous permet de dégager un certain nombre d'informations et de tirer des conclusions : (i) Les coefficients de corrélation de toutes les droites de calibration tracées varient entre 0,996 et 0,999, ce qui indique une bonne linéarité entre l'intensité du courant de pic et la concentration des ions Cd²⁺. (ii) Les pentes obtenues des différentes droites de calibration de Cd(II) décroissent avec l'augmentation de la concentration de Pb²⁺ fixée (figure 52 (a) et 52 (b)).

Tableau 11: Récapitulatif de quelques données et paramètres relatifs à la droite de calibration dans différents domaines de concentrations de Cd(II) et limite de détection pour 5 min d'accumulation.

[Pb ²⁺] fixée	0	2x10 ⁻⁷ M	6x10 ⁻⁷ M	10x10 ⁻⁷ M	14x10 ⁻⁷ M	20x10 ⁻⁷ M
(I _{Pb2+}) Moyen	0	130	410	630	800	1200
Domaine de variation de la [Cd ²⁺]	1x10 ⁻⁷ -5x10 ⁻⁷ M	1x10 ⁻⁷ -10x10 ⁻⁷ M	1x10 ⁻⁷ -10x10 ⁻⁷ M	1x10 ⁻⁷ -10x10 ⁻⁷ M	1x10 ⁻⁷ -10x10 ⁻⁷ M	1x10 ⁻⁷ -10x10 ⁻⁷ M
Equation de droite	Ip = 294,714[Cd ²⁺] - 0,261x10 ⁻⁶	Ip = 257,214[Cd ²⁺] - 7,357x10 ⁻⁶	Ip = 165,214[Cd ²⁺] - 3,690x10 ⁻⁶	Ip = 144,142[Cd ²⁺] - 4,904x10 ⁻⁶	Ip = 125,857[Cd ²⁺] - 3,095x10 ⁻⁶	Ip = 103,214 + [Cd ²⁺] - 1,690x10 ⁻⁶
R ²	0,997	0,998	0,997	0,996	0,997	0,998
Pente de la droite (P)	294,714	257,214	165,214	144,142	125,857	103,214
LnP	5,686	5,549	5,107	4,970	4,835	4,636
Limite de détection du Cd ²⁺	≈ 8,85x10 ⁻¹⁰ M	≈ 1,4x10 ⁻⁹ M	≈ 2x10 ⁻⁹ M	≈ 2,4x10 ⁻⁹ M	≈ 2,7x10 ⁻⁹ M	≈ 3,1x10 ⁻⁹ M

Tableau 12: Récapitulatif de quelques données et paramètres relatifs à la droite de calibration dans différents domaines de concentrations de Cd(II) et limite de détection pour 10 min d'accumulation.

[Pb ²⁺] fixée	0	1x10 ⁻⁷ M	3x10 ⁻⁷ M	6x10 ⁻⁷ M	10x10 ⁻⁷ M
(I _{Pb2+}) Moyen	0	114	355	702	1115
Domaine de variation de la [Cd ²⁺]	1x10 ⁻⁸ -1x10 ⁻⁷ M	1x10 ⁻⁸ -3x10 ⁻⁷ M	1x10 ⁻⁸ -3x10 ⁻⁷ M	1x10 ⁻⁷ -10x10 ⁻⁷ M	1x10 ⁻⁷ -10x10 ⁻⁷ M
Equation de droite	Ip = 502,142[Cd ²⁺] - 0,190x10 ⁻⁶	Ip = 357,142[Cd ²⁺] - 2,571x10 ⁻⁶	Ip = 385,714[Cd ²⁺] - 1,523x10 ⁻⁶	Ip = 294,571[Cd ²⁺] - 1,619 x10 ⁻⁶	Ip = 298,729[Cd ²⁺] - 5,028x10 ⁻⁶
R ²	0,998	0,998	0,999	0,998	0,996
Pente de la droite (P)	502,142	357,142	385,714	294,571	298,729
LnP	6,218	5,878	5,955	5,685	6,699
Limite de détection du Cd ²⁺	≈ 3,5x10 ⁻¹⁰ M	≈ 4,6x10 ⁻¹⁰ M	≈ 5,3x10 ⁻¹⁰ M	≈ 1,2x10 ⁻⁹ M	≈ 1,4x10 ⁻⁹ M

La chute progressive des pentes obtenues des différentes droites de calibration de Cd(II) traduit une diminution progressive de la quantité d'ions Cd²⁺ adsorbée à la surface du

film d'organoargile avec l'augmentation de la concentration fixée de Pb(II) dans le milieu d'accumulation. En effet, plus la concentration de Pb^{2+} augmente dans le milieu d'accumulation, plus le nombre de sites d'adsorption qu'ils occupent augmente, ne laissant alors que peu de sites d'adsorption libre et disponibles sur lesquels viennent se fixer les ions Cd^{2+} . (iii) Pour chaque concentration de Pb(II) fixée et pour chaque temps d'accumulation (5 et 10 min), la limite de détection du cadmium a été calculée et le tout est consigné dans les tableaux 11 et 12. Par exemple, pour un temps d'accumulation égale à 5 min, la concentration de Pb(II) étant égale à 0 mol/L, la limite de détection du capteur vis-à-vis de Cd(II), calculée sur la base du rapport signal sur bruit de fond de 3, est 8×10^{-10} M. Cette limite de détection augmente lorsqu'on commence à introduire les ions Pb^{2+} dans le milieu d'accumulation jusqu'à atteindre une valeur égale à 31×10^{-10} M. Suivant le même principe, la limite de détection pour 10 min d'accumulation, lorsque la concentration de Pb^{2+} est égale à 0 mol/L, a été calculée et vaut $3,5 \times 10^{-10}$ M. Ces différentes limites de détection de Cd(II) sont pour certaines du même ordre de grandeur et pour d'autres meilleures que celles obtenues dans les conditions similaires sur d'autres électrodes modifiées, soit par dépôt de film d'autres aluminosilicates à la surface du CV [9, 57, 69, 270], soit par incorporation de ces aluminosilicates dans une électrode à pâte de carbone [79, 274, 275]. Par comparaison, ces limites de détection de Cd(II) sont également comparables et dans certains cas meilleures que d'autres obtenus sur les électrodes classiques modifiées par des matériaux composites non argileux ou autres substances [57, 58, 60-62, 266, 276-280].

La figure 52 présente en (a) la courbe de l'évolution de la pente des différentes droites de calibration de Cd(II) en fonction de la concentration de Pb(II) fixée et en (b) la droite donnant l'évolution du courant de pic de Pb(II) en fonction des différentes concentrations fixées (voir les deux premières lignes du tableau 11 et 12). Tous les signaux donnant les courants de pic étant enregistrés dans les conditions optimales, après 5 min d'accumulation (A) et 10 min d'accumulation (B) à circuit ouvert en milieu aqueux. Une exploitation de la figure 52 résume parfaitement à elle seule, la démarche de l'application de la nouvelle approche de détection simultanée mise sur pied pour une détermination beaucoup plus fiable et efficace de la concentration des ions Cd^{2+} dans un milieu contenant aussi les ions Pb^{2+} . En effet, à l'opposée de la première méthode décrite au paragraphe III.3.3.3 où les concentrations des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} dans le milieu analysé sont directement déterminées par simple projection des intensités de courants de pic correspondantes sur les droites de calibration de détection simultanée (figure 48), cette nouvelle approche dont les droites de calibration sont

celles de la figure 51 et 52, est telle que la détermination de la concentration de Cd^{2+} en présence des ions Pb^{2+} n'est pas directe.

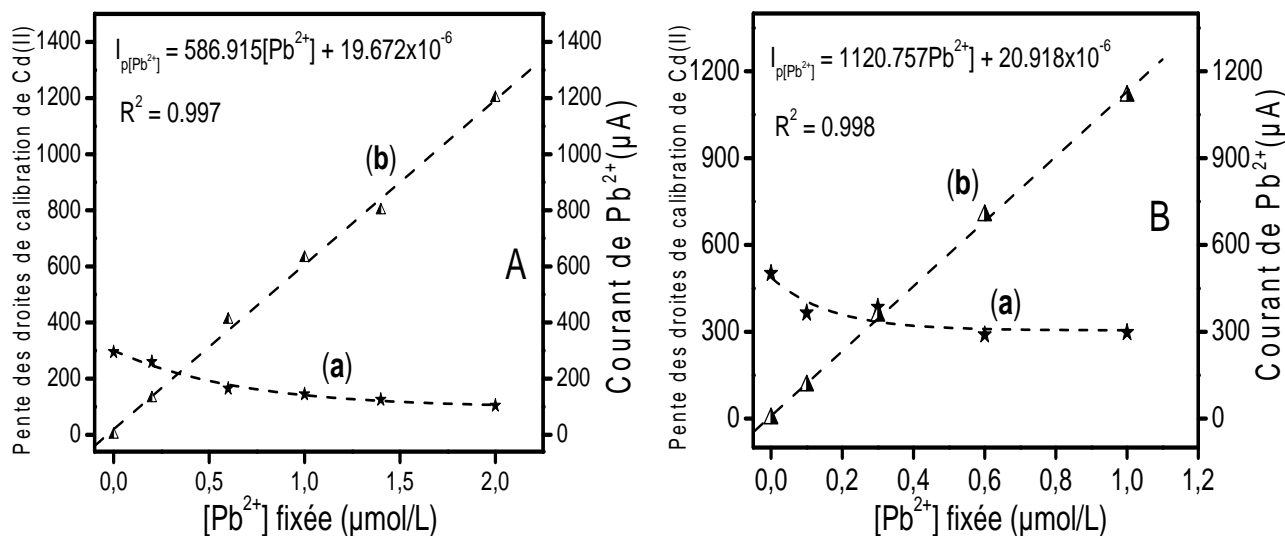


Figure 52 : (a) Courbe donnant les pentes des droites de calibration de Cd(II) en fonction de la concentration Pb (II) fixée. (b) Courant de pic en fonction de la concentration fixée de Pb(II) (A) 5 min d'accumulation et (B) 10 min d'accumulation à circuit ouvert en milieu aqueux.

Dans la pratique, à partir du signal correspondant à la détection simultanée sur le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T), l'expérimentateur procède comme suit en deux étapes pour déterminer les concentrations correspondantes de ces deux espèces. (i) La concentration de Pb(II) est obtenue par simple projection sur sa droite de calibration [figure 52 A (b) ou 52 B (b)] ; (ii) à l'opposé, l'intensité du courant de pic de Cd(II) étant affectée par la concentration de Pb(II), ne permet pas de déterminer directement sa concentration. La particularité de la méthode mise en œuvre demande donc qu'au moment où la concentration de Pb(II) est déduite par simple projection sur sa droite de calibration, l'expérimentateur déduit également en même temps sur la même figure (figure 52 A(a) ou 52 B(a)), **la pente de la meilleure droite** devant servir à déterminer la concentration de Cd(II) la plus juste correspondant au courant enregistré. Une fois **la pente de la meilleure droite** de calibration déduite, l'expérimentateur se réfère alors sur **cette droite de calibration** à la figure 51 pour déterminer maintenant par simple projection la concentration de Cd(II) dans le milieu d'accumulation.

III.4 Application de l'organoargile de type Sa(CTA_x) à la mise en œuvre d'un capteur électrochimique du PNP

La détection électrochimique des traces de Cd(II) et de Pb(II) faites précédemment avait pour hypothèse scientifique l'affinité des ions de ces métaux avec les groupements complexants (amine et/ou thiols) présents dans la structure des molécules de thiourée incorporées dans les argiles modifiées de type Sa(CTA_x,T). Dans cette partie qui porte sur l'application de l'organoargile Sa(CTA_x) à la mise en œuvre d'un capteur électrochimique du PNP, c'est davantage les propriétés hydrophobes et la charge positive globale de bordures de feuillet des argiles modifiées de type Sa(CTA_x) qui fait l'objet de notre attention. En effet, il est bien démontré dans la littérature que les argiles modifiées obtenues par intercalation par échange ionique des surfactants cationiques tels que les ions cetyltriméthylammonium Sa(CTA_x), possèdent d'excellentes propriétés hydrophobes, ce qui justifie leur bonne capacité d'adsorption notamment en mode batch des polluants organiques à l'instar des composés aromatiques nitrés et phénoliques [18, 85-89, 90-92, 94,]. Fort de cela, comme Tcheumi et coll. en 2009 [74], qui ont détecté les traces d'un pesticide, le Méthylparathion à partir d'une électrode de CV modifiée par un film d'organoargile obtenu par intercalation d'un surfactant géminé, nous nous proposons, dans cette partie du travail, de détecter le PNP dans un milieu aqueux dilué à partir d'une électrode à film obtenue par dépôt d'une petite quantité de suspension d'organoargile de type Sa(CTA_x) à la surface d'une électrode de carbone vitreux (CV/Sa(CTA_x)). Avant d'envisager l'électroanalyse du PNP proprement dite, à partir d'une méthode électrochimique assez sensible comme la voltammétrie à ondes carrées, une étude préliminaire par voltammétrie cyclique a été faite, le but étant de connaître le comportement électrochimique du PNP dans le milieu d'analyse, en ce qui concerne particulièrement la réversibilité, la rapidité de son ou ses système (s) redox et surtout les valeurs des potentiels correspondant aux courants de pic des réactions électrochimiques qui ont lieu.

III.4.1 Etude du comportement électrochimique du PNP à la surface d'une électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'organoargile de type Sa(CTA_x)

La figure 53 présente les voltammogrammes multicycliques du PNP (5×10^{-4} mol/L) enregistrés entre $-1,2$ et $0,5$ V en milieu tampon phosphate (TP) pH 7 sur électrode de carbone vitreux (CV) non modifiée (Figure 53 a) et modifiée par un film d'organoargile Sa(CTA_{1,0}) (Figure 53 b), la vitesse de balayage étant de 50 mV/s.

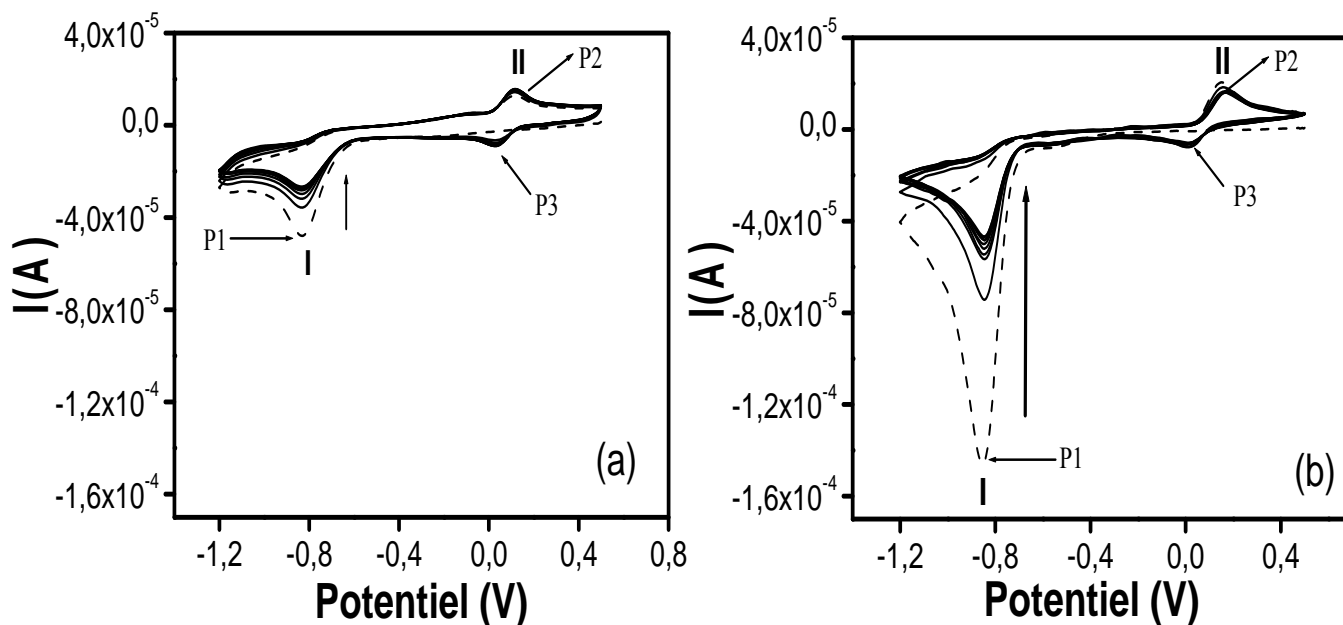


Figure 53 : Voltammogrammes multicycliques du PNP $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ enregistrés en milieu tampon phosphate (TP) ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH non ajusté (pH 6,7) sur électrode de CV (a) nue et (b) modifiée par un film d'organo-smectite Sa(CTA_{1,0}), $V_b = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Dans chacun des cas, la réponse électrochimique montre deux systèmes redox: un système irréversible qui correspond à une réduction du PNP (système I) centré à $E_{pc} = -0,83 \text{ V}$ et un système réversible (système II) ($E_{pa1} = 0,16 \text{ V}$ et $E_{pc1} = 0,00 \text{ V}$), qui pourrait correspondre soit à l'oxydation du PNP soit à l'oxydation du produit (hydroxylamine) issu de la réduction du PNP à $-0,83 \text{ V}$. Ce système d'oxydation n'apparaît qu'à partir du second cycle. Une analyse approfondie du comportement de ce système montre qu'on observe en plus du courant de pic de réduction (P1) un nouveau courant de pic cathodique de réduction (P3) qui correspond probablement à la réaction réversible du courant de pic anodique (P2) centré à $0,3 \text{ V}$. Lorsque le balayage de potentiel est circonscrit entre $-0,1$ et $-0,4 \text{ V}$, on constate que l'intensité des courants de pic du système redox réversible diminue progressivement jusqu'à disparaître. Ce résultat indique clairement que la réaction correspondant au courant de pic P1 est responsable de la formation des courants de pic P2 et P3. Autrement dit, l'espèce responsable de la réaction réversible du système II est générée lors du système I.

En nous appuyant sur les travaux antérieurs faits par El Mhammedi et coll. [13] sur la détection du PNP sur électrode à pâte de carbone modifiée avec l'apatite et ceux de Tcheumi et coll. [74] sur la détection du Méthylparathion sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'organoargile obtenu par intercalation de surfactant géminé, nous pouvons déduire que le système I est attribuable à la réduction du groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en groupe

hydroxylamine (-NOH) (Eq. 25) tandis que le système II correspond à la réaction électrochimique réversible telle que l'indique l'équation ci-dessous (Eq. 26) [13, 45, 150, 223, 281].



Par ailleurs, avec la multiplication des balayages, on observe que l'intensité du courant de pic cathodique (P1) chute progressivement, ce qui pourrait s'expliquer par la présence quantitative de l'espèce générée par la réaction de réduction irréversible du système I (HOΦNHOH) qui par effet d'encombrement réduirait la diffusion des autres molécules de PNP (HOΦNO₂) présent en solution jusqu'à la surface active de l'électrode. La constante de l'intensité du courant de pic du système réversible (P2:P3) pourrait s'expliquer pas l'absence d'accumulation de l'espèce HOΦNHOH à la surface de l'électrode modifiée. De l'analyse comparative du voltammogramme obtenu au premier balayage sur CV/Sa(CTA_{1.0}) avec celui obtenu sur CV nu, il ressort que l'intensité du courant de pic cathodique du système I enregistré sur CV/Sa(CTA_{1.0}) (- 120,72 μA) est environ 4 fois plus intense que l'intensité du courant du même système enregistré sur CV nu (- 30,14 μA). Ce qui indique une accumulation des molécules de PNP dans le film d'organoargile Sa(CTA_{1.0}).

La figure 54 présente en (a) les premiers voltammogrammes cycliques du PNP pour les vitesses de balayage (V) égales à 10, 25, 50, 75 et 100 mV/s enregistrés en milieu tampon phosphate (0,1 mol L⁻¹), pH non ajusté égal 6,7 et en (b) la courbe donnant l'évolution des courants de pic cathodique (I_{p_c}) du système I et anodique (I_{p_a}) du système II en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

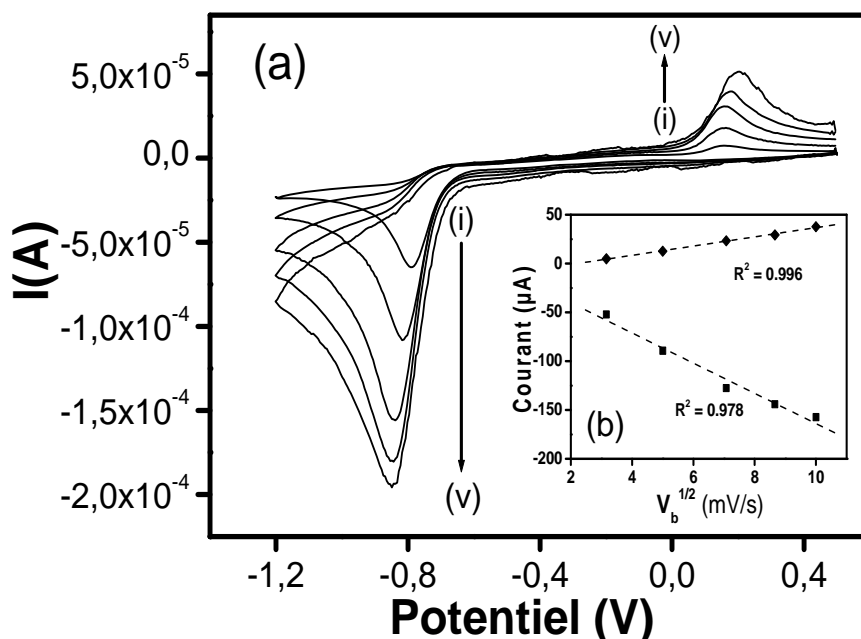


Figure 54 : (a) Premier voltammogramme cyclique du PNP ($4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) enregistré sur CV/Sa(CTA_{1.0}) à la vitesse de balayage (i) à (v): 10; 25; 50; 75 et 100 mVs^{-1} (b) variation de $I_{p,c}$ du PNP du système irréversible et de $I_{p,a}$ du système réversible en fonction de $V_b^{1/2}$.

A l'analyse de cette figure, on constate que l'intensité des courants de pic des deux systèmes redox croît avec la vitesse de balayage. L'examen des courbes présentées sur la figure 54 (b) montre que la croissance du courant de pic, aussi bien de la réduction du système irréversible (système I) que de l'oxydation du système réversible (système II), est linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage entre 10 et 100 mV/s , ce qui démontre que le transfert de la matière (PNP) de la solution vers la surface de l'électrode est contrôlé par la diffusion [10, 16, 74, 281, 282]. Après avoir montré plus haut la capacité du film d'organoargile Sa(CTA_{1.0}) déposée à la surface de CV à piéger quantitativement les molécules de PNP, nous avons donc jugé intéressant de l'utiliser dans la suite pour la mise en œuvre d'un capteur électrochimique sensible du PNP.

III.4.2 Détection électrochimique du PNP sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'organoargile de type Sa(CTA_x)

Le signal de voltammétrie cyclique du PNP présenté sur la figure 53, montre que le courant cathodique correspondant au système irréversible centré autour de $-0,83 \text{ V}$ est beaucoup plus intense que le courant de pic du système réversible qui apparaît autour de $0,16 \text{ V}$; Par ailleurs, l'espèce issue de la réduction irréversible (Système I) ne s'accumule pas sur le film d'organoargile Sa(CTA_{1.0}) déposé à la surface de CV. Ainsi, en tenant compte de ce résultat, et en vue de la détection des concentrations très faible du PNP, nous avons choisi

de faire appel à la voltammétrie à ondes carrées et de suivre l'électroanalyse du PNP à partir de l'évolution du système I. A cet effet, le potentiel et le temps d'électrolyse ont été fixés à 0 V pour le premier et à 0 s pour le second parce que n'ayant pas d'un impact sur la réponse électrochimique.

La figure 55 présente les voltammogrammes à ondes carrées d'une solution de PNP ($50 \mu\text{M}$) enregistrés dans un domaine de potentiel allant de - 0,2 à - 1,3 V en milieu tampon phosphate pH 6 sur une électrode de carbone vitreux non modifiée (figure 55 a), puis modifiée par un film d'argile Sa(Na) (figure 55 b) et d'organoargile Sa(CTA_{1,0}) (figure 55 c).

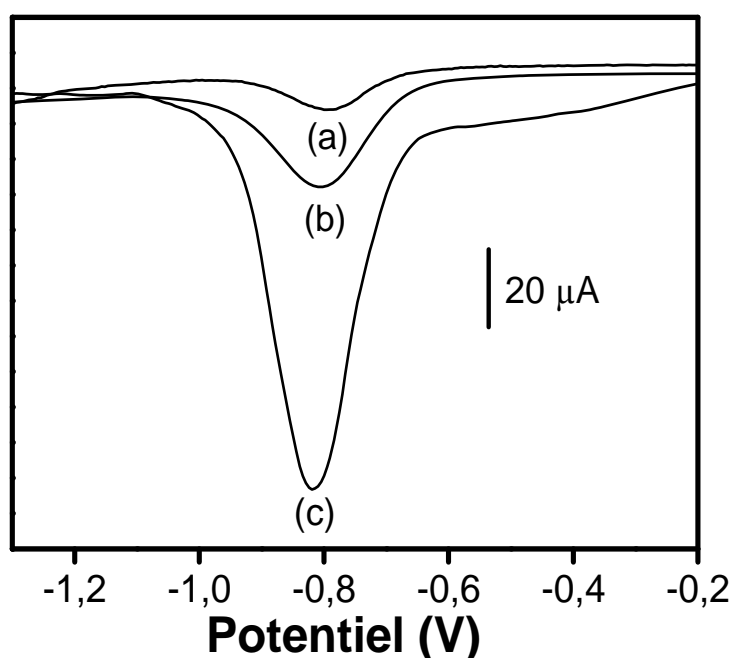


Figure 55 : VOC du PNP ($5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) enregistrés en milieu TP à pH 6 sur électrode de (a) CV nue ; (b) CV/Sa(Na) ; (c) CV/Sa(CTA_{1,0}) après 5 min d'accumulation. 4g/L étant la quantité d'organo-smectite dans la suspension.

A l'analyse de cette figure, il apparait que la réponse électrochimique obtenue pour chacune de ces électrodes montre un courant de pic de réduction directe du PNP bien défini et centré autour de - 0,80 V. Toutefois, l'on constate que le capteur CV/Sa(CTA_{1,0}) est nettement plus sensible à la détection du PNP, avec un courant de pic ($110,56 \mu\text{A}$) environ 10,3 fois plus intense que celui obtenu sur CV non modifié ($10,67 \mu\text{A}$) et 3,7 fois plus intense que celui enregistré sur CV/Sa(Na) ($29,36 \mu\text{A}$) ; ceci indique une accumulation de l'analyte à la surface du film de l'argile naturelle et davantage sur le film de l'argile modifiée par intercalation du surfactant. En rappel, il est important de noter qu'à pH 6, celui du milieu d'analyse, le PNP ($\text{pK}_a = 7,08$) se trouve à la fois sous sa forme neutre ($\text{O}_2\text{N}-\Phi-\text{OH}$) et sous

sa forme ionique ($\text{O}_2\text{N}-\Phi-\text{O}^-$) mais avec une prédominance de la forme neutre. Dans ces conditions, l'on pourrait dire que l'accumulation du PNP sur le film d'argile naturelle est due à sa forme neutre via la formation de liaisons hydrogène entre ses groupements hydroxyles et ceux présents à la surface et dans les couches internes de la structure de l'argile naturelle [13, 15, 16]. Dans le cas du film d'organoargile, l'accumulation du PNP serait probablement attribuable à ses deux formes. L'adsorption de la forme neutre pourrait s'expliquer par les interactions non polaires de type Van Der Waals avec la surface externe hydrophobe de l'organoargile. L'adsorption de la forme anionique (béta) du PNP sur le film d'organoargile Sa(CTA_{1.0}) serait liée sans doute à une attraction électrostatique avec les bordures de surface de l'organoargile Sa(CTA_{1.0}) chargée positivement du fait de l'intercalation de quantité importante de longues chaînes de cations organiques CTA⁺ [74, 87, 88, 90-94, 283]. Ce qui est en accord avec l'accumulation des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sur l'électrode à film d'organoargile CV/Sa(CTA_{1.0}) observée au cours de la caractérisation électrochimique faite au paragraphe III.2.8.1 [74, 149].

III.4.3 Optimisation des paramètres de détection du PNP

Plusieurs paramètres sont susceptibles d'influencer la sensibilité de l'électrode modifiée par le film d'organoargile Sa(CTA_x) pour la détection du PNP. Ils comprennent entre autres les paramètres liés à la synthèse de l'organoargile, les paramètres liés à la préparation de l'électrode à film et en fin les paramètres liés à la détection proprement dite.

III.4.3.1 Influence du taux de surfactant intercalé dans l'organoargile de type Sa(CTA_x)

La figure 56 présente l'évolution du courant de pic de VOC d'une solution de PNP 50 μM enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'organoargile, le taux x de surfactant intercalé variant entre 0 et 2 CEC (le cas de 0 CEC correspond à l'argile naturelle Sa(Na)).

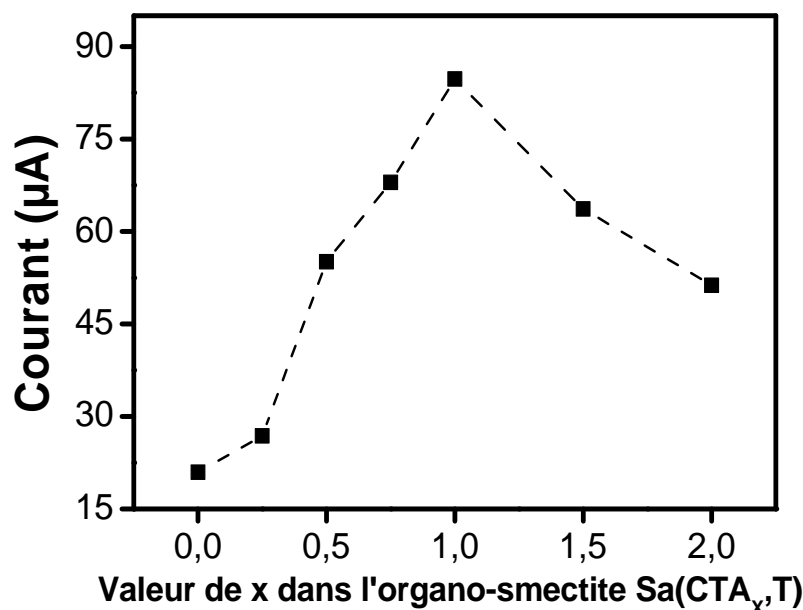


Figure 56 : Variation du courant de pic du PNP (50 µM) enregistré en milieu TP non ajusté (pH = 6,7) après 5 min d'accumulation sur CV modifié par un film d'organoargile avec le taux de CTA⁺ intercalé égale à 0 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 et 1,0. Autres conditions comme à la figure 55.

L'examen de cette figure montre que le courant de pic croît progressivement avec le taux x de surfactant intercalé, le maximum étant atteint pour x égal à 1 CEC. Ce résultat suggère une adsorption importante et progressive des deux formes de PNP à la surface du film de l'argile modifiée Sa(CTA_{1,0}) lorsque la quantité de surfactant intercalé croît. Ce qui pourrait s'expliquer non seulement, par le caractère hydrophobe de l'organoargile qui augmente avec la quantité de surfactants intercalés, mais aussi par une augmentation de la charge positive globale des bordures des feuillets de l'organoargile [74, 87, 90-92, 94, 149]. Lorsque la valeur de x devient supérieure à 1 CEC, on assiste alors à une accumulation anarchique des surfactants ions alkylammonium, qui se fait non seulement dans l'espace interfoliaire par échange cationique, mais aussi dans pores et micropores de l'argile de base. Ce qui contribue alors à diminuer davantage la porosité de l'organoargile résultant, et par conséquent, l'accès des molécules de PNP jusqu'aux groupements hydroxyles de structure avec lesquelles elles développent les interactions d'attractions de type hydrogène. C'est ce qui explique certainement la diminution de l'intensité du courant de pic du PNP observée lorsque le taux de surfactants intercalé dépasse 1 CEC.

III.4.3.2 Influence de la quantité d'organoargile dans la suspension aqueuse

Dans la pratique, avant de réagir à la surface de l'électrode à film d'argile ou d'organoargile, l'analyte doit, dans un premier temps, être adsorbé sur le film puis diffusée en

son sein jusqu'à atteindre la surface réactive de l'électrode. Etant donné que l'épaisseur du film dépend de la quantité de particule d'organoargile déposée, nous avons jugé utile d'étudier l'influence sur le voltammogramme à ondes carrées du PNP de la teneur en organoargile de la suspension aqueuse ayant servi à préparer l'électrode de travail CV/Sa(CTA_{1,0}). La figure 57 rend compte du résultat obtenu.

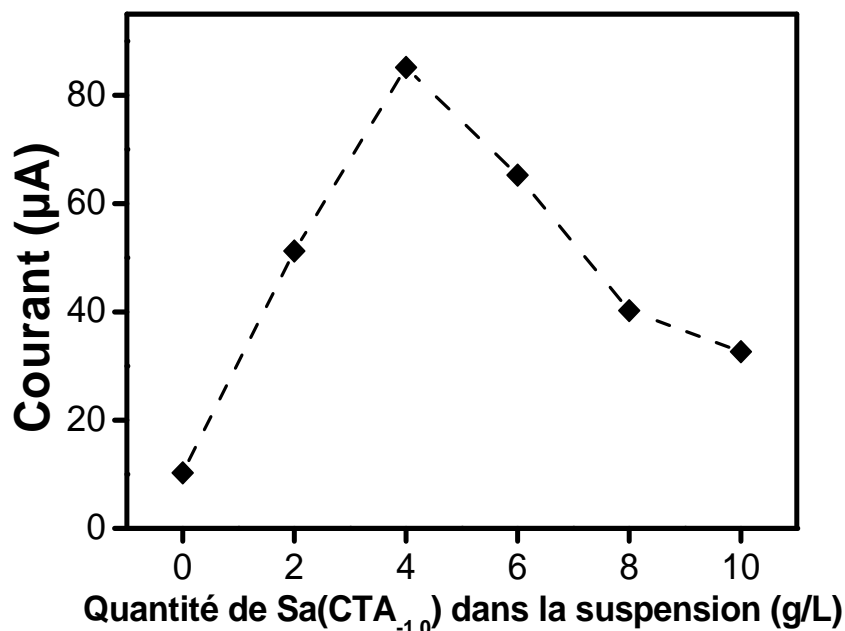


Figure 57 : Variation du courant de pic du PNP (50 µM) enregistré en milieu TP non ajusté (pH = 6,7) après 5 min d'accumulation sur électrode de CV/Sa(CTA_x) obtenue à partir d'une suspension de concentrations 0 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 et 10 g/L. Autres conditions comme à la figure 55.

De l'examen de cette figure, on constate que le courant de pic de VOC du PNP croît avec la concentration de la suspension d'organoargile et atteint un maximum à 4 g/L de Sa(CTA_{1,0}). La chute du courant de pic observée par la suite peut s'expliquer par le fait qu'une augmentation de l'épaisseur du film au-delà d'un certain seuil rend difficile le transfert de matière jusqu'à la surface réactive de l'électrode [74, 283, 285].

III.4.3.3 Influence du pH du milieu d'analyse

L'influence du pH du milieu de détection tampon phosphate (0,1 mol L⁻¹) sur le courant de pic de réduction directe du PNP (1×10⁻⁴ mol L⁻¹) a été étudiée dans le domaine de pH allant de 1 à 10. La figure 58 présente l'effet du pH sur la réponse électrochimique du PNP enregistrée sur CV/Sa(CTA_{1,0}) après une minute d'accumulation. L'analyse de la figure 58 (A) montre que l'intensité des voltammogrammes de détection du PNP varie avec le pH du milieu d'analyse.

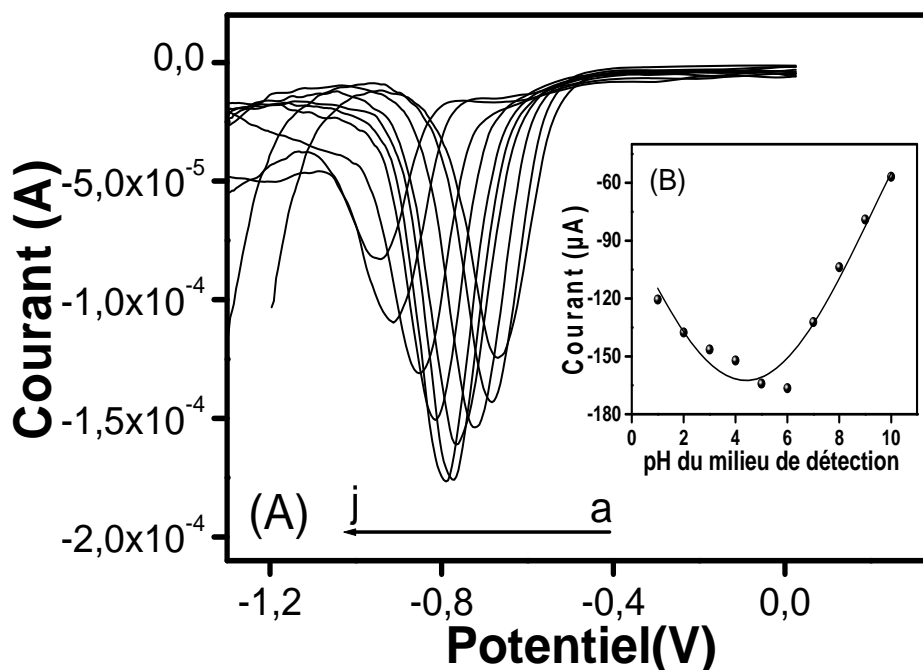


Figure 58 : (A) VOC du PNP (100 μM) enregistré sur CV/Sa(CTA_{1,0}) en milieu TP ajusté au pH 1 (a); 2 (b); 3 (c); 4 (d); 5 (e); 6 (f); 7 (g); 8 (h); 9 (i); 10 (j). (B) Variation du courant de pic du PNP (100 μM) avec le pH du milieu d'analyse. Autres conditions comme à la figure 55.

La figure 58 (B) précise cette dépendance et permet de constater que le courant de pic de réduction directe du PNP croît progressivement avec le pH et atteint sa valeur maximale à pH 6 puis commence à chuter jusqu'à pH 10. Les intensités de courant de pic faible observées pour les pH acide (pH 1 – 4) pourraient s'expliquer par la présence dans le milieu d'une quantité très importante d'ions H⁺ qui interfèrent avec le PNP et réduisent son accès aux sites d'adsorption présents sur le film d'organoargile. Par ailleurs, la dégradation du film d'organoargile par hydrolyse acide des couches d'octaèdres aluminiques pourrait également justifier les courants de pic d'intensités faibles enregistrés en milieu acide. A partir de pH 5, le milieu n'étant plus très acide, le PNP commence à perdre le proton de son groupement hydroxyle pour passer de façon quantitative sous sa forme anionique paranitrophénolate (O₂N-Φ-O⁻). Ainsi, les courants de pic élevés obtenus pour les pH 5 et 6 peuvent probablement s'expliquer d'une part par une accumulation importante du PNP (O₂N-Φ-O⁻) par échange ionique sur les sites chargés positivement induits en surface de l'organoargile et d'autre part à une adsorption de la forme neutre via les interactions hydrophobes et les liaisons hydrogène avec la surface du film d'organoargile. L'équation 25 qui traduit la réduction directe du PNP montre que cette réaction s'accompagne d'une consommation des H⁺. Ainsi, la chute du courant de pic notée à partir du pH 7 peut certainement s'expliquer par une diminution importante de la quantité des ions H₃O⁺ dans le milieu. Au delà de pH 7, la diminution du courant de pic devient plus importante et pourrait s'expliquer non seulement

par une diminution significative des ions H_3O^+ dans le milieu d'analyse, mais aussi par une probable dégradation du film d'organoargile $\text{Sa}(\text{CTA}_{1.0})$ par hydrolyse des liaisons acides Si-O-Si qui constituent la structure de l'argile de base. Par comparaison, on constate bien que la chute du courant de pic du PNP est plus prononcée en milieu basique qu'en milieu acide, ce qui montre davantage l'importance des protons H^+ dans le processus électrochimique de réduction directe du PNP. La figure 59 présente la variation du potentiel de pic du courant de réduction du PNP en fonction du pH. De l'analyse de cette figure, il ressort que le potentiel de pic E_p décroît de façon linéaire ($R^2 = 0,986$) avec l'augmentation du pH du milieu d'analyse, dans le domaine choisi (1 à 10) comme l'indique l'équation suivante $E_p = -0,030 \text{ pH} - 0,629$.

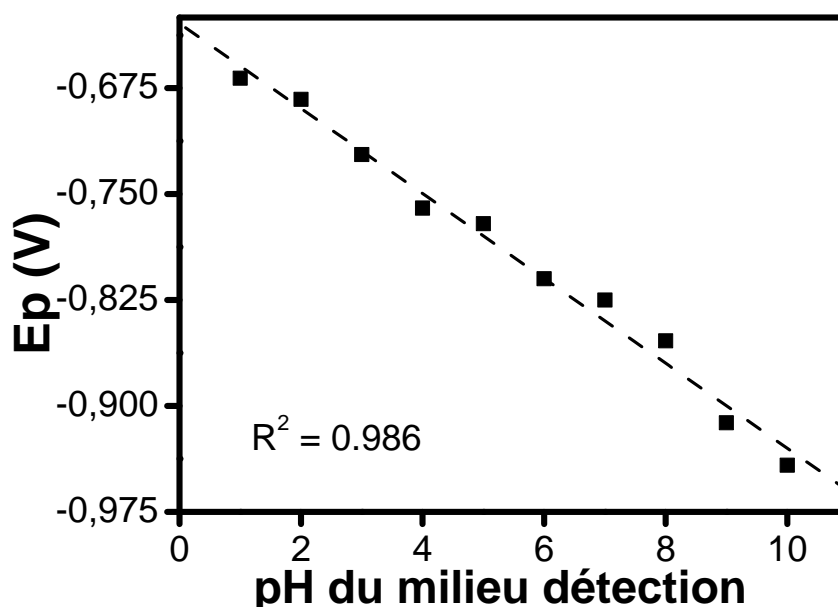


Figure 59 : Variation du potentiel de pic du VOC du PNP en fonction du pH du milieu d'analyse.

La relation linéaire entre le courant de pic du PNP et le pH du milieu d'analyse ainsi constaté, implique que le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction de réduction directe du PNP est égale au nombre de protons consommés (Eq. 25) [10, 74, 282]. En tenant compte de ces résultats et dans le souci d'une détection optimale du PNP, le pH du milieu d'analyse a été fixé à 6 dans la suite des manipulations.

III.4.3.4 Influence du temps d'accumulation

La figure 60 présente en (a) l'effet du temps d'accumulation sur le voltammogramme à ondes carrées du PNP dans un domaine allant de 0 à 300 s. L'examen de la figure 60 (b)

laisse apparaître que le courant de pic de réduction directe du PNP croît avec le temps d'accumulation jusqu'à 180 s.

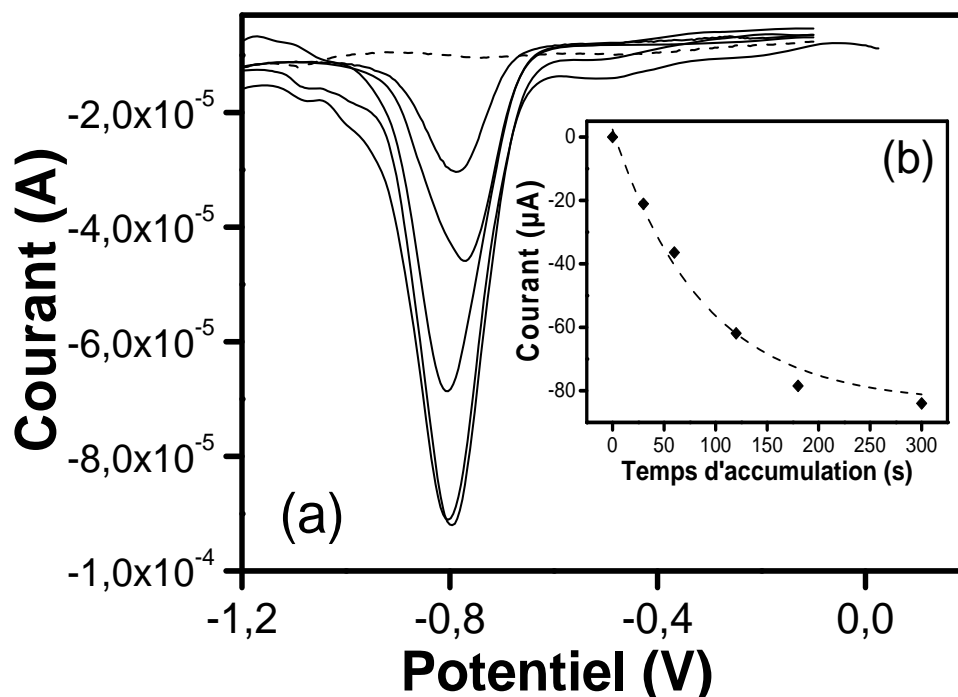


Figure 60 : (a) Effet du temps d'accumulation sur la réponse électrochimique du PNP ($5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) enregistré en milieu TP non ajusté (pH 6,7) sur CV/Sa(CTA_{1,0}). Autres conditions à la figure 55. (b) Evolution de l'intensité du courant de pic en fonction du temps d'accumulation

A partir de 180 s, l'on constate que la courbe de l'évolution du courant de pic commence à se stabiliser avec le temps d'accumulation, ce qui indique une saturation du film d'organoargile Sa(CTA_{1,0}) liée certainement à une occupation complète des sites de fixation par le PNP [19, 13, 15, 73, 286].

III.4.3.5 Influence de la concentration du PNP dans le milieu d'analyse et droite de calibration

Dans les conditions optimales d'expérimentations, l'influence de la concentration de PNP sur le voltammogramme à ondes carrées a été étudiée dans un domaine de concentration allant de 0,2 μM à 6 μM . Les signaux obtenus sont présentés sur la figure 61 (a), d'où il apparaît que l'intensité du courant de pic des voltammogrammes, croît avec la concentration du PNP dans le milieu de détection.

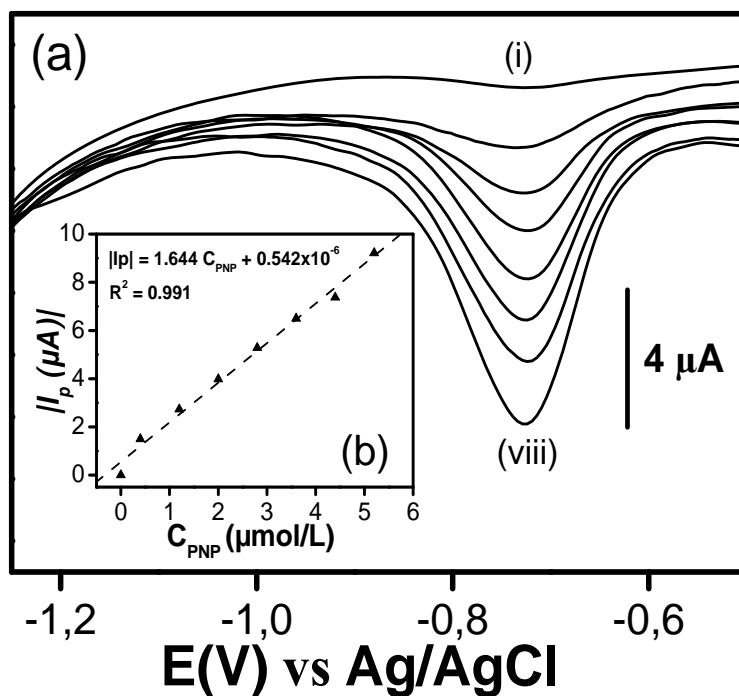


Figure 61 : (a) Effet de la concentration sur le signal électrochimique du PNP enregistré dans les conditions optimales sur CV/Sa(CTA_{1.0}). De (i) à (viii), les concentrations du PNP sont respectivement 0,2; 0,4; 1,2; 2,0; 2,8; 3,6; 4,4; et 5,2 μM. (b) Droite de calibration.

L'analyse de la courbe présentée sur la figure 61 (b) montre que l'intensité du courant de pic de réduction directe croît de façon linéaire avec la concentration du PNP dans le domaine choisi suivant une équation de droite $|I_{pc}| (\mu A) = 1,644C_{PNP} (\mu M) + 0,542$ et un coefficient de corrélation $R^2 = 0,991$. Sur la base du rapport signal sur bruit de fond de 3, la limite de détection calculée après 5 min d'accumulation est égale à $3,75 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Cette limite de détection est meilleure comparée à celles tirées des travaux similaires dans la littérature portant sur la détection électrochimique du PNP sur d'autres électrodes chimiquement modifiées [15, 16, 19, 287]. Elle est cependant comparable à certains autres résultats obtenus sur d'autres types d'électrodes chimiquement modifiées [10, 13, 18].

III.4.4 Etude de l'effet des ions interférents et application analytique du capteur CV/Sa(CTA_x) au dosage du PNP en milieu réel

L'étude des ions interférents permet d'évaluer l'effet de la présence de certaines espèces ioniques susceptibles de se trouver dans un environnement réel sur la réponse électrochimique. Ainsi il est possible d'envisager aisément ou non l'application de l'électrode modifiée mise en œuvre à la détection électrochimique du PNP en milieu réel. Le principe de cette étude consiste dans un premier temps à enregistrer le signal du PNP à une concentration donnée puis dans un second temps à ajouter progressivement à des concentrations variables

l'espèce interférente dans le milieu d'analyse et évaluer son impact sur l'intensité du courant. Les espèces interférentes choisies pour ce travail sont toutes de nature inorganique. On peut les regrouper en deux principaux groupes. Les espèces inorganiques anioniques et les espèces inorganiques cationiques. De l'analyse des résultats obtenus et présentés dans le tableau 13, il ressort qu'à des concentrations de Na^+ et Cl^- 1000 fois plus élevées que celle du PNP, il y'a pas de perturbation sur la réponse électrochimique. De même, pour des concentrations de K^+ , Ca^{2+} et NO_3^- 500 fois plus grandes que celle du PNP, l'intensité du courant varie très peu. Par contre, il a été constaté qu'à une concentration de Cu^{2+} , Zn^{2+} ou Fe^{2+} 100 fois plus élevée que celle du PNP, la réponse électrochimique connaît une réelle perturbation qui entraîne une diminution considérable de l'intensité du courant de pic.

Table 13: Taux de variation du courant de pic cathodique du PNP $50 \times 10^{-6} \text{ M}$, enregistré sur CV/Sa(CTAx) en absence d'ions interférents (100%) et en présence d'ions interférents introduits à une concentration fonction de celle du PNP.

Ions interference	Quantité ajoutée par rapport à la concentration du PNP	Taux de recouvrement de l'intensité du courant de PNP (%)
Cl^-	100	98,93
	500	97,00
	1000	94,77
NO_3^-	100	99,62
	500	95,61
	1000	86,87
SO_4^{2-}	100	94,47
	500	84,54
	1000	80,43
Na^+	100	98,93
	500	97,00
	1000	94,77
K^+	100	96,15
	500	92,51
	1000	85,30
Ca^{2+}	100	96,36
	500	94,54
	1000	90,90
Al^{3+}	100	96,81
	500	91,46
Fe^{2+}	10	104,44
	50	83,20
	100	70,91
Zn^{2+}	10	97,78
	50	85,59
	100	75,21

Cu ²⁺	10	96,72
	50	87,72
	100	75,51
Cd ²⁺	10	98,01
	50	84,53
Pb ²⁺	10	94,64
	50	83,93

L'étude de l'interférence des ions de métaux Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ et Zn²⁺ indique une faible variation de l'intensité du courant de pic du signal obtenu jusqu'à une concentration 10 fois plus élevée que celle du PNP. Cependant, lorsque la concentration de chacun de ces ions dépasse 50 fois celle du PNP, on observe une interférence considérable qui entraîne une diminution de l'intensité du courant. Par conséquent, pour une application optimale du capteur en milieu réel, il serait utile d'éliminer au préalable les ions de métaux Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ et Zn²⁺ avant de procéder à la détection électrochimique du PNP. L'application du capteur électrochimique mis en œuvre pour le dosage quantitatif du PNP dans une eau de source de la ville de Yaoundé (Cameroun) prélevé au quartier « Messassi » a été faite. Après élimination des particules solides, un signal électrochimique est d'abord enregistré dans les conditions optimales dans le même domaine de potentiel que précédemment. De l'analyse de ce signal, il ressort qu'il ne présente aucun courant de pic autour de - 0,83 V, ce qui indique l'absence de PNP dans le milieu d'analyse ou alors qu'il serait présent à une concentration inférieure au seuil de détection du capteur. Lorsque l'eau de source prélevée est chargée à 4 µM de PNP, le signal enregistré avec le capteur CV/Sa(CTA_x) et toujours dans les conditions optimales, montre un courant de pic différent de zéro. Cinq signaux correspondant à cette concentration (4 µM) de PNP ont ainsi été enregistrés sur une durée de cinq heures. L'étude statistique de ces signaux montre une erreur relative de 2,17%, ce qui indique une reproductibilité de 97,83% de la réponse électrochimique. A partir de la moyenne des intensités de courant de pic des cinq signaux, et sur la base de la méthode d'ajout dosée, la concentration de PNP déterminée est de 3,87 µM, soit un taux de recouvrement de 96,40%. Ce résultat indique que la méthode voltammétrique proposée peut bien s'appliquer à la détection du PNP en milieu réel. On peut en déduire que, même si des interférences de nature à diminuer l'intensité de la réponse électrochimique du PNP en milieu réel existent, celles-ci sont négligeables.

III.5 Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous nous proposons de présenter les résultats de la caractérisation physicochimique de l'argile naturelle et modifiée et les résultats de leurs utilisations à la mise

en œuvre d'un capteur électrochimique stable et sensible pour (i) la détection individuelle et simultanée des traces de Cd(II) et de Pb(II) (ii) la détection des traces du PNP, en vue d'une application à l'électroanalyse de ces espèces dans un milieu réel.

De l'analyse des résultats de la caractérisation des organoargiles par les techniques physico-chimiques telles que DRX, BET, XPS, EDX, par spectroscopie IR et autres analyses élémentaires, il ressort que la synthèse a été effectuée avec succès. La caractérisation par voltammétrie cyclique réalisée par étude du comportement électrochimique des ions hexacyanoferrate (III) et Hexamine ruthénium III sur les films des argiles modifiées de type Sa(CTA_x,T) déposés à la surface de CV, a permis de montrer que les groupements amine de la thiourée intercalées fixent les protons en milieu fortement acide. L'intensité du courant de pic du VOC de Pb(II) enregistré en détection individuelle sur CV/Sa(CTA_{0,25},T) est environ 8 fois plus grande que l'intensité du courant de pic enregistré sur CV/Sa(Na), ce qui indique l'importance de la modification apportée à l'argile naturelle. Le tracé de l'intensité du courant de pic de Pb(II) en fonction de la concentration dans un domaine allant de 1×10^{-9} à 100×10^{-9} M nous a donné une courbe linéaire avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,998$, proche de l'unité. Ceci a permis de déterminer sur la base du rapport signal sur bruit de fond de 3, une limite de détection de $2,9 \times 10^{-11}$ M. Le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) a servi également à la détection simultanée de Pb(II) et de Cd(II). A cause de la forte affinité du capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) pour les ions Pb²⁺, il a été constaté que l'intensité du courant de pic de Cd(II) relevé sur une réponse électrochimique de détection simultanée, varie fortement en fonction de la teneur de Pb(II) présent dans le milieu d'accumulation. Ainsi, une nouvelle approche de détermination efficace et fiable de la concentration des ions Cd²⁺ dans un milieu contenant aussi des ions Pb²⁺ à partir d'un signal de détection simultanément a été mise sur pied avec succès.

Une électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'organoargile Sa(CTA_x) a servi à détecter avec succès des traces de paranitrophénol dans un milieu artificiel contaminé. L'électrode CV/Sa(CTA_{1,0}) donne une réponse dont le courant de pic est environ 4 fois plus intense que celui enregistré sur CV nu. La droite de calibration du PNP tracée dans un domaine de concentration allant de $0,2 \mu\text{M}$ à $6 \mu\text{M}$ sur CV/Sa(CTA_{1,0}) a permis de déterminer sur la base du rapport signal sur bruit de fond de 3, une limite de détection de $3,75 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ pour 5 min d'accumulation. Après l'étude de quelques ions interférents sur le VOC du PNP, le capteur a été appliqué avec succès à la détection des traces de PNP dans une eau de source.

*Conclusion Générale et
Perspectives*

Le travail présenté dans ce manuscrit avait pour but de modifier une argile naturelle smectite par co-intercalation en une seule étape du cetyltriméthylammonium et la thiourée et puis d'appliquer l'organo-smectite obtenu à la mise en œuvre d'un capteur électrochimique stable, sensible et performant pour la détection voltammétrique individuelle et simultanée des traces de Pb(II) et de Cd(II) dans un milieu aqueux contaminé. L'organoargile obtenu par intercalation uniquement des ions CTA^+ devant être appliqué à la mise en œuvre d'un capteur électrochimique stable et sensible à la détection du PNP.

Dans la pratique, la synthèse des organo-smectites s'articule autour de trois principales étapes : une étape de préparation de la suspension argile sodique et des modifiants organiques, une étape d'intercalation des espèces organiques dans la matrice de la smectite naturelle qui se fait sur agitation et la dernière étape qui consiste à laver et récupérer le résidu solide du matériau synthétisé. A l'opposée de la quantité de thiourée qui est maintenue constante à une valeur équivalente à 7,5 CEC, celle du CTAB est variée entre 0 et 1 CEC avec un pas 0,25 CEC soit les quantités 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1 CEC. En fin de synthèse, l'organo-smectite obtenu a été symbolisé par $\text{Sa}(\text{CTA}_x, \text{T})$ ou T représente la thiourée et x la quantité de CTA^+ intercalée qui représente en terme de nombre de mole une fraction de la capacité d'échange cationique (CEC). On obtient alors en tout cinq matériaux : $\text{Sa}(\text{Na}, \text{T})$; $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25}, \text{T})$; $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,5}, \text{T})$; $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,75}, \text{T})$ et $\text{Sa}(\text{CTA}_{1,0}, \text{T})$. Modifié uniquement avec le CTAB dans le milieu de synthèse, le matériau résultant a été symbolisé par $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$. Des caractérisations physicochimiques effectuées sur les organo-smectites (IR, DRX, BET, XPS, EDX, Analyse élémentaire, analyse par Spectrophotométrie UV), il ressort que la synthèse s'est faite avec succès. Au cours de la synthèse de tous les organoargiles, les ions CTA^+ sont accumulés par intercalation par échange cationique dans l'espace interfoliaire entraînant alors une augmentation de la distance interfoliaire des organo-smectites comparée à celle de la smectite naturelle. A l'opposée les molécules de thiourée sont accumulées par intercalation par insertion dans l'espace interfoliaire et dans les pores et micropores de l'argile de base. L'intercalation progressive des molécules organiques entraînent une diminution progressive de la surface spécifique, du volume des pores et micropores de l'argile naturelle de base. La caractérisation par voltammétrie cyclique réalisée par étude du comportement électrochimique des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, en particulier sur le film de l'argile modifiée de $\text{Sa}(\text{CTA}_{0,25}, \text{T})$, a permis de montrer que les groupements amine $-\text{NH}_2$ de la thiourée intercalée, restent neutres ou se protonnent ($-\text{NH}_3^+$) en fonction du pH du milieu. Dans le but d'appliquer les smectites modifiées à la détection individuelle ou simultanée des traces de

Pb(II) et Cd(II), une nouvelle électrode stable a été élaborée par dépôt d'un film mince d'argile modifiée à la surface du carbone vitreux.

Dans un premier temps, l'électrode élaborée a servi à la détection individuelle des traces Pb(II). De l'analyse des résultats obtenus, il ressort que l'électrode à film de l'organo-smectite CV/Sa(CTA_{0,25},T) est la plus sensible à la détection des traces de Pb(II) avec un courant de pic de voltammogramme à ondes carrées stable dans le temps et environ 8 fois plus intense que le courant de pic enregistré sur l'électrode CV modifiée par le film d'argile naturelle sodique Sa(Na), ce qui indique l'importance de la modification apportée à la smectite naturelle. Le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) donne un signal de VOC de Pb(II) stable avec une reproductibilité estimée à 98%. Dans les conditions optimales de détection de Pb(II) sur le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) (pH du milieu d'accumulation 3,5 ; milieu de détection HCl (0,1 M) ; concentration de la suspension d'organo-smectite 8 g/l ; temps d'accumulation 10 min ; potentiel d'électrolyse -1 V et temps d'électrolyse 60 s), l'influence de la concentration sur les VOC a été étudiée. L'évolution de l'intensité du courant de pic du VOC de Pb(II) en fonction de la concentration dans un domaine allant de 1×10^{-9} à 100×10^{-9} M a été tracée. Une courbe linéaire avec un coefficient de corrélation proche de l'unité (0.998) a été obtenue ; ce qui a permis de déterminer sur la base du rapport signal sur bruit de fond de 3, une limite de détection de Pb(II) égale à $2,9 \times 10^{-11}$ M. L'étude de quelques ions interférents sur la réponse électrochimique du Pb²⁺ a été faite. De l'analyse des résultats obtenus, il apparaît que le courant de pic de Pb(II) ne commence à chuter de façon significative que lorsque la concentration de Cd(II) est supérieure à 10 fois celle du Plomb(II). Par contre, on note une légère augmentation du courant de pic de Pb(II) lorsque celle de Hg(II) est supérieure jusqu'à 10 fois celle de Pb(II). Par ailleurs, pour un ajout de Cu(II) dans le milieu d'accumulation, une diminution considérable de l'intensité du courant de pic de Pb(II) n'est observable que lorsque la concentration de Cu(II) ajoutée est deux fois plus grande que celle du Pb²⁺. Si l'espèce interférente est Ag(I), la chute du courant de pic de Pb(II) est observée lorsque sa concentration est supérieure à 0,4 [Pb²⁺]. Le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) mis en œuvre dans ce travail a été aussi appliqué avec succès à la détection des traces de Pb(II) dans un milieu naturel (eau du robinet) avec un taux de recouvrement de 98,66%.

Dans un second temps, Le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T) a servi à la détection simultanée de Pb(II) et de Cd(II). Dans les conditions optimales, une relation linéaire a été obtenue entre l'intensité du courant de pic correspondant aux Pb(II) et Cd(II) et leurs concentrations dans un domaine bien précis pour chacun des analytes. Soit une variation progressive et simultanée de

la concentration de Pb(II) entre 10^{-8} et 10×10^{-8} M avec les pas de 2×10^{-8} M et celle de Cd(II) entre 10^{-7} et 10×10^{-7} M avec les pas de 2×10^{-7} M. En se basant, sur les équations de droite obtenues pour chacun des ions analysés, et sur la base du rapport signal/bruit de fond de 3, les limites de détection des deux ions analysés ont été déterminées : $4,2 \times 10^{-10}$ M pour le Plomb(II) et $12,0 \times 10^{-10}$ M pour le Cadmium(II). Etant donné la forte affinité du capteur élaboré pour le Pb(II) qui rendrait difficile l'électroanalyse simultanée avec le Cd(II) dans un milieu quelconque, une nouvelle approche ou protocole de travail pour la détermination électrochimique efficace et fiable de la concentration des ions Cd^{2+} sur le capteur CV/Sa(CTA_{0,25},T), dans un milieu contenant aussi les ions Pb^{2+} a été mise sur pied. Les limites de détection de Cd(II) déterminées par cette nouvelle approche de détection, sont dans certains cas, meilleures et pour d'autres comparables à celles déterminées sur d'autres électrodes modifiées connues dans la littérature. Toutefois, il est important de noter que la stabilité dans le long terme de la thiourée incorporée dans l'organo-smectite, et qui contribue à améliorer la sensibilité du capteur mis en œuvre, reste encore à parfaire.

En troisième partie, une électrode de CV modifiée par un dépôt à sa surface d'un film d'organoargile Sa(CTA_{1,0}) s'est révélée sensible à la détection électrochimique des traces de PNP dans un milieu contaminé avec un courant de pic de VOC 3,7 fois plus intense que celui obtenu sur CV/Sa(Na). Après optimisation des paramètres liés à l'étape d'accumulation et à l'étape de détection, la limite de détection déterminée est de $3,75 \times 10^{-8}$ M. Après étude de quelques ions interférents, le capteur CV/Sa(CTA_{1,0}) a été appliqué avec succès à la détection des traces de PNP dans une eau de source.

A l'avenir, en vue d'une application plus efficace, fiable et reproductible à long terme à la détection des traces de métaux lourds, il serait intéressant de trouver d'autres molécules organiques complexantes de métaux lourds qui se prêteraient mieux à une co-intercalation avec les ions CTA^+ et qui resteraient longtemps plus stables dans l'organo-smectite résultant. Dans l'intérêt d'avoir des organomatériaux facilement biodégradables et respectueux de l'environnement, l'utilisation des molécules biologiques et des biosurfactants à caractère complexant des métaux lourds pour la synthèse des organoargile est envisagée. En incorporant les électrodes à film d'organo-smectites synthétisés dans ce travail dans les dispositifs de détection électrochimiques transportables, nous comptons les appliquer à la détection individuelle ou simultanée des traces plomb et de cadmium dans les effluents industriels et en particulier dans les effluents provenant des industries des piles et des accumulateurs.

Références Bibliographiques

- 1 – L. Marcos. Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. Thèse de doctorat du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC), Ecole des mines de Nantes, France (2001).
- 2 - Observatoire régional de la santé Rhône-Alpes. Tableau de bord santé environnement, région Rhône-Alpes, le plomb, France (2007).
- 3 - B. Ouanouki, N. Abdellaoui, N. A. Abdallah. Application in Agriculture of Treated Wastewater and Sludge from a Treatment Station. *Europ. J. Scient. Research ISSN 1450-216X; (2009), 27, N° 4, 602-619.*
- 4 – M. D. Taylor, « Accumulation of Cadmium derived from fertilisers in New Zealand soils », *Sci. Tot. Environ.; (1997), 208, 123–126.*
- 5 - T. Sterckeman, F. Douay, N. Proix, H. Fournier. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environ. Pollut.; (2000), 107, 377– 389.*
- 6 - C. D. Gadras ; Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment routier. Thèse de Docteur de l'Université de Pau et des Pays de L'Adour, France (2000).
- 7 - H. F. Cheng, Y. A. Hu. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China. *Environ. Pollut.; (2010), 158, 1134-1146.*
- 8 - P. Glorennec, V. Laperche, D. Guyonnet. Plomb et santé, importance de la spéciation. *Geosci.; (2010), 5, 40-45.*
- 9 - L. Luo, X. Wang, Y. Ding, Q. Li, J. Jia, D. Deng. Voltammetric determination of Pb²⁺ and Cd²⁺ with montmorillonite-bismuth-carbon electrodes. *Appl. Clay Sci.; (2010), 50, 154-157.*
- 10 - R. C. S. Luz, F.S. Damos, A. B. Oliveira, J. Beck, L. T. Kubota. Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a lithium tetracyanoethylene (LiTCNE) modified glassy carbon electrode. *Talanta; (2004), 64, 935–942.*
- 11 - H. Yin, Y. Zhou, R. Han, Y. Qiu, S. Ai, L. Zhu. Electrochemical oxidation behavior of 2, 4-dinitrophenol at hydroxylapatite film-modified glassy carbon electrode and its determination in water samples. *J. Solid State Electrochem.; (2012), 16, 75–82.*
- 12 - W. Frenzel, J. O. Frenzel, J. Moeller. Spectrophotometric determination of phenolic compounds by flow-injection analysis. *Anal. Chim. Acta; (1992), 261, 253-259.*
- 13 - M. A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini. Electrochemical determination of para-nitrophenol at apatite-modified carbon paste electrode: Application in river water samples. *J. Hazard. Mater.; (2009), 163, 323–328.*
- 14 - M. Castillo, R. Domingues, M. F. Alpendurada, D. Barcelo. Persistence of selected pesticides and their phenolic transformation products in natural waters using off-line liquid solid extraction followed by liquid chromatographic techniques. *Anal. Chim. Acta; (1997), 353, 133-142.*
- 15 - S. Hu, C. Xu, G. Wang, D. Cui. Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a sodium montmorillonite-anthraquinone chemically modified glassy carbon electrode. *Talanta; (2001), 54, 115–123.*

- 16 - H. Yin, Y. Zhou, S. Ai, X. Liu, L. Zhu, L. Lu. Electrochemical oxidative determination of 4-nitrophenol based on a glassy carbon electrode modified with a hydroxyapatite nanopowder. *Microchim. Acta*; (2010), **169**, 87–92.
- 17 - M. J. Christophersen, T.J. Cardwell. Determination of total phenols in waters and waste waters using flow injection with electrochemical detection; an alternative to the standard calorimetric procedure. *Anal. Chim. Acta*; (1996) **323**, 39-46.
- 18 - A. Abu Rabi-Stanković, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, N. Jović-Jovičić, P. Banković, M. Žunić, D. Jovanović. Electrooxidation of p-nitrophenol on organobentonite modified electrodes. *Appl. Clay Sci.*; (2013), **77–78**, 61–67.
- 19 - W. Huang, C. Yang, S. Zhang. Simultaneous determination of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol based on the multi-wall carbon nanotubes Nafion-modified electrode. *Anal. Bioanal. Chem.*; **375**, 703–707.
- 20 - I. K. Tonle, E. Ngameni, A. Walcarius. Preconcentration and voltammetric analysis of mercury (II) at a carbon paste electrode modified with natural smectite – type clays grafted with organic chelating groups. *Sens. Actuators B*; (2005), **110**, 195-203.
- 21 - J. G. Wiener, D. P. Krabbenheit, G. H. Heinz, A. M. Scheuhammer. Ecotoxicology of mercury in: D.J. Hoffman (Ed.). *Handbook of Ecotoxicology, second ed.*, CRC Press LLC, Boca Raton, FL, (2003), pp 409 and 463.
- 22 - N. Chiron, R. Guilet, E. Deydier. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica isotherms and kinetic models. *Water Research*; (2003), **37**, 3079-3086.
- 23 - W. A. Carvalho, C. Vignado, J. Fontana. Ni(II) removal from aqueous effluents by silylated clays. *J. Hazard. Mater.*; (2008), **153**, 1240-1247.
- 24 - N. L. Filho, D. R. do Carmo, A. H. Rosa. An electroanalytical application of 2-aminothiazole-modified silica gel after adsorption and separation of Hg(II) from heavy metals in aqueous solution. *Electrochim. Acta*; (2006), **52**, 965-972.
- 25 - D. T. Rickard, J. E. Nriagu. Aqueous environmental chemistry of lead. In the biogeochemistry of the lead in the environment. Part A Ecological cycles. *J.O. Nriagu Ed.*, Elsevier, North-Holland, New-York; (1978), 219-284, New-York.
- 26 - T. Sterckeman, F. Douay, N. Proix, H. Fourier, E. Perdrix. Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water Air Soil Pollut.*; (2002), **135**, 173–194.
- 27 - Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourier, H., Proix, N., Schwartz, C. *Trace elements in soils developed in sedimentary materials from northern France. Geoderma*; (2006), **136**, 912–926.
- 28 - T. Sterckeman, F. Douay, D. Baize, H. Fourier, N. Proix, C. Schwartz, *Factors affecting trace element concentrations in soils developed on recent marine deposits from northern France* ; *Appl. Geochem.*; (2004), **19, Issue 1**, 89–103.
- 29 - D. M. Manochar, K. A. Krishnan, T. S. Anirudhan. Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry waste water using 2-mercaptopbenzimidazole-clay. *Water Research*; (2002), **36**, 1609-1619.

- 30 - K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution. *Separ. Purif. Technol.*; (2006), **50**, 388-397.
- 31 - A. Jang, Y. Seo, P. L. Bishop. The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch. *Environ. Pollut.*; (2005), **133**, 117-127.
- 32 - E. Shams, R. Torabi. Determination of nanomolar concentrations of cadmium by anodic-stripping voltammetric at a carbon paste electrode modified with Zirconium phosphated amorphous silica. *Sens. Actuators B*; (2006), **117**, 86-92.
- 33 - Z. Zou, A. Jang, E. Macknight, P. M. Wu, J. Do, P. L. Bishop, C.H. Ahn. Environmentally friendly disposable sensors with microfabricated on-chip planar bismuth for in situ heavy metal ions measurement. *Sens. Actuators B*; (2008), **134**, 18-24.
- 34 - M. Schmitt. Dix ans de surveillance du saturnisme infantile en Rhône-Alpes et Auvergne - 1994-2003. *CIRE Rhône-Alpes, oct.*; (2004), p.38.
- 35 - Cellule interrégionale d'épidémiologie Rhône-Alpes-Auvergne (CIRE). Évaluation de l'exposition des enfants au plomb émis par l'usine Metaleurop à Arnas (Rhône). *CIRE, nov. 1999*, p.76.
- 36 - C. Alfaro, C. Vincelet, P. Lombrail. Évaluation de la stratégie de dépistage du saturnisme chez les enfants âgés de 1 à 3 ans, suivis dans les centres de protection maternelle et infantile à Paris. *Revue d'épidémiologie et de santé publique*; (1993), **41**, N°6, 473-479.
- 37 - L. Ginot, A. Fontaine J. Cheymol. Evaluation des résultats d'actions de prévention du saturnisme infantile. *Revue d'épidémiologie et de santé publique*; (2003), **51**, N°4, 427-438.
- 38 - J. M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille. Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau – Fiches de données technicoéconomiques. *Rapport final, INERIS DRC-MECO-2004-59520*, (2005).
- 39 - A. Serghini, M. Fekhaoui, A. E. Abidi, L. Tahri, M. Bouissi, E. H. Zaid. Contamination métallique des eaux souterraines de la ville de Mohammedia (Maroc). *Cahiers d'études et de recherches francophone/ Santé*; (2003), **13**, N°3, 177-182.
- 40 - World Health Organisation. Guidelines for drinking water quality, 2nd Recommendations. Genève: *WHO*, (1993).
- 41 - Marija J. Zuni', Aleksandra D. Milutinovi'-Nikoli', Dalibor M. Stankovi', Dragan D. Manojlovi', Nata'sa P. Jovi'c-Jovi'ci', Predrag T. Bankovi', Zorica D. Mojovi', Du'san M. Jovanovi'. Electrooxidation of p-nitrophenol using a composite organo-smectite clay glassy carbon electrode. *Appl. Surf. Sci.*; (2014), **313**, 440 – 448.
- 42 – U. S. Environmental Protection Agency. Consolidated permit regulations: RCRA hazardous waste, SDWA underground injection control; CAA prevention of significant deterioration; CWA national pollutant discharge elimination system; and section 404 dredge or fill programs. *Fed. Regist.*; (1979), **44**, N°116, 34244 – 34344.
- 43 – U. S. Environmental Protection Agency Significant new use rules; general provisions for new Chemical Follow-Up. *Fed. Regist.*; (1989), **54**, N°143, 31298-31317.
- 44 – O. BOURAS. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France (2003).

- 45 - I. Tapsoba, S. Bourhis, T. Feng, M. Pontie. Sensitive and Selective Electrochemical Analysis of Methyl-parathion (MPT) and 4-Nitrophenol (PNP) by a New Type p-NiTSPc/p-PPD Coated Carbon Fiber Microelectrode (CFME). *Electroanalysis*; (2009), **21**, N°10, 1167 – 1176.
- 46 - A. Kahu, L. Pollumoa, R. Reiman, A. Ratsep. Predicting the toxicity of oil-shale industry waste water by its phenolic composition. *ATLA*; (1999), **27**, 359-366.
- 47 - A. Niazi, A. Yazdanipour. Spectrophotometric simultaneous determination of nitrophenol isomers by orthogonal signal correction and partial least squares. *J. Hazard. Mater.*; (2007), **146**, 421-427.
- 48 - M. J. Thompson, L.N. Ballinger, S.E. Cross, M.S. Roberts. High-performance liquid chromatographic determination of phenol, 4-nitrophenol, β -naphthol and a number of their glucuronide and sulphate conjugates in organ perfusate. *J. Chromatogr. B*; (1996), **677**, 117-122.
- 49 - D. T. Galeano, C.A. Guiberteau, D.N. Mora, V.P. Parrilla, L.F. Salinas. Rapid and sensitive determination of 4-nitrophenol, 3-methyl-4-nitrophenol, 4, 6-dinitro-o-cresol, parathion-methyl, fenitrothion, and parathion-ethyl by liquid chromatography with electrochemical detection. *J. Agric. Food Chem.*; (2000), **48**, 4508- 4513.
- 50 - T. Berhanu, J. Liu, R. Romero, N. Megersa, J. Jonsson. Determination of trace levels of dinitrophenolic compounds in environmental water samples using hollow fiber supported liquid membrane extraction and high performance liquid chromatography. *J. Chromatogr A*; (2006), **1103**, 1– 8.
- 51 - A. Danhel, K. Shiu, B. Yosypchuk, J. Barek, K. Peckova, V. Vyskocil. The Use of Silver Solid Amalgam Working Electrode for Determination of Nitrophenols by HPLC with Electrochemical Detection. *Electroanalysis*; (2009), **21**, 303 – 308.
- 52 - C. Brage, K.J. Sjöström. Separation of phenols and aromatic hydrocarbons from biomass tar using aminopropylsilane normal-phase liquid chromatography. *Chromatogr.*; (1991), **538**, 303-310.
- 53 - X. Guo, Z. Wang, S. Zhou. The separation and determination of nitrophenol isomers by high-performance capillary zone electrophoresis. *Talanta*; (2004), **64**, 135-139.
- 54 - C. S. Xuan, Z.Y. Wang, J.L. Song. Spectrophotometric determination of some antibacterial drugs using p-nitrophenol. *Anal. Lett.*; (1998), **31**, 1185–1196.
- 55 - Y. C. Fiamegos, C.D. Stalikas, G.A. Pilidis, M.I. Karayannis. Synthesis and analytical applications of 4-aminopyrazolone derivatives as chromogenic agents for the spectrophotometric determination of phenols. *Anal. Chim. Acta*; (2000), **403**, 315-323.
- 56 - Y. Fiamegos, C. Stalikas, G. Pilidis 4-Aminoantipyrine spectrophotometric method of phenol analysis study of the reaction products via liquid chromatography with diode-array and mass spectrometric detection. *Anal. Chim. Acta*; (2002), **467**, 105–114.
- 57 - I. Cesarino, E. T. G. Cavalheiro, C. M. A. Brett. Simultaneous determination of Cadmium, Lead, Copper and Mercury ions using organofunctionalised SB -15 nanostructured silica modified graphite – polyurethane composite electrode. *Electroanalysis*; (2010), **22**, N°1, 61 - 68.
- 58 - S. Carrégalo, A. Merkoçi, S. Alegret. Application of graphite-epoxy composites electrodes in differential pulse anodic stripping voltammetry of heavy metals. *Microchim. Acta*; (2004), **147**, 245-251.

- 59 - W. Huang, C. Yang, S. Zhang. Anodic stripping voltammetric determination of mercury by use of a sodium montmorillonite-modified carbon-paste electrode. *Anal. Bioanal. Chem.*; (2002), **374**, 998-1001.
- 60 - H. Xu, L. Zeng, S. Xing, Y. Xian, G. Shi, L. Jin. Ultrasensitive Voltammetric detection of trace Lead (II) and Cadmium (II) using MWCNTs-Nfion/Bismuth composite electrodes. *Electroanalysis*; (2008), **20**, N°24, 2655-2662.
- 61 - A. A. Ensafi, Z. Nazari, I. Fritsch. Highly sensitive differential pulse voltammetric determination of Cd, Zn, and Pb ions in Water samples using stable carbon-based mercury thin-film electrode. *Electroanalysis*; (2010), **22**, N°21, 2551-2557.
- 62 - D. Guo, J. Li, J. Yuan, W. Zhou, E. Wang. Nafion film immobilized nano Ag-Hg amalgam glassy carbon electrode used for simultaneous determination of Lead, Cadmium and Copper. *Electroanalysis*; (2010), **22**, N°1, 69-73.
- 63 - N. L. Filho, D. R. do Carmo. Study of an organically modified clay: Selective adsorption of heavy metal ions and voltammetric determination of mercury (II). *Talanta*; (2006), **68**, 919-927.
- 64 - M. E. Jöhl, D. G. Williams, D. C. Johnson. Activated pulsed amperometric detection of cysteine at platinum electrodes in acidic media. *Electroanalysis*; (1997), **9**, 1397-1402.
- 65 - M. S. Ureta-Zanartu, P. Bustos, C. Berrios, M.C. Diez, M.L. Mora, C. Gutierrez. Electrooxidation of 2,4-dichlorophenol and other polychlorinated phenols at a glassy carbonelectrode. *Electrochim. Acta*; (2002), **47**, 2399-2406.
- 66 - E. Hugo Seymour, Nathan S. Lawrence, E.L. Beckett, J. Davis, R.G. Compton. Electrochemical detection of aniline: an electrochemically initiated reaction pathway. *Talanta*; (2002), **57**, 233-242.
- 67 - S. K. Dentel, J. Y. Bottero, K. Khatib, H. Demougeot, J. P. Dugnet, C. Anselme Sorption of tannic acid, phenol and 2,4,5-trichlorophenol, on organoclays. *Water Research*; (1995), **29**, N°5, 1273-1280.
- 68 - T. Spataru, N. Spataru, Fujishima. Detection of aniline at boron-doped diamond electrodes with cathodic stripping voltammetry. *Talanta*; (2007), **73**, 404-406.
- 69 - S. Yuan, W. Chen, S. Hu. Simultaneous determination of cadmium (II) and lead (II) with clay nanoparticles and anthraquinone complexly modified glassy carbon electrode. *Talanta*; (2004), **64**, 922-928.
- 70 - B. Ogorec, X. Cai, I. Grabec. Determination of traces of copper by anodic stripping voltammetric after its preconcentration via an ion-exchange route at carbon paste electrodes modified with vermiculite. *Anal. Chim. Acta*; (1995), **305**, 176-182.
- 71 - L. Fan, J. Chen, S. Zhu, M. Wang, G. Xu. Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts. *Electrochem. Commun.*; (2009), **11**, 1823-1825.
- 72 - M. Erdemoglu, S. Erdemoglu, F. Sayilkan, M. Akarsu, S. Sener, H. Sayilkan. Organofunctional modified pyrophyllite: preparation, Characterisation and Pb(II) ion adsorption property. *Appl. Clay Sci.*; (2004), **27**, 41-52.
- 73 - C. Yang. Electrochemical determination of 4-nitrophenol using a single-wall carbon nanotube film-coated glassy carbon electrode. *Microchim Acta*; (2004), **148**, 87-92.

- 74 – H. L. Tcheumi, I. K. Tonle, E. Ngameni, A. Walcarius. Electrochemical analysis of methylparathion pesticide by a gemini surfactant-intercalated clay-modified electrode. *Talanta*; (2010), **81**, 972–979.
- 75 - P. Kula, Z. Navratilova, P. Kulova, M. Kotoucek. Sorption and determination of Hg (II) on clay modified carbon paste electrodes. *Anal. Chim. Acta*; (1999), **385**, 91-101.
- 76 - P. K. Ghosh, J. A. Bard. Clay modified electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*; (1983), **105**, 5691-5693.
- 77 - R. N. Adams. Carbon paste electrodes. *Anal. Chem.*; (1958), **30**, 16-21.
- 78 - P. Stathi, K. Litina, D. Gournis, T. S. Giannopoulos, Y. Deligiannakis. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *J. Colloid Interf. Sci.*; (2007), **316**, 298-309.
- 79 - R. G. B. Bouwé, I. K. Tonle, S. Letaief, E. Ngameni, C. Detellier. Structural characterisation of 1, 10-phenanthroline-montmorillonite intercalation compounds and their application as low-cost electrochemical sensors for Pb(II) detection at the sub-nanomolar level. *Appl. Clay Sci.*; (2011), **52**, 258-265.
- 80 - A. T. Jiemboe, E. Ngameni, A. Walcarius. Thiol-functionalized porous clay heterostructures (PCHs) deposited as thin film on carbon electrode: Towards mercury (II) sensing. *Sens. Actuators B*; (2006), **121**, 113-123.
- 81 - T. Phothitontimongkol, N. Siebers, N. Sukpirom, F. Unob. Preparation and characterization of novel organo-clay minerals for Hg(II) ions adsorption from aqueous solution. *Appl. Clay Sci.*; (2009), **43**, 343-349.
- 82 - J. Brown, R. Richer, L. Mercier. One-step synthesis of capacity mesoporous Hg²⁺, adsorbents by non-ionic surfactant assembly. *Mesopor. Mater.*; (2000), **37**, 41-48.
- 83 - H. Yang, R. Xu, X. Xue, F. Li, G. Li. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal. *J. Hazard. Mater.*; (2008), **152**, 690-698.
- 84 - A. Walcarius, M. Etienne, C. Delacote. Uptake of inorganic Hg^{II} by organically modified silicates : influence of pH and chloride concentration on the binding pathways and electrochemical monitoring of processes. *Anal. Chim. Acta*; (2004), **508**, 87- 98.
- 85 - S. H. Lin, M. J. Cheng. Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organobentonites and repeated thermal regeneration. *Wast. Manag.*; (2002), **22**, 595-603.
- 86 - M. barhonni, I. Beurroies, R. Denoyel, H. Saïd, K. Hanna. Coadsorption of phenol and non ionic surfactants into clays. *Colloids surf. A: physicohem. Eng. Aspects*; (2003), **223**, 63-72.
- 87 - Y. H. Shen. Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics. *Colloids surf. A: physicohem. Eng.*; (2004), **232**, 143-149.
- 88 - M. A. M. Lawrence, R.K. Kukkadapu, S.A. Boyd. Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium and tetramethylphosphonium exchanged montmorillonite. *Appl. Clay Sci.*; (1998), **13**, 13-20.
- 89 - J. Q. Jiang, C. Cooper, S. Ouki. Comparaison of modified montmorillonite adsorbents part I: preparation, characterization and phenol adsorption. *Chemosphere*; (2002), **47**, 711-716.

- 90 - L. Zhu, X. Ren, S. Yu. Use of Cetyltrimethylammonium Bromide-Bentonite To Remove Organic Contaminants of Varying Polar Character from Water. *Environ. Sci. Technol.*; (1998), **32**, 3374-3378.
- 91 - L. Zhu, B. Chen, X. Shen. Sorption of Phenol, p-Nitrophenol, and Aniline to Dual-Cation Organobentonites from Water. *Environ. Sci. Technol.*; (2000), **34**, 468-475.
- 92 - L. Zhu, B. Chen. Sorption Behavior of p-Nitrophenol on the Interface between Anion-Cation Organobentonite and Water. *Environ. Sci. Technol.*; (2000), **34**, 2997-3002.
- 93 - H. Yang, X. Zheng, W. Huang, K. Wu. Modification of montmorillonite with cationic surfactant and application in electrochemical determination of 4-chlorophenol. *Colloids and Surf. B Biointerf.*; (2008), **65**, 281-284.
- 94 - S. M. Lee, D. Tiwari. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Appl. Clay Sci.*; (2012), **59-60**, 84-102.
- 95 - F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Developments in Clay Science 1, *Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier*; (2006).
- 96 - E. Eslinger, D. Peaver, Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. *Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA* (1988).
- 97 - R. W. Puls, H. L. Bohn. Sorption of cadmium, nickel and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*; (1988), **52**, 1289-1292.
- 98 - A. Martin-Garin, P. Van Cappelen, L. Charlet. Aqueous cadmium uptake by calcite: A stirred flow-through reactor study. *Geochim. and Cosmochim. Acta*; (2003), **67 (15)**, 2763-2774.
- 99 - A. M. L. Kraepiel, K. Keller, F. M. M. Morel, "A model for metal adsorption on montmorillonite"; *J. Colloid Interf. Sci.*; (1999), **210**, 43-54.
- 100 - P. Kula Z. Navratilova. Voltammetric copper (II) determination with a montmorillonite-modified carbon paste electrode. *Fresenius J. Anal Chem.*; (1996), **354**, 692-695.
- 101 - R. M. Boumbimba. Elaboration, caractérisation et étude du comportement mécanique des nanocomposites polymères/argiles. Thèses de doctorat, Université de Strasbourg, France (2009).
- 102 - E. ERRAIS. Réactivité de Surfaces d'Argiles Naturelles. Etude de l'adsorption de Colorants Anionique. Thèse de Doctorat de l'Université de Strasbourg, France (2011).
- 103 - S. Caillère, S. Hénin et M. Rautureau. Minéralogie des Argiles. Ed. Masson, Paris (1982).
- 104 - S. Caillère, S. Hénin et M. Rautureau. Les Argiles. Ed. Masson, Paris (1989).
- 105 - K. Charradi. Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'Hémoglobine avec des Argiles et des Hydroxydes Doubles Lamellaires. Thèse de Doctorat de l'Université 7 Novembre de Carthage et de l'Université de Grenoble, France (2010).
- 106 - S. Caillère et S. Henin. Minéralogie des argiles, Ed. Masson, Paris (1963).
- 107 - A. Decarreau A. (ouvrage collectif sous la direction de), "Matériaux argileux : structure, propriétés et applications", Société Française de Minéralogie et Cristallographie, Paris (1990) pp. 8- 21.

- 108 - F. Brunet. Les argiles et leur pouvoir d'adsorption. Thèse de Doctorat. Université Paris XIII, France (1986), pp.29-41.
- 109 - G. Millot. Géologie des Argiles, altérations, sédimentologie, géochimie. *Paris Masson et Cie*, (1964), **vol 1**, p.499.
- 110 - P. Giasson, A. Jaouich. Les minéraux des sols (Approches géologiques, pédologiques, ...) (2008).
- 111 - M. J. Wilson. The origin and formation of clay minerals in soils: Past, present and future perspectives. *Clay Miner.*; (1999), **34**, 7-25.
- 112 - G. Pédro; Les minéraux argileux, dans *Pédologie*, 2- Constituants et propriétés du sol, Eds. Duchaufour Ph et Southier B. Masson, Paris (1995), **47**.
- 113 - J. Thorez. Argilloscopy of weathering and sedimentation. *Bull. Soc. Geol. Belg.*; (1989), **98**, 245-267.
- 114 - Allen, Earth surface processes. *Blackwell* (1997).
- 115 - Chamley, Clay sedimentology. *Springer-Verlag* (1989).
- 116 - B. Velde, Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment. *Springer* (1995).
- 117 - G. W. Brindley, G. Brown. Crystal Structure of Clay Minerals and Their Identification. *Mineral. Soc. London*; (1980).
- 118 - R. F. Grim. Clay Mineralogy Mac Graw-Hill, New York (1953), p.384.
- 119 - S. W. Bailey. Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. *Clays Clay Miner.*; (1980), **28**, 73-78.
- 120 - K. L. Konan. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de Doctorat, Université de Limoges France (2006).
- 121 - A. Bouchet, A. Meunier, P. Sardini, "Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayons X", Bulletin Elf Exploration Production, Mémoire 23, Pau (2000) p.136.
- 122 - D. Njopwouo. Minéraux argileux, matériaux à large champ d'utilisation. Actes de la journée de chimie analytique (2005). Faculté des sciences Université de Yaoundé I, Cameroun (2005).
- 123 - Fabrice Salles. Hydratation des argiles gonflantes : Séquence d'hydratation multi-échelle Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI- Pierre et Marie Curie, France (2006).
- 124 - G. Pédro. Les minéraux argileux, 47-64, dans *pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol*. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris (1994), p.665.
- 125 - Bagshaw S. A. and Cooney R. P., "FTIR surface site analysis of pillared clays using pyridine probe species". *Chem. Mater.*; (1993), **5**, 1101-1109.
- 126 - V. A. Drits, C. Tchoubar. "X-ray diffraction by disordered lamellar structures: theory and application to microdivided silicates and carbons". *Springer-Verlag, Berlin*; (1990).
- 127 - R. E. Wite, Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource. Third edition. *Blackwell publishing*; (1997).

- 128 - N. Malikova, A. Cadène, V. Marry, E. Dubois, P. Turq, J. M. Zanotti, S. Longeville. Diffusion of water in clays – microscopic simulation and neutron scattering. *Chem. Phys.*; (2005), **317**, 226–235.
- 129 - A. K. Helmy, E. A. Ferreiro, S. G. De Brusseti. Surface area evaluation of montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.*; (1999), **210**, 167-171.
- 130 - L. Mercier, C. Detellier. Intercalation of tetraalkylammonium cations into smectites and its application to internal surface area measurements. *Clays Clay Miner.*; (1994), **42**, 71-76.
- 131 - H. L. Tcheumi. Synthèse, caractérisation et application à l'électroanalyse de polluants organiques d'une smectite modifiée par intercalation de surfactants géminés ou greffage d'organosilane. Thèse de Doctorat / Ph. D. Université de Yaoundé I, Cameroun (2011).
- 132 - I. K. Tonle, E. Ngameni, D. Njopwouo, C. Carteret, A. Walcarius. Fonctionnalisation of natural smectite-type clays by grafting with organosilanes : physico chemical characterisation and application to mercury uptake. *Phys. Chem. Chem. Phys.*; (2003), **5**, 4951- 4961.
- 133 - A. T. Jieumboué, E. Ngameni, I. K. Tonle, A. Walcarius. One-step preparation of thiol-functionalized porous clay heterostructures : Application to Hg(II) binding and characterization of mass transport issues. *Chem. Mater.*; (2009), **21**, 4111-4121.
- 134 - L. Mercier, C. Detellier. Preparation, Characterization and Application as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.*; (1995), **29**, 1318-1323.
- 135 - L. Mercier. Interlayer functionalization of phyllosilicates. Thèse de Doctorat. Ph/D, Université d'Ottawa, Canada (1995).
- 136 - I. K. Tonle, E. Ngameni, A. Walcarius. From clay to organoclay-film modified electrodes: Tuning charge selectivity in ion exchange voltammetry. *Electrochim. Acta*; (2004), **49**, 3435-3443.
- 137 - L. Mercier T. J. Pinnavaia. A fonctionnalized porous clay heterostructure for heavy metal ion (Hg^{2+}) trapping. *Micropor. Mesopor. Mater.*; (1998), **20**, 101-106.
- 138 - S. Letaief, I. K. Tonle, T. Diaco, C. Detellier. Nanohybrid materials from interlayer functionalization of kaolinite. Application to the electrochemical preconcentration of cyanide. *Appl. Clay Sci.*; (2008), **42**, 95–101.
- 139 - A. Galarneau, A. Baradawalla, T. J. Pinnavaia. Porous Clay Heterostructures formed by gallery – templated synthesis. *Lett. Nature*; (1995), **374**, 529-531.
- 140 - A. Galarneau, A. Baradawalla, T. J. Pinnavaia. Porous Clay Heterostructures (PCH) as acid catalysts. *Chem. Commun.*; (1997), 1661-1662.
- 141 - M. Polverejan, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia. Acidic Porous Clay heterostructures (PCH): Intragallery Assembly of Mesoporous silica in synthetic saponite clays. *Chem. Mater.*; (2000), **12**, 2698-2704.
- 142 - M. Polverejan, T. R. Pauly, Thomas J. Pinnavaia. Aluminated derivatives of Porous Clay Heterostructures (PCH) Assembled from synthetic saponite clay: Properties as supermicroporous to small mesoporous acid catalysts. *Chem. Mater.*; (2002), **14**, 2283-2288
- 143 - F. Kooli, P. Hian, Q. Weirong. Effect of acid-activated clays on the properties of porous clay heterostructures. *J. Porous Mater.*; (2006), **13**, 319-324.

- 144 - L. W. Tao Tang, B. Huang. Novel acidic porous clay heterostructure with highly ordered organic-inorganic hybrid structure: One-pot synthesis of mesoporous organosilica in the galleries of clay. *Micropor. Mesopor. Mater.*; (2004), **67**, 175-179.
- 145 - A. Walcarius, Cyril Delacote. Rate of access to the binding sites in organically modified silicates 3. Effect of structure and density of functional groups in mesoporous solids obtained by the co-condensation route, *Chem. Mater.*; (2003), **15**, 4181-4192
- 146 - C. Zhou, X. Li, Z. Ge, Q. Li, D. Tong, Synthesis and acid catalysis of nanoporous silica/alumina-clay composites. *Catalysis today*; (2004), **93-95**, 607-613.
- 147 - J. Abenach, P. Cool, E. F. Vansant. Enhanced Brønsted acidity created upon Al-grafting of Porous Clays Heterostructures via aluminium acetylacetonate adsorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.*; (2000), **1-9**.
- 148 - T. G. Danis, T. A. Albanis, D. E. Petrankis, P. J. Pornonis. Removal of chlorinated phenols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina aluminium phosphates. *Water Research*; (1998), **32**, N° 2, 295-302.
- 149 - E. Ngameni, I. K. Tonle, J. T. Apohkeng, R. G. B. Bouwé, A. T. Jieumboué, A. Walcarius. Permselective and preconcentration properties of a surfactant-intercalated clay modified electrode. *Electroanalysis*; (2006), **18**, N°22, 2243 - 2250.
- 150 - H. He, Ray L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi, J. Theo Kloprogge. Interlayer structure and morphology of HDTMA⁺/Montmorillonite organoclay. *J. Colloid Interf. Sci.*; (2005), **11**, 1-7.
- 151 - R. Glaeser, Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables, Thèse de doctorat d'état, Université Paris VI, France (1953).
- 152 - J. E. Gieseking. The mechanism of cation exchange in the exchange in the montmorillonite-beillite-nontronite type of clay minerals. *Soil Sci.*; (1939), **47**, 1-13.
- 153 - W. F. Bradley. Molecular associations between montmorillonite and organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*; (1945), **67**, 975-981.
- 154 - L. E. Ensminger. Factors affecting the interaction between organic matter and montmorillonite. *Soil Sci.*; (1942), **54**, 191-197.
- 155 - L. E. Ensminger, J. E. Gieseking. The adsorption of proteins by proteins by montmorillonite clays. *Soil Sci.*; (1939), **48**, 467-473.
- 156 - L. E. Ensminger, J. E. Gieseking. The adsorption of proteins by proteins by montmorillonite clays and its effect on base exchange capacity. *Soil Sci.*; (1941), **51**, 125-132.
- 157 - G. Lagaly, Intercalation of Alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*; (1986), **22**, 43-51.
- 158 - Z. Klapayta, T. Fujita, N. Iyi. Adsorption of dodecyl- and octadecyltrimethylammonium ions on a smectite and synthetic micas. *Appl. Clay Sci.*; (2001), **19**, 5-10.
- 159 - M. Janek, G. Lagaly, Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a Colloid Chemistry Study. *Colloid Polymer. Sci.*; (2003), **281**, 293 – 301.
- 160 - S. Xu, S.A. Boyd, Cationic Surfactant adsorption by Swelling and non Swelling layer silicates. *Langmuir*; (1995), **11**, 2508-2514.

- 161 - Q. Liyun, L. Wensheng, B. Zhichu, Adsorption of conventional and gemini cationic surfactants in nonswelling and swelling layer silicate. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*; (2007), **302**, 568-572.
- 162 - Y. Xi, Z. Ding, H. He, R.L. Frost, Structure of Organoclays an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *J. Colloid Interf. Sci.*; (2004), **277 (1)**, 116-120.
- 163 - S. G. De Busseti, E. A. Ferreira, A. K. Helmy. Adsorption of 1,10-phenanthroline by some clays and oxides. *Clays Clay Miner.*; (1980), **28**, 149-154.
- 164 - Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda. Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as intermediate. *Appl. Clay Sci.*; (1999), **15 (1-2)**, 241-252.
- 165 - J. E. F. Gardolinski, G. Lagaly. Grafted organic derivate of kaolinite : II Intercalation of primary n-alkylamines and delamination. *Clay Miner.*; (2005), **40**, 547 – 556.
- 166 - Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda K. Direct intercalation of poly(vinylpyrrolidone) into kaolinite by a refined guest displacement method. *Chem. Mater.*; (1999), **11**, 3-6.
- 167 - Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Kuroda, C. Kato. Preparation of a kaolinite-polyacrylamide intercalation compound. *Clays Clay Miner.*; (1990), **38**, 137 – 143.
- 168 - M. J. Shen, C. I. Rich. Aluminum fixation in montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*; (1962), **26**, 33-36.
- 169 - P. H. Hsu, T. F. Bates. Formation of X-Ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides. *Mineral. Mag.*; (1964), **33**, 749-768.
- 170 - P. H. Hsu. Heterogeneity of montmorillonite surface and its effects on the nature of hydroxyaluminum interlayers. *Clays Clay Miner.*; (1968), **16**, 303-311.
- 171 - K. Chin, G. W. Brindley. Formation, composition and properties of hydroxy-Al and hydroxy-Mg montmorillonite. *Clays Clay Miner.*; (1980), **28**, 435-443.
- 172 - G. Brown, A. C. D. Newman. Reactions of soluble aluminum with montmorillonite. *J. Soil Sci.*; (1973), **24**, 339-354.
- 173 - L. J. Michot, J. J. Pinnavaia. Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays. *Clays Clay Miner.*; (1991), **39**, 634-641.
- 174 - L. J. Michot, J. J. Pinnavaia. Improved synthesis of alumina-pillared montmorillonite by surfactant modification. *Chem. Mater.*; (1992), **4**, 1433-1437.
- 175 - L. J. Michot, O. Barres, E. L. Hegg, J. J. Pinnavaia. Co-intercalation of Al 13 polycations and nonionic surfactants in montmorillonite clay. *Langmuir.*; (1993), **9**, 1794-1800.
- 176 - E. Montarges, A. Moreau, L. J. Michot. Removing of organic toxicants from water by Al 13-pluronic modified clay. *Appl. Clay Sci.*; (1998), **13**, 165-185.
- 177 - R. C. Zielke, J. J. Pinnavaia. Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxy-interlayered smectite. *Clays Clay Miner.*; (1988), **36**, 403-408.

- 178 - K. R. Srinivasan, S. H. Fogler. Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters, Adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions. *Clays Clay Miner.*; (1990), **38**, 287-293.
- 179 - H. T. Shu, D. Li, A. A. Scala, Y. M. Yi. Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials. *Separ. Purif. Technol.*; (1997), **11**, 27-36.
- 180- C. Abi Ghanem. « Spéciation » des trois éléments trace mercure, plomb et cadmium dans les sédiments marins des zones côtières libanaises Thèse de Doctorat à l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech), France (2008).
- 181- H. Leocoanet. Retombées métalliques sur les sols de la région Fos-Berre (Sud de la France) : Approche magnétique et géochimique appliquée à la discrimination des sources d'émission. Thèse à l'Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille III. + Annexes, (2000) p.327.
- 182 - S. Audry. Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde. Thèse à l'Université Bordeaux I, France (2003) p.413.
- 183 - D. Purves. Trace – element contamination of the environment. Amsterdam; Oxford; New York: *Elsevier*; (1977), 170-82.
- 184 - A. Burnol (BRGM), L. Duro, M. Grive (ENVIROS). Rapport final INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a portant sur les Eléments traces métalliques, Guide méthodologique et Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (2006).
- 185 - K. Nakhlé, Le mercure, le cadmium et le plomb dans les eaux littorales libanaises : apports et suivi au moyen de bioindicateurs quantitatifs (Eponges, bivalves et gastéropodes). Thèse à l'Université Paris 7 Denis Diderot, France (2003) p.237.
- 186 - A. Picot. Intoxication de l'organisme par les métaux lourds et autres toxiques. Le mercure, le plomb et le cadmium trois métaux traces toxiques. Conférence ADNO, Paris, France (2003).
- 187 - I. Semde. Contribution du Burkina-Faso à l'étude sur le plomb et le cadmium, Ministère de l'Environnement et du Cadre de Vie. Burkina-Faso (2005).
- 188 - E. Callender. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends, In *Environmental Geochemistry* (ed. B.S. Lollar), Vol. 9 *Treatise on Geochemistry* (eds. H. D. Holland and K.K. Turekian), *Elsevier-Pergamon, Oxford*; (2003), 67-106.
- 189 - J. O. Nriagu, J. M. Pacyna. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*; (1988), **333**, 134-139.
- 190 - J. O. Nriagu. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*; (1989), **338**, 47-49.
- 191 - D. Baize. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). *Eds INRA*; (1997) p.408.
- 192 - D. T. Rickard, J. E. Nriagu. Aqueous environmental chemistry of lead. In the biogeochemistry of the lead in the environment. Part A Ecological cycles. *J.O. Nriagu Ed., Elsevier, North-Holland, New-York, New-York*; (1978), 219-284.
- 193 - R. D. Harter. Effect soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.*; (1983), **43**, 679-683.

- 194 - Agence nationale d'accréditation et d'évaluation en santé (ANAES). Conférence de consensus : intoxication par le plomb de l'enfant et de la femme enceinte. Prévention et prise en charge médicosociale. *ANAES, nov.; (2003), p.33.*
- 195 - I. Momas, J. F. Caillard, B. Lesaffre. Plan National Santé Environnement. Rapport de la Commission d'Orientation. *La Documentation Française; (2004), p.296.*
- 196 - D. Gauchous. La pollution des milieux aquatiques: aide mémoire. *Technique et documentation; (1995).*
- 197 - Y. Bulut, Z. Baysal. Removal of Pb(II) from waste water using wheat bran. *J. Environ. Manag.; (2006), 78, 107-113.*
- 198 - K. S. Rao, P. K. Dash. D. Sarangi, G. R. Chaudhry, V. N. Misra. Treatment of wastewater containing Pb and Fe using ion exchange technique. *J. Chem. Technol. Biotechnol.; (2005), 80, 892-898.*
- 199 - Khalid N., Ali S., Iqbal A. and Pervez S. Sorption potential of styrene divinylbenzene copolymer beads for the decontamination of lead from aqueous media. *Separ. Sci. Technol.; (2007), 42, 203-222.*
- 200 - United States Environment Protection Agency (US-EPA). Lead in drinking water regulation. *Washington (DC): USA-EPA; (1992), p.82.*
- 201 - V. Laperche, M. C. Dictor, B. Clozel-Leloup, P. Baranger. Guide méthodologique du plomb, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. *BRGM/RP-52881-FR.; (2004), 40, p.136.*
- 202 - L. M. Dudley, J. E. McLean, T. H. Furst, J. J. Jurinak. Sorption of Cd and Cu from an acid mine waste extract by two calcareous soils : Column Studies. *Soil Sci.; (1991), 151, 121-135.*
- 203 - L. M. Dudley, J. E. McLean, R. C. Sims, J. J. Jurinak. Sorption of copper and cadmium from the watersoluble fraction of an acid mine waste by two calcareous soils. *Soil Sci.; (1988), 145, 207-214.*
- 204 - A. J. Chandler. Characterising cadmium in municipal solid waste, sources of cadmium in the environment, Inter-Organisation programme for the sound management of chemicals (IOMC), Organisation for economic co-operation and development (OECD), Pads, France (1996).
- 205 - W. A. Simpson. A critical review of cadmium in the marine environment. *Prog. Oceanogr.; (1981), 10, 1- 70.*
- 206 - R. J. M. Bowen. Environmental Chemistry of the Elements Academic Press (1979).
- 207 - K. Nomiya. Toxicity of cadmium mechanism and diagnosis. In: Keenkel PA, éd. *Heavy metals in the aquatic environment. Proceeding of the international conference Health.* Nashville (Tennessee) Pergamon Press; (1973), 15-23.
- 208 - Z. Zhou Z, W. D. Gunter. "The nature of the surface charge of kaolinite". *Clays and clay miner.; (1992), 40, N° 3, 365-368.*
- 209 - G. Sposito. "The surface chemistry of soils", *Oxford University Press Oxford; (1984), p. 277.*
- 210 - G. Sposito. "Surface reactions in natural aqueous", *Colloidal Systems Chim.; (1989), 43, 169-176.*

- 211 - T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk. "A surface structural approach to ion adsorption: the Charge Distribution (CD) Model". *J. Colloid Interf. Sci.*; (1996), **179**, 488-508.
- 212 - M. H. Bradbury, B. Baeyens. "Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation". *Geochim. Cosmochim. Acta*; (2002), **66**, N° 13, 2325-2334.
- 213 - B. L. Sawhney. "Selective sorption and fixation of cations by minerals: a review". *Clays Clay Miner.*; (1972), **20**, 93-100.
- 214 - E. Tombàcz, Z. Libor, E. Illés, A. Majzik, E. Klumpp. "The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles", *Organic Geochem.*; (2004), **35**, 257-267.
- 215 - R. A. Alvarez-Puebla, J. D. S. Dos Santos, C. Blanco, J. C. Echeverria J. J. Garrido. "Particle and surface characterization of a natural illite and study of its copper retention". *J. Colloid Interf. Sci.*; (2005), **285**, 41-49.
- 216 - J. Sei. "Etude de matériaux de dimensionnalité réduite. Relation structure-propriétés dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire", Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, France (1998).
- 217 - J. P. Jolivet. "Condensation des cations en solution aqueuse-Chimie de surface des oxydes, dans De la solution à l'oxyde", Savoirs actuels, Inter Editions / CNRS Editions, Paris, (1994), p.15-16.
- 218 - E. Mathieu. Approche analytique et électrochimique du comportement en solution des silices mésoporeuses organiquement modifiés. Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy, France (2001).
- 219 - C. Mousty. Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes-newtrends. *Appl. Clays Sci.*; (2004), **27**, 159-177.
- 220 - P. K. Ghosh, A. W. H. Mau, J. Bard. Clay-modified electrodes: Part II. Electrocatalysis at bis(2,2'-bipyridyl) (4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl) Ru(II)-dispersed Ruthenium dioxide-hectorite layers. *J. Electroanal. Chem.*; (1984), **169**, 315-317.
- 221 - M. O. O. KANKOU. Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie – étude en laboratoire du comportement de deux pesticides. Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, France (2004).
- 222 - National Pesticide Survey: 4-Nitrophenol, Office of Water, Office of Pesticides and Toxic Substances, US Environmental Protection Agency, Washington, DC. 1990.
- 223 - M. Sbai, H. E. Tome, U. Gombert, T. Breton, M. Pontie (2007) Electrochemical stripping analysis of methyl-parathion (MPT) using carbon fiber microelectrodes (CFME) modified with combinations of poly-NiTSPc and Nafion films. *Sens Actuators B*; (2007), **124**, 368-375.
- 224 - L. S. David, S. Daniel, E. C. Janice. Hepatic microsomal desulfuration and dearylation of chlorpyrifos and parathion in fingerling channel catfish: lack of effect from Aroclor 1264. *Aquatic Toxicology*; (2000), **50**, 141-149.
- 225 - M. Kulkarni, A. Chaudhari. Microbial remediation of nitro-aromatic compounds: An overview. *J. Environ. Management*; (2007), **87**, 496-512.

- 226 - Ellis, Frank. *Paracetamol: a curriculum resource*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. (2002) ISBN 0-85404-375-6.
- 227 - Toxicological Profile for Nitrophenols Draft, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service, US Department of Health and Human Services, Atlanta, GA 1990.
- 228 - Toxicological Profile For Nitrophenols. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service. July 1992.
- 229 - J. L. Walter, J. A. Ryan, T. J. Lane. A Study of Thiourea and Substituted Thiourea Analogs by the Bjerrum Titration Method. *J. Am. Chem. Soc.*; (1956), **78**, 5560-5562.
- 230 - R. Jenkins, R. L. Snyder. Introduction to X-ray powder diffraction. *ed. Wiley Interscience*; (2006).
- 231 - B. D. Cullity, S. R. Stock. Elements of X-ray diffraction. *Addison-Wesley Publishing Cie*, 3rd edition; (2010).
- 232 - S. Brauner, P. H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimoleculaire layers. *J. Am. Chem. Soc.*; (1938), **60**, 399-419.
- 233 - F. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.*; (1994), **66**, N°8, 1739-1758.
- 234 - Principes operationnels: Manuel d'utilisation du sorptomètre Coulter SA 3100 *Ref PN 4237315 B* (1996).
- 235 - G. Kahr, F. T. Madsen. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption, *Appl. Clay Sci.*; (1995), **9**, 327-336.
- 236 - B. Gherardi. Organisation multi échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans, France (1998).
- 237 - V. Medout-Marere, H. Belarbi, P. Thomas, F. Morato, J. C. Giuntini, J. M. Douillard, Thermodynamic analysis of the immersion of a swelling clay. *J. Colloid Interf. Sci.*; (1998), **202**, 139-148.
- 238 - D. Bertrand, E. Dufour. La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. Tec & Doc (2000).
- 239 - M. Essendoubi. Identification et typage par (micro)spectroscopie IRTF des levures du genre *Candida* d'origine clinique Thèse Présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur. Université de Reims Champagne – Ardenne, France (2007).
- 240 - M. J. Hollas. Spectroscopie, *Sciences Sup, Ed. Dunod, Paris* (2003).
- 241 - M. Dalibart M. L. Servant. Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation (2000).
- 242 - M. T. Baker M.T. D. W. Von Endt. Use of FTIR-Microscometry in examinations of artistic and historic works. *Mater. Res. Soc.*; (1988), p.123.

- 243 - J. Van der Weerd, R. M. A. Heeren, J. J. Boon. Preparation methods and accessories for the infrared spectroscopic analysis of multi-layer paint films, *Studies in Conservation*; (2004), **49**, 193-210.
- 244 - P. R. Griffiths, J. A. Haseth. Fourier transform infrared spectroscopy in chemical analysis: a series of monographs on analytical chemistry and its applications (1986) p.38.
- 245 - J. K. Mbougouen, E. Ngameni, A. Walcarius. Organoclay-enzyme film electrodes. *Anal. Chim. Acta*; (2006), **578**, 145-155.
- 246 - J. K. Mbougouen, E. Ngameni, A. Walcarius. Quaternary ammonium functionalized clay film electrodes modified with polyphenol oxidase for the sensitive detection of catechol. *Biosens. Bioelectron.*; (2007), **23**, 269-275.
- 247 - J. K. Mbougouen, I. K. Tonle, A. Walcarius, E. Ngameni. Electrochemical response of ascorbic and uric acids at organoclay film modified glassy carbon electrodes and sensing applications. *Talanta*; (2011), **85**, 754-762.
- 248 - S. M. Macha, A. Fitch. Clays as Architectural Units at Modified-Electrodes. Fundamental Review. *Mikrochim. Acta*; (1998), **128**, 1-18.
- 249 - A. Fitch, J. Du, H. Gan, J. W. Stucki. Effect of Clay Charge on Swelling: A Clay-Modified Electrode Study. *Clays Clay Miner.*; (1995), **43**, No. 5, 607-614.
- 250 - A. Fitch, C. L. Feusto. Insulating properties of clay films towards $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ as affected by electrolyte concentration. *J. Electroanal. Chem.*; (1998), **257**, 299-303.
- 251 - J. Wang. Analytical electrochemistry 3rd edition A. John-Wiley and Sons. USA (2006).
- 252 - S. Y. Lee, W. J. Echo, K. J. Kim, J. H. Ahn, M. Lee. Interaction between cationic surfactants and montmorillonites under none equilibrium condition. *J. Colloids Interf. Sci.*; (2005) **284**, 667-673.
- 253 - Z. Mojovic, N. Jovic-Jovici, A. Milutinovic-Nikolic, P. Bankovic, A. Rabi-Stankovic, D. Jovanovic. Phenol determination on HDTMA-bentonite-based electrodes. *J. Hazard. Mater.*; (2011), **194**, 178-184.
- 254 - L. B. De Paiva, A. R. Morales, D. F. R. Valenzuela Organoclays : properties, preparation and applications. *Appl. Clay Sci.*; (2008) **42**, 8-24.
- 255 - C. C. Wang, L. C. Juang, C. K. Lee, T. C. Hsu, J. F. Lee, H. P. Chao Effect of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.*; (2004) **208**, 27-35.
- 256 - P. X. Wu, Z. W. Liao, H. F. Zhang, J. G. Guo. Adsorption of phenol on organic pillared montmorillonite in polluted water. *Environ. Interf.*; (2001), **26**, 401-407.
- 257 - S. Sayen, A. Walcarius. Electrochemical modulation of the ligand properties of organically modified mesoporous silicas. *J. Electroanal. Chem.*; (2005), **581**, 70-78.
- 258 - M. V. Landau, S. P. Varkey, M. Herskowitz, O. Regev, S. Pevzner, T. Sen, Z. Luz. Wetting stability of Si-MCM-41 mesoporous material in neutral, acidic and basic aqueous solutions. *Micropor. Mesopor. Mater.*; (1999), **33**, 149-163.

- 259 - M. Etienne, A. Walcarius. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafed silica in aqueous medium. *Talanta*; (2003), **59**, 1173-1188.
- 260 - R. Galvez-Cloutier, P. J. Lefrançois. Les sols contaminés par les métaux lourds : Distribution géochimique et techniques de restauration. *Vect. Environ.*; (2005), **38**, 30-38.
- 261 - M. Heitzmann. Matériaux moléculaires pour l'analyse voltammétrique de cations métalliques: récepteurs à multiples centres redox et polymers complexants. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble 1, France (2006).
- 262 - E. A. Osipova, V. E. Sladkov, A. I. Kamevev, V. M. Shkinev K. E. Geckeler. Determination of Ag(I), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) by stripping voltammétrie in aqueous solutions using complexing polymers in conjunction with membrane filtration. *Anal. Chim. Acta*; (2000), **404**, 231-240.
- 263 - S. Tagashira, S. Kimoto, K. Nozaki, Y. Murakami. Surfactant Gel Extraction of Gold(III), Palladium(II), Platinum(II), and Lead(II) as Thiourea-complexes. *Analytical Sci.*; (2009), **25**, 723-726.
- 264 - I. K. Tonle, E. Ngameni, H. L. Tcheumi, V. Tchieda, C. Carteret, A. Walcarius. Sorption of methylene blue on an organoclay bearing thiol groups and application to electrochemical sensing of the dye. *Talanta*; (2008), **74**, 489-497.
- 265 - P. Joo, A. Fitch. Ionic and Molecular Transport in Hydrophobized Montmorillonite Films: An Electrochemical Survey. *Environ. Sci. Technol.*; (1996), **30**, 2681-2686.
- 266 - V. Olphen. Internal mutual flocculation in clay suspension. *J. Colloid Interf. Sci.*; (1964), **19**, 313-322.
- 267 - T. Molina-Holgado, J.M. Pinilla-Macias, L. Hernbdez-Hernbdez. Voltammetric determination of lead with a chemically modified carbon paste electrode with diphenylthiocarbazone. *Anal. Chim. Acta.*; (1995), **309**, 117-122.
- 268 - P. S. Sengupta, S. Ghosh, G. S. De. Kinetics and mechanism of the interaction of thiourea with cis 551 diaquaethylene-diamineplatinum(II) perchlorate in aqueous medium. *Trans. Met. Chem.*; (2000), **25**, 279-282.
- 269 - F. C. Baes, R. E. Mesmer. The hydrolysis of cations. Krieger Publishing Company (Eds.), Wiley, New-York (1976).
- 270 - K. J. Powell, P. L. Brown, R. H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, A. Leuz, S. Sjoberg H. Wanner. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The Pb²⁺ + OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄²⁻, systems (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*; (2009), **81**, 2425-2476.
- 271 - D. Sun, C. Wan, G. Li, K. Wu. Electrochemical determination of lead(II) using a montmorillonite calcium-modified carbon paste electrode. *Microchim. Acta*; (2007), **158**, 255-260.
- 272 - P. Dai, Z. Yang. Sensor for lead(II) ion based on a glassy carbon electrode modified with double-stranded DNA and ferric oxide nanoparticles. *Microchim. Acta*; (2012), **176**, 109-115.
- 273 - A. Mandil, L. Idrissi, A. Amine. Stripping voltammetric determination of mercury(II) and lead(II) using screen-printed electrodes modified with gold films, and metal ion preconcentration with thiol-modified magnetic particles. *Microchim. Acta*; (2010), **170**, 299-305.

- 274 - G. Yang, X. Qu, M. Shen, C. Wang, Q. Qu, X. Hu. Electrochemical behavior of lead(II) at poly(phenol red) modified glassy carbon electrode, and its trace determination by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Microchim. Acta*; (2008), **160**, 275–281.
- 275 - S. Senthilkumar, R. Saraswathi. Electrochemical sensing of cadmium and lead ions at zeolite-modified electrodes: Optimization and field measurements. *Sens. Actuators B*; (2009), **141**, 65–75.
- 276 - Y. Wu, N. B. Li, H. Q. Luo. Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(*p*-aminobenzene sulfonic acid) film electrode. *Sens. Actuators B*; (2008), **133**, 677–681.
- 277 - H. Zheng, Z. Yan, H. Dong, B. Ye. Simultaneous determination of lead and cadmium at a glassy carbon electrode modified with Langmuir–Blodgett film of *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene. *Sens. Actuators B*; (2007), **120**, 603–609.
- 278 - S. J. Richard Prabakar, C. Sakthivel, S. Sriraman Narayanan. Hg(II) immobilized MWCNT graphite electrode for the anodic stripping voltammetric determination of lead and cadmium. *Talanta*; (2011), **85**, 290–297.
- 279 - J. Li, S. Guo, Y. Zhai, E. Wang. High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film. *Anal. Chim. Acta*; (2009), **649**, 196–201.
- 280 - W. Song, L. Zhang, L. Shi, D. Li, Y. Li, Y. Long. Simultaneous determination of cadmium(II), lead(II) and copper(II) by using a screen-printed electrode modified with mercury nano-droplets. *Microchim. Acta*; (2010), **169**, 321–326.
- 281 - S. Fan, F. Xiao, L. Liu, F. Zhao, B. Zeng. Sensitive voltammetric response of methylparathion on single-walled carbon nanotube paste coated electrodes using ionic liquid as binder. *Sens. Actuators B*; (2008), **132**, 34–39.
- 282 - F. Zhao, L. Liu, F. Xiao, J. Li, R. Yan, S. Fan, B. Zeng. Sensitive voltammetric response of *p*-Nitroaniline on single-wall carbon nanotube-ionic liquid gel modified glassy carbon electrodes. *Electroanalysis*; (2007), **19** N^o.13, 1387–1393.
- 283 - J. Q. Jiang, C. Cooper, S. Ouki. Comparaison of modified montmorillonite adsorbents part I: preparation, characterization and phenol adsorption. *Chemosphere*; (2002), **47**, 711–716.
- 284 - D. Ozkan, K. Kerman, B. Meric, P. Kara, H. Demirkan, M. Polverajan, T. J. Pinnavaia, M. Ozsoz. Heterostructured fluorohectorite clay as an electrochemical sensor for the detection of 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-D. *Chem. Mater.*; (2002), **14**, 1755–1766.
- 285 - W. Huang, S. Zhang. Determination of mercury at a dithizone modified-glassy carbon electrode by anodic stripping voltammetry. *Anal. Sci.*; (2002), **18**, 187–189.
- 286 - I. N. Rodriguez, M. B. Zamora, J. M. Salvador, M. J. A. Leyva, A. M. P. Hernandez, H. C. J. L. Hidalgo. Voltammetric determination of 2-Nitrophenol at a bentonite-modified carbon paste electrode. *Mikrochim. Acta*; (1997), **126**, 87–92.
- 287 - M. M. Cordero-Rando, B. M. Zamora, J. M. Barbera-Salvador, I. N. Rordiguez, M. J. A. Leyva, H. C. J. L. Hidalgo. Electrochemical Study of 4-Nitrophenol at a Modified Carbon Paste Electrode. *Mikrochim. Acta*; (1999), **132**, 7–11.

*Liste des Publications et
Communications Scientifiques
tirées de ce travail*

Publications scientifiques

G. B. P. Ngassa, I. K. Tonle, A. Walcarius, E. Ngameni. One-step co-intercalation of cetyltrimethylammonium and thiourea in smectite and application of the organoclay to the sensitive electrochemical detection of Pb(II). *Applied Clay Science* ; (2014), **99**, 297-305.

G. B. P. Ngassa, I. K. Tonle, E. Ngameni. Square wave voltammetric detection by direct electroreduction of paranitrophenol (PNP) using an organosmectite film-modified glassy carbon electrode. *Talanta* ; (2016), **147**, 547-555.

Communications scientifiques

1. **G. B. P. Ngassa**, I. K. Tonle, E. Ngameni. Nouveau complexe organo-argileux obtenu par co-intercalation interfoliaire de la thiourée et du cetyltriméthylammonium bromure: Application à la détection de traces de Pb(II). *Journées d'Electrochimie, JE, (2011), Grenoble - France.*
2. **G. B. P. Ngassa**, I. K. Tonle, E. Ngameni. Nouveau Complexe Organo-Argileux (COA) obtenu par co-intercalation inter foliaire de la thiourée et du cetyltriméthylammonium bromure (CTAB) : Applications à la détection individuelle des traces de Pb(II) et simultanément avec les Cd(II). *6^{ème} édition des Journées de Chimie Analytique, JCA, (2011), Université de Yaoundé I, Yaoundé – Cameroun.*
3. **G. B. P. Ngassa**, I. K. Tonle, E. Ngameni. Organo-smectite obtenu par co-intercalation des molécules de thiourée et des ions cetyltriméthylammonium : application à la détection électrochimique simultanée du Pb(II) et du Cd(II). *7^{ème} édition des Journées de Chimie Analytique, JCA, (2013), Université de Dschang, Dschang – Cameroun.*
4. **G. B. P. Ngassa**, I. K. Tonle, E. Ngameni. Application voltammétrique du Para-nitrophénol (PNP) sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'organoargile. *7^{ème} édition des Journées de Chimie Analytique, JCA, (2013), Université de Dschang, Dschang – Cameroun.*
5. **G. B. P. Ngassa**, I. K. Tonle, E. Ngameni. Application d'un organo-smectite à la détection électrochimique individuelle et simultanée de Pb(II) et de Cd(II). *Colloque Panafricain-Panuropeen ANSALB – COPED sur « Chimie et Ressources Naturelles » (2015), Cotonou-Benin.*



Research paper

One-step co-intercalation of cetyltrimethylammonium and thiourea in smectite and application of the organoclay to the sensitive electrochemical detection of Pb(II)



Guy B.P. Ngassa^a, Ignas K. Tonlé^{a,b,*}, Alain Walcarius^c, Emmanuel Ngameni^a

^a Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I, B.P. 812 Yaoundé, Cameroon

^b Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des sciences, Université de Dschang, B.P. 67 Dschang, Cameroon

^c Laboratoire de Chimie-Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564, CNRS-Université de Lorraine, 405, rue de Vandoeuvre, F-54600 Villers-lès-Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 September 2013

Received in revised form 11 July 2014

Accepted 14 July 2014

Available online 30 July 2014

Keywords:

Cetyltrimethylammonium ions

Thiourea

Organoclay film modified electrode

Lead

Electroanalysis

ABSTRACT

This work describes the preparation of organoclays by one-step co-intercalation of cetyltrimethylammonium ions (CTA⁺) and thiourea in various amounts within the interlayer region of smectite, and their use as electrode material for the detection of Pb(II). The physico-chemical properties of the intercalated clay mineral were first analyzed by XRD, N₂ adsorption–desorption and FTIR. These techniques have demonstrated the successful intercalation of the modifiers in the interlayer region of the clay mineral, as evidenced by an extension of the d₀₀₁ spacing, a decrease in porosity, and a change in FTIR patterns, all arising from the modification process. The electrochemical features and permeability properties of the organoclays, coated as thin films onto the surface of a glassy carbon electrode (GCE), were characterized through ion exchange multisweep cyclic voltammetry. Then, the organoclay film electrodes were exploited to build a sensitive and selective sensor for lead detection, thanks to the chelating ability of thiourea supported on the material. The optimal response was obtained for the functionalized clay mineral sample containing CTA⁺ ions at a concentration equivalent to 25% of the CEC and thiourea in excess of the CEC of the pristine clay mineral, showing a sensitivity higher by ca. one order of magnitude with respect to the unmodified electrode. The analytical performance of the developed method was evaluated and the experimental parameters governing the preconcentration electroanalysis of lead were optimized. A linear calibration curve for Pb(II) was obtained in the concentration range from 10^{−9} to 10^{−7} M, with a detection limit of 2.9 × 10^{−11} M (S/N = 3), which is much lower than those usually reported in the literature. The interference effects of several cations on Pb(II) response were also evaluated, and the sensor was successfully applied to the detection of lead in tap water.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Due to their toxicity, heavy metals present in the environment constitute a major threat for human beings and vegetal living organisms. The daily contamination of water by such pollutants arises mainly from anthropogenic sources. Of particular concern is lead which is generated by a wide variety of activities or mining processes, smelters, glass industry and metal plating to oil refining (Elliott et al., 1999; Järup, 2003). For instance, lead ingestion can seriously damage human health, and some effects of lead poisoning include various symptoms related to the nervous system: headache, encephalopathy, sleeplessness, psychosis, memory deterioration and reduced consciousness (Järup, 2003; Mortada et al., 2001). The threshold concentration of lead allowed in drinking water set by WHO is 0.01 mg L^{−1} or 4.82 × 10^{−8} mol L^{−1} (Haefliger, 2011).

The quantification of relatively high concentration of lead is commonly achieved by atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic fluorescence spectrometry (Carregalo et al., 2004; Cesarino et al., 2010; Huang et al., 2002). Although these methods are excellent, they need however highly qualified operators and require expensive and sophisticated equipments (Luo et al., 2010). In addition, they are not convenient for the detection of lead at ultra trace levels. As alternatives to spectrometric techniques, electrochemical methods offer several advantages as they are characterized by instrumental simplicity (Mirceski et al., 2007), portability, moderate cost, accuracy and sensitivity (Dogan et al., 2010). Adsorptive stripping voltammetry, in particular, has proven to be a convenient technique for the preconcentration and subsequent determination of heavy metal ions, specifically when the working electrode is designed to display high affinity toward a target analyte. Thus, the development of simple and accurate electrochemical sensors based on modified electrodes is permanently under investigation, and clay and organoclay modified electrodes hold a good position (Mousty, 2010; Navratilova and Kula, 2003).

* Corresponding author at: Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des sciences, Université de Dschang, B.P. 67 Dschang, Cameroon.
E-mail address: itonle@yahoo.com (I.K. Tonlé).

Dealing with organoclays, the smectite group of clay minerals provides attractive features as, under suitable conditions, the native inorganic cations present in their interlayer space can be easily replaced by organic cations and neutral organic molecules can be accommodated as well (De Paiva et al., 2008). Now, it is well established that the adsorption of molecules within the clay matrix is driven by chemical interactions between the hosting clay mineral and the guest molecule; these interactions include hydrogen bonds, coordination bonds, acid–base or redox reactions, and van der Waals forces. The modification of the clay mineral by replacement of interlayer cations induces a change in its characteristics and new patterns of reactivity can be achieved depending on the chemical properties of the molecule used to modify the clay mineral. Such materials have been shown to be prominent candidates for the elaboration of clay modified electrodes likely to be used as electrochemical sensors for the detection of various pollutants. They have been mostly applied in bioelectroanalysis (Coche-Guerente et al., 1998; Mbougouen et al., 2011), pesticide analysis (Manisankar et al., 2004, 2005; Tcheumi et al., 2010), electrocatalysis (Naifei and Rusling, 1991; Paramasivam and Anandhan, 2005), as well as in the preparation of polymer nanocomposites (Liu and Wu, 2001; Merinska et al., 2002), for the sorption of organic pollutants (Akçay, 2006; Yapar et al., 2005; Yilmaz and Yapar, 2004), and even for gas retention (Volzone et al., 2006). On the other hand, several works have reported the uptake of heavy metals by organoclays from batch sorption studies (Jaber et al., 2005; Stathi et al., 2007). Most of these studies show evidence that organoclays are potential candidates used as heavy metal sensors as the great affinity of the organic modifier for such target species can be maintained in a durable way. This prominent aspect was not widely investigated in the literature, even if the possibility of exploiting organoclays in connection to electrochemistry was successfully shown (Filho and do Carmo, 2006). These authors have exploited the strong sorptive capability of an organoclay issued from the intercalation of hexadecyltrimethylammonium ions and 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol in montmorillonite for the determination of mercury(II) ions.

In a previous study, our group has reported the use of montmorillonite intercalated by 1,10-phenanthroline for the detection of lead at the sub-nanomolar level by the means of a carbon paste electrode (Bouwe et al., 2011). The present work follows these lines and focuses on the building, by a simple method, of a mechanically stable and more sensitive sensor for the electrochemical quantification of the same pollutant. To this end, organoclays were prepared by one step co-intercalation of cetyltrimethylammonium ions and thiourea in a smectite. Thanks to the metal ion retention by surfactant-based organoclays (Jaber et al., 2005; Stathi et al., 2007) and the known affinity of thiourea for lead(II) species (Dongre, 1998; Lane et al., 1958) one can anticipate a synergistic effect of these two clay mineral modifiers. The organoclays were characterized in detail and then used as thin films coated on GCE for the preconcentration and subsequent determination of trace amounts of Pb(II) species.

2. Experimental

2.1. Clay material, chemicals and reagents

The starting clay mineral used in this study, named “Sa”, was collected on Sabga hills in the western region of Cameroon (Central Africa). Its chemical composition and structural formula are provided elsewhere (Wagheu et al., 2013). It is characterized by a cation exchange capacity (CEC) of 78.2 meq per 100 g and a specific surface area (N_2 adsorption–desorption, BET) of $86 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. All chemicals and reagents used in both the material synthesis and the electrochemical experiments were of analytical grade, and used as received. Solutions were prepared with deionized water ($18 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-1}$) from a Millipore milliQ water purification system. The 1000 mg L^{-1} stock solution of Pb^{2+} (Prolabo), $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (>99%, Prolabo) and $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ (Alfa) were reagent grade and used as received. Acid solutions used as electrolytes were obtained by diluting

commercial solutions of HCl (37%, Prolabo), H_2SO_4 (98%, Prolabo) and HNO_3 (70%, Normapur). NaCl (Prolabo) was used for homo-ionic saturation of the pristine clay mineral. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, Prolabo) and thiourea (Merck) were used for clay modification.

2.2. Preparation of organo-clay composites

The collected raw clay material was crushed, ground and sieved through a $100 \mu\text{m}$ sieve to remove the larger non-clay fractions. Before modification, the fine particles of the clay mineral were collected and converted into the sodic homo-ionic form and labeled Sa(Na). The procedure used to collect fine particles is described elsewhere (Ngameni et al., 2006; Tcheumi et al., 2010).

The synthesis of organoclays was performed as follows. Firstly, solutions containing the modifying agents (CTAB and thiourea) in various concentrations were prepared; the amount of thiourea was kept constant (7.5 times the CEC of the clay) while quantities of surfactant were varied to correspond respectively to 0; 0.25; 0.5; 0.75 and 1 time the CEC of the clay mineral. Secondly, 0.1 g of Sa(Na) was dispersed in 5 mL of water at $\text{pH} = 7$, and added to 10 mL of the above solutions. The mixtures were then mechanically stirred for 48 h at room temperature. After stirring, the dispersions were left to stand for 2 days and each collected product was first washed with 10 mL of deionized water and then with 20 mL of a mixture of water and ethanol (95/5% v/v). After the second washing, the dispersion was centrifuged and the hybrid material was recovered and kept as dispersion in deionized water (ponderal concentration: 8 g L^{-1}).

After a 24 hour stay, the dispersion was sonicated for 5 min and used to prepare the working electrodes (see Section 2.4). Five organoclays were prepared and they are denoted $\text{Sa}(\text{CTA}_x\text{T})$ where x represents the amount of CTA^+ ions in relation with the CEC of the clay ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1), and T stands for thiourea.

2.3. Characterization techniques

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the starting clay mineral and organoclays were recorded at room temperature using a classical powder diffractometer (X'PERT PRO/Philips) equipped with a Cu anode ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) and using a generator voltage of 45 kV and a current of 40 mA.

Specific surface areas and pore volumes were evaluated by the B.E.T. method from N_2 adsorption–desorption experiments performed at 77 K in the relative pressure range from 10^{-5} to 0.99, using a Coulter Omnisorp 100 apparatus (model ASAP 2010 V 3.02 G). Prior to each measurement, the sample was outgassed at $105 \text{ }^\circ\text{C}$ under vacuum for 16 h.

FTIR spectra were recorded at room temperature in the spectral range from 4500 to 375 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} , on a spectrometer (Alpha, Bruker Optics) equipped with the Opus/Mentor software which provides an intuitive interface and facilitates the analysis of scans.

The amount of organic modifiers on the organoclay was estimated using a UV spectrophotometer (Agilent Technologies Cary 60 UV–Vis) and elemental analysis. In the former case, a precise amount of the organoclay was shaken for 24 h in an acidified mixture of water/ethanol (70/30 v/v, $\text{pH} 1.5$) medium to remove the organic compounds and then, the filtrate was analyzed using the UV spectrophotometer. Elemental analysis (C, H, N and S) was performed on both the pristine clay mineral and the organoclay samples using a Thermofinnigan Flash EA 1112 instrument (University of Lorraine, France).

2.4. Preparation of the working electrode, electrochemical equipment and procedures

The glassy carbon electrodes (GCE) were previously polished with alumina slurries of different size (1, then $0.05 \mu\text{m}$) on billiard cloth. They were then placed in a 1:1 ethanol–water solution and properly cleaned in a sonicator for 10 min to eliminate any remaining alumina

particles. The thin clay mineral film working electrode was prepared by “drop coating” 20 μL of the aqueous dispersion of $\text{Sa}(\text{CTA}_x\text{T})$ on the active surface (3 mm in diameter) of the GCE. The clay mineral modified electrodes, denoted $\text{GCE}/\text{Sa}(\text{CTA}_x\text{T})$ were stored at room temperature for about 4 h to ensure their complete drying before use.

The ion-exchange and permselectivity capabilities of the organoclay films were examined by multisweep cyclic voltammetry (MSCV), i.e., according to the so-called ion exchange voltammetry method (Wielgos and Fitch, 1990), using $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ and $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ as redox probes (in 0.1 M KCl solution at a given pH). The accumulation (or repelling) process was appreciated by comparing the signal obtained at modified electrodes to those recorded using the bare GCE.

The electrochemical procedure for lead analysis by stripping voltammetry is described elsewhere (Bouwe et al., 2011). Briefly, two successive steps were involved: (a) the preconcentration of Pb^{2+} ions under open-circuit conditions and (b) the voltammetric detection of these accumulated species in a separate medium. Step (b) consisted to apply an electrolysis potential for a given time to ensure the reduction of all accumulated Pb^{2+} ions (the detection medium was acidic (pH 1) to allow the quantitative desorption of Pb^{2+} ions). The detection was then achieved by anodic stripping in the square wave voltammetry (SWV) mode. After each voltammetric detection, the surface of the electrode was renewed by simply shaking the electrode in the detection medium until obtaining a flat signal before being used for next accumulation.

3. Results and discussion

3.1. Physico-chemical characterization of organoclays

3.1.1. Structural characterization

Fig. S1 (see supporting information) shows the XRD patterns of the sodium exchanged smectite ($\text{Sa}(\text{Na})$) before and after its modification by intercalation with CTA^+ ions. The starting clay mineral curve presents a broad peak at low 2θ values (basal spacing $d_{001} = 1.20$ nm), characteristic of a poor crystallized material, in agreement with previous reported data on the same material (Wagheu et al., 2013). The interaction between the clay mineral and the surfactant in concentration varying from 0.25 to 1 CEC induces a change in the basal reflections, leading to a shift of the d_{001} diffraction peak from 1.38 nm ($\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25})$) to 1.89 nm ($\text{Sa}(\text{CTA}_{1.0})$). In respect to $\text{Sa}(\text{Na})$, this corresponds to an expansion of 0.18 nm and 0.69 nm respectively, bringing evidence of the intercalation of CTA^+ ions within the interlayer space of the clay mineral. This phenomenon is fully described in the literature, and it is known that the arrangement of the surfactant molecules depends on both the alkyl chain length and the amount of the modifier used for the modification (Lee et al., 2005; Mojovic et al., 2011). Based on these parameters, organoclays with monolayer, bilayer, pseudotrimolecular and paraffin layers configuration of the alkylammonium ions within the interlayer region of smectite can be obtained. In the present study, at a loading level of CTA^+ ions equal to 0.25 CEC ($\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25})$), the d_{001} value is 1.38 nm which is indicative of an arrangement in a monolayer configuration of the surfactant between the clay sheets (De Paiva et al., 2008). The organoclays with surfactant concentration equal to 0.5, 0.75 and 1 CEC present symmetrical peaks, with d_{001} values of 1.74 nm, 1.79 nm and 1.89 nm respectively. A bilayer arrangement of alkylammonium ions between the clay layers thus occurs for $\text{Sa}(\text{CTA}_{0.50})$ and $\text{Sa}(\text{CTA}_{0.75})$ while the same ions adopt a pseudotrimolecular configuration in $\text{Sa}(\text{CTA}_{1.0})$ material (De Paiva et al., 2008; Mojovic et al., 2011).

To solutions containing the same amount of CTA^+ ions which were used to prepare $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$ materials, thiourea was added in large excess of the CEC of the clay mineral as described in the experimental section. On the XRD curves corresponding to CTA^+ /thiourea clay mineral complexes (Fig. S1(b)), the basal spacing were observed at 1.44, 1.78, 1.82 and 1.99 nm for $\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25}\text{T})$, $\text{Sa}(\text{CTA}_{0.50}\text{T})$, $\text{Sa}(\text{CTA}_{0.75}\text{T})$ and $\text{Sa}(\text{CTA}_{1.0}\text{T})$ respectively. These values correspond to slight expansions

of the interlayer space in the presence of thiourea. Actually, it is not straightforward to establish a correlation between the thiourea/surfactant ratio and the evolution in the basal spacing. The results obtained suggest however the co-intercalation of both types of organic modifiers between the layers of the smectite. For $\text{Sa}(\text{Na,T})$, the difference in d -spacing is different from that recorded for $\text{Sa}(\text{Na})$, and it can be reasonably assumed that thiourea is co-intercalated with CTA^+ within the clay mineral. This can occur either via hydrophobic interactions with the surfactant phase, or via electrostatic interactions in the surfactant clay layer region (owing to the Zwitterionic properties of thiourea (Dongre, 1998), which is thus likely to be sandwiched between CTA^+ species and the negatively-charged clay surface), or as a result of both processes. The amounts of thiourea and CTA^+ in the organoclays are listed in Table 1.

3.1.2. Porosity measurements

The nitrogen adsorption–desorption isotherms of the pristine clay mineral and all the organoclays prepared in this work were recorded, and Fig. S2 (see Supporting Information) shows these isotherms for organoclays containing both CTA^+ and thiourea. The curves for $\text{Sa}(\text{Na})$, $\text{Sa}(\text{Na,T})$ and $\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25}\text{T})$ are characterized by a relative large hysteresis loop illustrative of mesoporous structure with a great contribution from mesopores (Mojovic et al., 2011; Wang et al., 2004). The pore volumes of these materials are 0.163, 0.119 and 0.115 cm^3 respectively, and the BET surface areas decrease according to the order $\text{Sa}(\text{Na}) > \text{Sa}(\text{Na,T}) > \text{Sa}(\text{CTA}_{0.25}\text{T})$. This feature is indicative of a change in the textural properties of the clay mineral as nitrogen molecules can no more easily get to some interparticle pores which are occupied by CTA^+ ions and thiourea, as supported by the less and less release of nitrogen gas at $P/P_0 \sim 0.5$ (see Fig. S2 in Supporting Information). The drop in porosity was even more pronounced for $\text{Sa}(\text{CTA}_{0.75}\text{T})$ and $\text{Sa}(\text{CTA}_{1.0}\text{T})$ organoclays (Table 1), consistent with higher amounts of organic moieties in the materials.

The textural data from N_2 adsorption–desorption isotherms are summarized in Table 1 for all materials. There was almost a loss of microporosity for organoclays obtained by the intercalation of only CTA^+ ions, as a result of a compact packing of these ions in the interlamellar layer that block the passage of nitrogen (Wang et al., 2004). By contrast, the presence of thiourea molecules randomly anchored within CTA^+ ions in $\text{Sa}(\text{CTA}_x\text{T})$ materials induces the presence of micropores in the interlayer region of the smectite.

3.1.3. Spectroscopic and chemical analyses

The modification in surface groups of the organoclay complexes was identified by FTIR (Fig. 1). The organoclays show characteristic bands originating mainly from the alkylammonium. The C–H stretching vibrations are observed in modified clays at 2923 and 2851 cm^{-1} . The characteristic band of the CN stretching vibration (ν_{CN}) of CTAB is present at 1471 cm^{-1} (Khaorapong, 2010). The absorption band observed around 3646 cm^{-1} corresponds to the vibrations of OH groups of the clay mineral structure. The absorption bands that appear around 3439 and 1645 cm^{-1} are due to bending vibrations of adsorbed water molecules within the materials.

The intense bands appearing around 1100, 789 and 518 cm^{-1} show the vibration of Si–O and Si–O–Si matrix which constitute the backbone of the clay mineral (layer, sublayer, octahedral and tetrahedral) (Guimaraes et al., 2009; Stathi et al., 2007). A comparison between the FTIR spectra of $\text{Sa}(\text{CTA}_x\text{T})$ organoclays and those of type $\text{Sa}(\text{CTA}_x)$ materials does not show a clear difference. Indeed, some bands (ν_{CN} and ν_{CS} around 1084 cm^{-1} , ν_{CS} at 728 cm^{-1} and δ_{SCN} at 480 cm^{-1}) were expected from thiourea in organoclays in the spectral region from 700 to 1100 cm^{-1} (Bott et al., 1998; Khaorapong, 2010), but they are difficult to evidence because of the appearance in this region of intense and wide bands of Si–O bonds characteristics of the clay mineral backbone.

The successful incorporation of thiourea was however confirmed by elemental analysis and its amount was dependent on the CTA^+ content

Table 1

Summary of data obtained from the physicochemical characterization of the pristine smectite and its organically modified counterparts.

Materials	Initial amount of modifiers in the synthesis medium ^a		Adsorbed amount of modifier on the organoclay		d_{001} (nm)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³)
	CTA ⁺ (mmol g ⁻¹)	Thiourea (mmol g ⁻¹)	CTA ⁺ (mmol g ⁻¹)	Thiourea (mmol g ⁻¹)			
Sa(Na)	0	0	0	0	1.20	91.7	0.163
Sa (CTA _{0.25})	0.20	0	0.19	0	1.38	/	0.010
Sa (CTA _{0.50})	0.39	0	0.39	0	1.74	/	0.008
Sa (CTA _{0.75})	0.59	0	0.54	0	1.79	/	≈ 0.00
Sa (CTA _{1.0})	0.78	0	0.63	0	1.89	/	≈ 0.00
Sa (Na,T)	0	5.86	0	0.05	1.28	69.5	0.119
Sa (CTA _{0.25} ,T)	0.20	5.86	0.14	0.16	1.44	41.0	0.115
Sa (CTA _{0.50} ,T)	0.39	5.86	0.40	0.09	1.78	24.6	0.106
Sa (CTA _{0.75} ,T)	0.59	5.86	0.47	0.07	1.82	18.4	0.092
Sa (CTA _{1.0} ,T)	0.78	5.86	0.60	0.09	1.99	11.5	0.065

^a Expressed per gram of clay in the synthesis suspension.

in the material (i.e., maximal for Sa(CTA_{0.25},T), see Table 1). Actually, the presence of CTA⁺ in the clay mineral is beneficial to thiourea insertion due to favorable interactions, but too high CTA⁺ loadings led to leveling off the amount of immobilized thiourea species, most probably due to steric hindrance, as also supported by significant drop in porosity.

To conclude partially on the structural characterization of Sa(CTA_x,T) materials as revealed by the used techniques, it appears that CTA⁺ ions and neutral thiourea were co-intercalated in smectite by the displacement of sodium ions previously introduced in the interlayer space of the clay. Depending on their amount, the alkylammonium ions lie flat between the clay sheets as monolayer or bilayer wherein thiourea molecules are co-inserted.

3.2. Electrochemical characterization of the CTA⁺/thiourea organoclay complex

MSCV is a convenient electrochemical method for the evaluation of the permeability and ion exchange properties of thin films on electrode surfaces (Etienne et al., 2007; Wielgos and Fitch, 1990). Generally, an enhancement of current responses is observed when favorable chemical interactions occur between the electrode modifier and the redox probe in solution (Tcheumi et al., 2010; Tonle et al., 2004), and the kinetics associated to the process are usually governed by the rate of mass transport through the film (Etienne et al., 2007). The permeability of the CTA⁺/thiourea organoclay complex Sa(CTA_{0.25},T) with the higher micropore volume (see Table 1) was checked upon coating on a glassy carbon electrode (GCE), using [Fe(CN)₆]³⁻ and [Ru(NH₃)₆]³⁺ as redox probes (Fig. 2).

Consistent with previous studies (Ngameni et al., 2006; Tcheumi et al., 2010), the electrochemical signal of [Fe(CN)₆]³⁻ on the GCE/Sa(Na) was about 50% less intense in comparison to that recorded on

the unmodified GCE (Fig. 2a), as explained by electrostatic repulsions between the negatively-charged clay mineral and [Fe(CN)₆]³⁻ anions. On the other hand, [Ru(NH₃)₆]³⁺ cations can easily enter the film and be accumulated by ion exchange, resulting in a great enhancement of the electrode response (Fig. 2d). Such accumulation effect was significantly less when using GCE covered with CTA⁺ intercalated smectite (See Supporting Information, Fig. S3) or with CTA⁺/thiourea organoclay (Fig. 2e) due to restricted diffusion of the probe in the micropores of the organoclays while keeping possible some cation exchange (Tcheumi et al., 2010). On the opposite, the CTA⁺/thiourea organoclay film (i.e., GCE/Sa(CTA_{0.25},T)) exhibited better accumulation behavior for the negatively-charged [Fe(CN)₆]³⁻ probe (Fig. 2b) and this feature was pH-dependent (Fig. 2c). This is explained by favorable electrostatic interactions with CTA⁺ ions (Ngameni et al., 2006) and especially protonated thiourea moieties (lower pH values giving thus rise to larger peak currents). One can also observe on Fig. 2c that varying pH from 7 to 1 induces a shift of peak potentials to the anodic direction (while keeping reversible the [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ couple), which can be explained by enhanced electrostatic interactions (better stabilization of [Fe(CN)₆]⁴⁻ species in more acidic medium where a higher amount of protonated amine groups on thiourea are expected to be formed).

The above electrochemical characterization of the organoclay films has demonstrated that the amine functional groups of thiourea remain active in spite of their confinement in the interlayer region of the smectite, and that the organoclay layer remains permeable to charged redox probes. In the next section, the possible exploitation of the CTA⁺/thiourea organoclay film for the elaboration of a sensor for Pb(II) detection is discussed.

3.3. Application of the organoclays for the electrochemical detection of lead(II)

3.3.1. Preliminary studies

Some preliminary investigations were undertaken to explore the ability of the organoclays to be used as thin films on GCE for electrochemical sensing, and to select the most effective materials for the detection of lead(II). Typical results are shown on Fig. 3, based on a procedure involving a first accumulation at open-circuit (from a 10⁻⁶ mol L⁻¹ Pb(II) solution at pH 3.5), followed by medium exchange (0.1 M HCl) and detection of the preconcentrated species by SWV. All electrodes gave rise to a well-defined signal at potential values between -0.50 and -0.55 V. Significant differences in peak height were however observed depending on the clay mineral type, being lower for the electrode covered by the pristine Sa(Na) clay mineral (Fig. 3a), then increasing by ca. 3 times when using GCE/Sa(Na,T) (Fig. 3b) and by ca. one order of magnitude with GCE/Sa(CTA_{0.25},T) (Fig. 3c). These observations can be rationalized as follow: for the pristine clay mineral, the accumulation occurs only via cation exchange between Na⁺ and Pb²⁺ ions in the interlayer

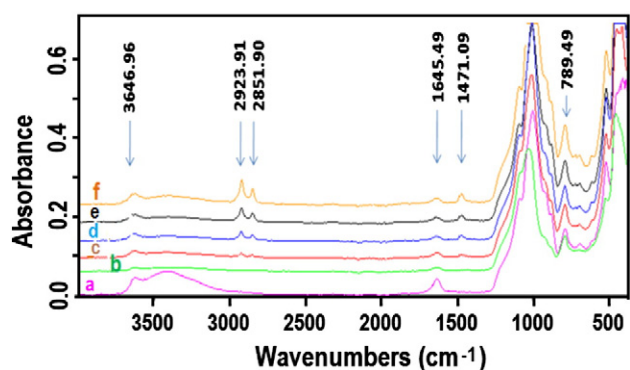


Fig. 1. FTIR spectra (4000–400 cm⁻¹) of a) Sa(Na); b) Sa(Na,T); c) Sa(CTA_{0.25},T); d) Sa(CTA_{0.5},T); e) Sa(CTA_{0.75},T) and f) Sa(CTA_{1.0},T).

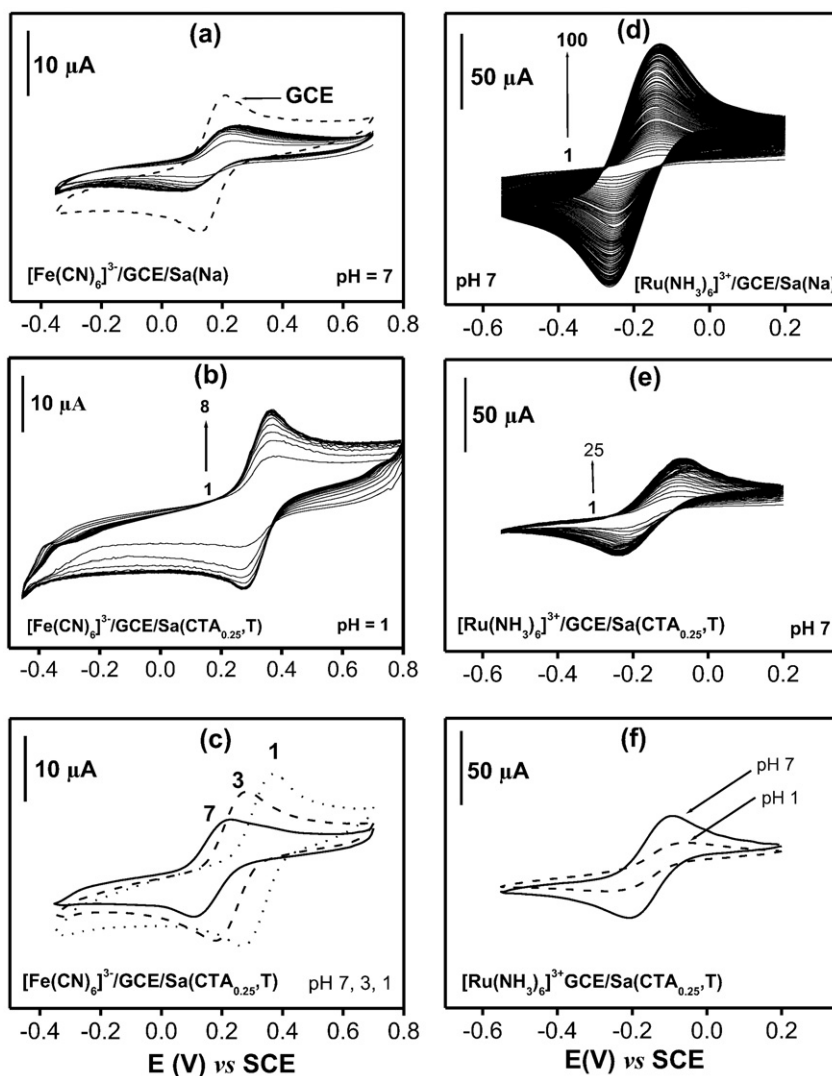


Fig. 2. MSCV curves recorded at 50 mV s^{-1} in $0.1 \text{ M KCl} + 1 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ using the GCE coated with (a): $\text{Sa}(\text{Na})$, (b) and (c): $\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25}, \text{T})$; and in $0.1 \text{ M KCl} + 1 \text{ mM } [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ using the GCE coated with (d): $\text{Sa}(\text{Na})$, (e) and (f): $\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25}, \text{T})$. The pH of the supporting electrolyte is reported on each graph. The dotted line in (a) represents the signal of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ on the bare GCE, and the curves in (c) correspond to steady-state voltammograms.

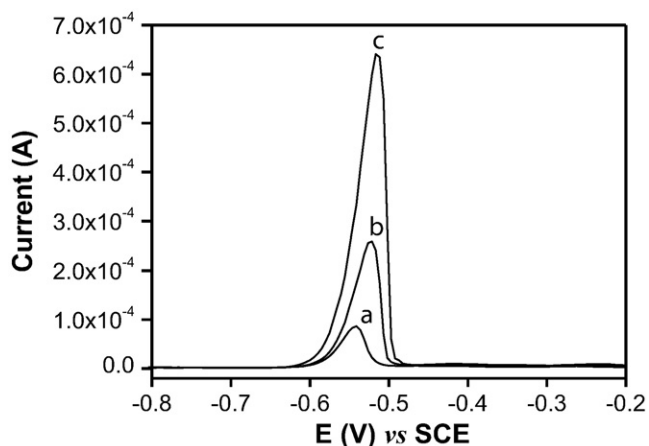


Fig. 3. SWV recorded after 5 min accumulation from an aqueous $10^{-6} \text{ M Pb}^{2+}$ solution at pH 4, on (a): $\text{GCE}/\text{Sa}(\text{Na})$, (b): $\text{GCE}/\text{Sa}(\text{Na}, \text{T})$ and (c): $\text{GCE}/\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25}, \text{T})$. Detection in 0.1 M HCl after 60 s electrolysis at -0.9 V .

region of the smectite (Bouwe et al., 2011; Tonle et al., 2004). When such clay mineral is modified with thiourea, an additional accumulation process is expected to occur via complex formation between Pb^{2+} ions and thiourea thanks to the chelating properties of its amine groups (Erdemoglu et al., 2004; Manochar et al., 2002). And the further increase in peak current for the electrode modified by the organoclay made of co-inserted CTA^+ and thiourea ($\text{GCE}/\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25}, \text{T})$) is explained by an enhanced complexation capacity due to a higher loading of thiourea ligands in the material by contrast to $\text{Sa}(\text{Na}, \text{T})$ (see Table 1). Note that the enhancement of the electrode response can be also due to improved mass transport rates through the organoclay film as a result of increase of the interlayer distance in the presence of thiourea. This illustrates the importance to combine together in the clay matrix the CTA^+ alkylammonium ions and the thiourea ligand, both of which confer to the smectite new patterns of reactivity: the ability of complexing cationic species due to thiourea, and a certain microporosity and expansion of the smectite interlayer region arising from the presence of CTA^+ ions.

The beneficial effect of the intercalated CTA^+ species was however dramatically dependent on their amount in the organoclay, being maximum at 25% of the CEC of the starting clay mineral, it decreased significantly for higher CTA^+ loadings (Fig. 4). This trend can be related to

both the lower contents of thiourea in these materials (decrease in binding capacity) and the decrease in porosity arising from the large amount of CTA^+ in the interlayer (restricted mass transport rates for Pb^{2+} ions to reach the thiourea ligands). An additional effect can also be the electrostatic repulsion between CTA^+ ions and Pb^{2+} cations as observed when clay minerals modified by alkylammonium were tested towards the sorption of cationic species (Joo and Fitch, 1996; Macha and Fitch, 1998). From these investigations, the $\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25},\text{T})$ organoclay was thus chosen for further experiments because it led to the most sensitive detection of Pb^{2+} ions.

Finally, from the practical point of view, one has also to mention that a pretreatment of the organoclay thin film electrode (typically a series of 5 “accumulation/detection” sequences) was necessary to get a stable response in multiple successive experiments. This is due to the hydrophobic character of the organoclay, requiring an uptake of water (swelling), as reported in previous studies (Filho and do Carmo, 2006; Stathi et al., 2007; Yang et al., 2008). After such conditioning step, good reproducibility of the electrochemical response is obtained, with a relative standard deviation less than 2% for 10 successive analyses of 10^{-6} M Pb^{2+} (See Supporting Information, Fig. S4), and the working electrode was checked to be stable for 8 h operating time per day. The reproducibility of the electrode signal was also studied for ten days on the same film at 5 signals per day. The statistical analysis of the recorded responses gave a standard deviation of 5% during the first six days, which confirms good long-term operational stability of the thin film electrode. From the 7th day, the peak current gradually decreased (30% signal drop was noticed at the 9th day) most probably due to some leaching of thiourea ligands over prolonged times in the electrolyte solution.

3.3.2. Optimization of the detection step

Because of the insulating character of the organoclay, the preconcentrated $\text{Pb}(\text{II})$ species must be desorbed prior to be detected and such desorption should be complete as far as quantitative determination is concerned. This desorption is highly dependent on the nature of the supporting electrolyte. Acidic media are generally convenient for the detection step in electroanalysis involving the formation of complexes between chelating groups and cationic species, and this is also the case here as the $\text{Pb}(\text{II})$ –thiourea complex is less stable at low pH values (Shoji et al., 2009). Therefore, the efficiency of four different acidic solutions (HNO_3 , HCl , H_3PO_4 and H_2SO_4) to desorb $\text{Pb}(\text{II})$ accumulated for 5 min on $\text{GCE}/\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25},\text{T})$ was in turn tested, and it came out that HCl gave the highest signal (Fig. 5a). Since the concentration of the acids was the same (0.1 M), this feature was attributed to an anion effect and

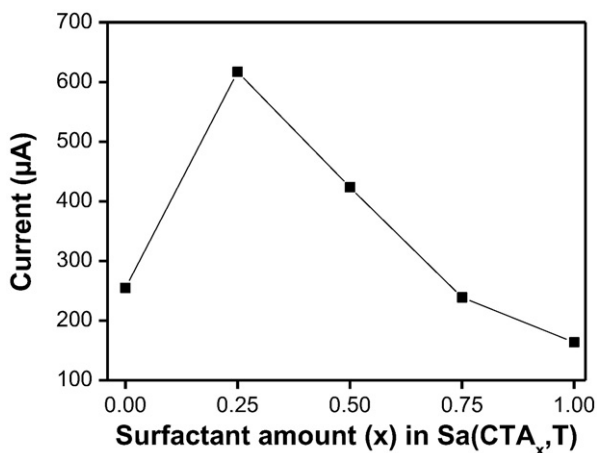


Fig. 4. Variation of the peak current of $\text{Pb}(\text{II})$ on the GCE modified by $\text{Sa}(\text{CTA}_x,\text{T})$ materials containing various amounts of CTAB surfactant (expressed as a function of the CEC of the pristine clay mineral). Detection in 0.1 M HCl upon 5 min accumulation in 10^{-6} M Pb^{2+} (at pH 4). Other conditions as in Fig. 3.

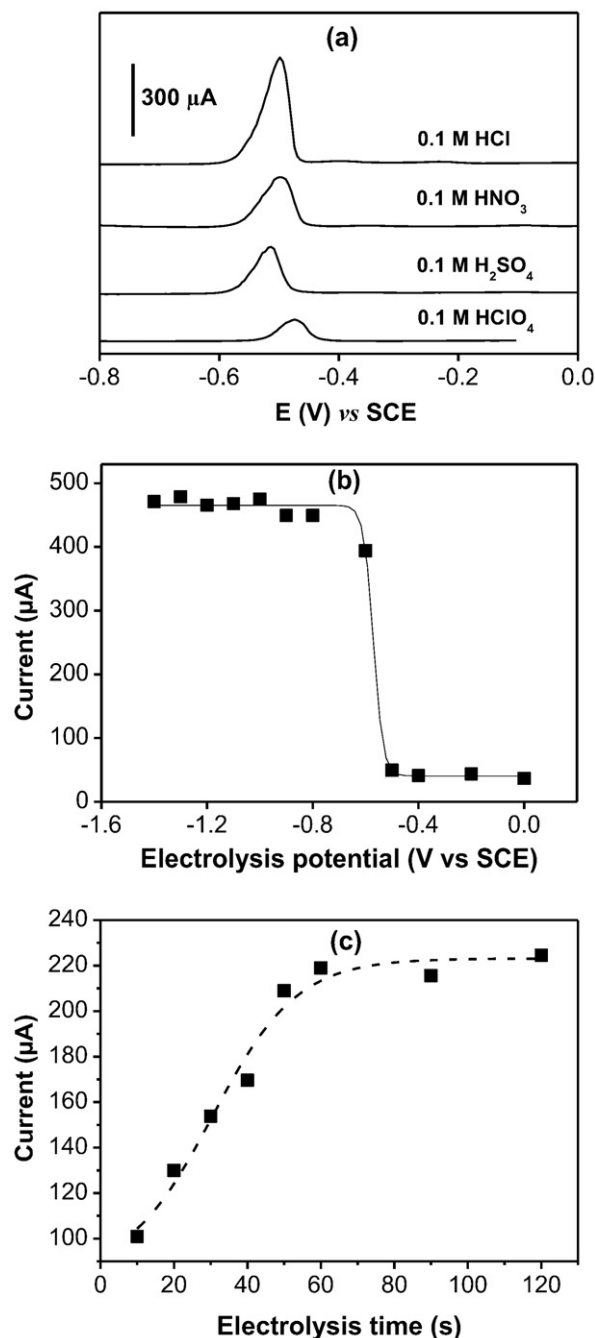


Fig. 5. (a): SWV recorded after 5 min accumulation in 10^{-6} M Pb^{2+} (pH 4). Detection was performed in the medium reported on each curve. ($E_{\text{elect}} = -0.9$ V, $t_{\text{elec}} = 60$ s). (b): Dependence of the $\text{Pb}(\text{II})$ peak current on the electrolysis potential, after 4 min preconcentration in 10^{-6} M Pb^{2+} (pH 4) on $\text{GCE}/\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25},\text{T})$. Detection in 0.1 M HCl , $t_{\text{elec}} = 60$ s. (c): Variation of $\text{Pb}(\text{II})$ signal at $\text{GCE}/\text{Sa}(\text{CTA}_{0.25},\text{T})$ with electrolysis duration. Other conditions as in (a) and (b).

it is actually explained by the ability of Cl^- to form stable complexes with Pb^{2+} , such as $[\text{PbCl}_3]^-$ and $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ (Cesarino et al., 2010; Filho and do Carmo, 2006; Filho et al., 2008), leading to better desorption efficiencies. A 0.1 M HCl solution was thus employed in further experiments as the detecting medium.

Other parameters affecting the performance of the stripping voltammetry detection technique applied after preconcentration of $\text{Pb}(\text{II})$ are the electrolysis potential (E_{elec}) and its duration time (t_{elec}). The dependence of $\text{Pb}(\text{II})$ peak current on E_{elec} is shown in Fig. 5b: no response was obtained at values less cathodic than -0.5 V, because Pb^{2+} cannot be reduced in that region. The detection then started

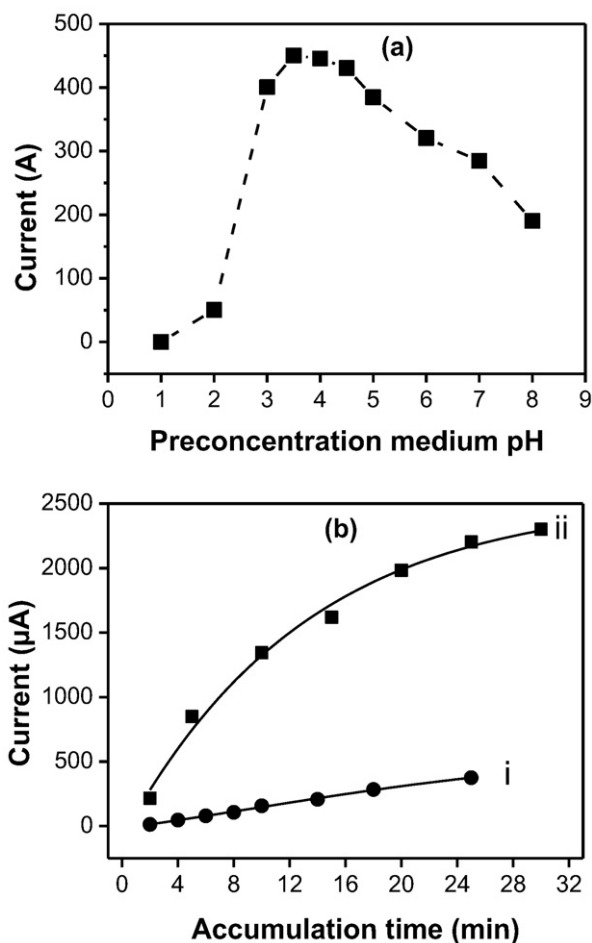


Fig. 6. (a): Evolution of peak intensities at GCE/Sa(CTA_{0.25},T) as a function of the pH of the accumulating medium ($E_{\text{elect}} = -0.9$ V, $t_{\text{elec}} = 60$ s, $t_{\text{accum}} = 4$ min, detection in 0.1 M HCl). (b): Effect of accumulation duration at GCE/Sa(CTA_{0.25},T) in solutions containing Pb(II) at 10^{-7} M (i) and 10^{-6} M (ii). Other conditions as in (a).

to be effective at -0.6 V, and maximum values for E_{elec} obtained between -0.7 V and -1.4 V. A value of $E_{\text{elec}} = -0.9$ V was used in further experiments. Fig. 5c shows the effect of duration of electrolysis in the t_{elec} range from 0 to 120 s (after 2 min preconcentration in 10^{-6} M Pb²⁺): the current signals increased with t_{elec} between 10 and 60 s, and then remained almost constant. Hence, the reducing potential should be applied for at least 60 s, as performed in further experiments.

3.3.3. Factors affecting the accumulation step and calibration graph

For the preconcentration at open-circuit of Pb(II), three factors are of key importance: the pH of accumulation medium, the accumulation time (t_{accum}) and the concentration of the analyte. Yet, the diffusion of Pb(II) to the binding sites at the modified electrode is expected to be influenced on one hand by the speciation of the analyte which is related to the pH, and on another hand by the time necessary for the analyte to reach these sites located into the bulk of the organoclay. Using the preselected optimal parameters ($E_{\text{elec}} = -0.9$ V, $t_{\text{elec}} = 60$ s), the influence of pH in the preconcentration medium on the peak current obtained for 4 min accumulation in 10^{-6} M Pb(II) is shown in Fig. 6a. The electrode response was almost zero in highly acidic media (pH < 2), because thiourea is protonated and the Pb(II)–thiourea complex not stable at so low pH values. Above pH 2, which corresponds to the pK_a of thiourea (Sengupta et al., 2000), the peak current increased sharply due to Pb(II) complexation by neutral thiourea and reached highest values for pH between 3.5 and 4.5. The overall stability constants of the simple Pb(II)–thiourea complexes in solution are $\log\beta_1 = 0.48$, $\log\beta_2 = 1.00$, $\log\beta_3 = 0.78$ and $\log\beta_4 = 2.12$ (Dongre, 1998), but these values are

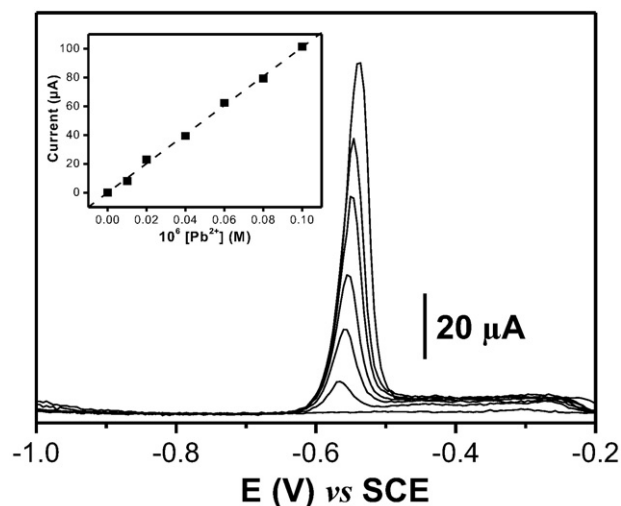


Fig. 7. SWV of Pb²⁺ signal recorded at GCE/Sa(CTA_{0.25},T) under optimized conditions, in 0.1 M HCl after 10 min preconcentration in an aqueous medium containing Pb²⁺ in the range from 0.01 μM to 0.1 μM. Inset shows the corresponding calibration graph.

expected to be different in the confined medium of the organoclay. The further increase of pH caused a gradual decrease in the electrode signal, which is explained by unfavorable Pb(II) speciation (Pb²⁺ is progressively replaced by hydrolyzed products such as Pb₄(OH)₄⁴⁺ or Pb₆(OH)₈⁴⁺ (Baes and Mesmer, 1976)). As a result, pH 3.5 was selected for the preconcentration of Pb(II) prior to its detection.

As previously mentioned, the amount of Pb(II) bound to the organoclay at the electrode is expected to depend on the preconcentration duration. Keeping each of the parameters already investigated to its optimized value, the peak current was recorded as a function of accumulating time for two Pb(II) concentrations (Fig. 6b). It is shown that for a quite diluted Pb(II) solution ($[Pb^{2+}] = 10^{-7}$ M, curve i), a linear relationship is found between the peak current and the preconcentration step time, indicating that some adsorbing sites are still available on the electrode surface even after 26 min accumulation. For a more concentrated Pb(II) solution ($[Pb^{2+}] = 10^{-6}$ M, curve ii), the electrode signal increased gradually with time below 20 min, then it tended to level off, indicating a progressive saturation of the binding sites. In contrast to the result obtained for diluted solutions, the dependence between t_{accum} and Pb(II) peak current was not linear.

The final and most important parameter to be investigated is the concentration of Pb(II) in the accumulating medium. Since the target herein was the detection of Pb(II) at trace levels, the current response was studied towards Pb(II) concentration in the range from 10 nM to 100 nM using the optimized experimental and 10 min accumulating time. Fig. 7 shows that the SWV response increased with Pb(II) concentration, and the calibration graph (inset) was linear over the investigated Pb(II) concentration ($I_p(A) = 1010.58[Pb^{2+}] (M) + 7.57 \times 10^{-8}$) with a correlation coefficient of 0.9989.

The detection limit was estimated to be 2.9×10^{-11} M, on the basis of a signal to noise ratio of 3. This value is lower than those obtained for Pb(II) using electrodes modified with other aluminosilicates (natural or organo) silica-based porous materials (Bouwe et al., 2011; Cesarino et al., 2010; Luo et al., 2010; Yuan et al., 2004).

3.3.4. Interference study and application

The selectivity of the GCE/Sa(CTA_{0.25},T) sensor was evaluated in the presence of common ions expected to influence the stripping current of Pb(II). Thus, these ions were intentionally introduced at known concentrations (prior to the preconcentration step) into a 2.0×10^{-7} M Pb(II) solution. Upon 5 min accumulation at open-circuit, the signal of Pb(II) was recorded and the results obtained are summarized in Table 2. The presence of Cd(II) ions even at concentrations 10 times greater than

Table 2
Percentage of variation in the anodic peak current of 2×10^{-7} M Pb(II), recorded in the absence (100%) and in the presence of others ionic species introduced in relation to Pb(II) concentration.

Added ion	Concentration of added ions (in mol L ⁻¹) in relation to Pb(II) concentration								
	0.1[Pb ²⁺]	0.2[Pb ²⁺]	0.4[Pb ²⁺]	0.8[Pb ²⁺]	[Pb ²⁺]	2[Pb ²⁺]	4[Pb ²⁺]	8[Pb ²⁺]	10[Pb ²⁺]
Cd ²⁺	96.16	98.48	97.30	96.72	99.91	97.13	97.20	99.35	92.09
Hg ²⁺	102.7	99.68	107.2	108.3	108.3	104.6	110.7	111.8	108.4
Cu ²⁺	99.39	100.4	102.7	106.8	98.76	80.77	30.32	10.05	2.014
Ag ⁺	99.60	95.56	80.50	70.05	53.03	40.87	34.13	14.93	10.98

that of Pb(II) does not induce a significant variation of Pb(II) anodic peak current. When Hg(II) was added, a small increase in the Pb(II) signal was observed, probably due to a codeposition of Hg(0) during the detection step. A significant interference was noticed when Cu(II) and Ag(I) were added in amounts respectively equal to two times and 0.4 time the concentration of the target analyte. This observation can be explained by the relatively good affinity displayed by Ag⁺ and Cu²⁺ ions towards the amine groups of thiourea present on the organoclay. The interference of some other cations, not listed in Table 2, was also studied: a 100-fold excess of Zn²⁺ and Fe³⁺, and a 1000-fold excess of Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ and NO₃⁻ had no effect on the detection of 2.0×10^{-7} M Pb(II).

The versatility of the proposed system was further demonstrated by using the GCE/Sa(CTA_{0.25},T) sensor for the determination of Pb(II) in laboratory tap water. To that end, a known volume of water was introduced in the electrochemical cell and then analyzed by using the optimized parameters established in previous sections: no signal related to Pb(II) was recorded (See supporting information, Fig. S5). By spiking the tap water by Pb(II) to reach a final concentration of 3.00×10^{-7} M, a recovery amount of 2.96×10^{-7} M (corresponding to 98.66% of added Pb(II)) was obtained. This demonstrated that the method developed herein could be applied to analyze water polluted by this heavy metal.

4. Conclusion

This work has demonstrated that organoclays can be obtained by the one step co-intercalation of alkylammonium ions and thiourea in the interlayer of smectite, leading to functionalized materials with interesting properties. The applicability of such materials for the building of a low-cost amperometric sensor was successfully achieved upon their coating onto the surface of a glassy carbon electrode. The chelating groups of thiourea remain accessible in the vicinity of film modified electrode, allowing the quantification of Pb(II) by anodic stripping square wave voltammetry. This quantification depends mainly on the parameters influencing the preconcentration and detection steps involved in the electroanalysis of Pb(II), and it was found that in proper conditions, Pb(II) could be determined in water to sub-nanomolar level (detection limit: 2.9×10^{-11} M).

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.014>.

Acknowledgments

IKT acknowledges the support of the Academy of Science for the Developing World (Grant no. 12-117 RG/CHE/AF/AC-G; UNESCO FR: 12-117 RG/CHE/AF/AC-G). The financial support from AIRE-Sud, a programme from the French Ministry of Foreign and European Affairs implemented by the Institut de Recherche pour le Développement (IRD-DSF) is gratefully acknowledged.

References

Akçay, M., 2006. Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: thermodynamic and kinetic calculations. *J. Colloid Interface Sci.* 296, 16–21.

- Baes, F.C., Mesmer, R.E., 1976. *The Hydrolysis of Cations*. In: Krieger Publishing Company (Ed.), Wiley, New-York.
- Bott, R.C., Bowmaker, G.A., Davis, C.A., Jones, B.E., 1998. Crystal structure of [Cu₄(tu)₇]SO₄·H₂O and vibrational spectroscopic studies of some copper(I) thiourea complexes. *Inorg. Chem.* 37, 651–657.
- Bouwe, R.G.B., Tonle, I.K., Sadok, L., Ngameni, E., Detellier, C., 2011. Structural characterization of 1,10-phenanthroline-montmorillonite intercalation compounds and their application as low-cost electrochemical sensors for Pb(II) detection at the sub-nanomolar level. *Appl. Clay Sci.* 52, 258–265.
- Carregalo, S., Merkoçi, A., Salvador, A., 2004. Application of graphite-epoxy composites electrodes in differential pulse anodic stripping voltammetry of heavy metals. *Microchim. Acta* 147, 245–251.
- Cesarino, I., Cavalheiro, E.T.G., Brett, C.M.A., 2010. Simultaneous determination of cadmium, lead, copper and mercury ions using organofunctionalised SB-15 nanostructured silica modified graphite-polyurethane composite electrode. *Electroanalysis* 22 (1), 61–68.
- Coche-Guerente, L., Deprez, V., Labbe, P., 1998. Characterization of organosilasesquioxane intercalated-laponite-clay modified electrodes and (bio)electrochemical applications. *J. Electroanal. Chem.* 458, 73–86.
- De Paiva, L.B., Morales, A.R., Valenzuela Diaz, F.R., 2008. Organoclays: properties, preparation and applications. *Appl. Clay Sci.* 42, 8–24.
- Dogan, T.B., Sibel, A.O., Bengi, U., 2010. The analytical application of square wave voltammetry on pharmaceutical analysis. *The Open Chem. Biomed. Methods J.* 3, 56–73.
- Dongre, V.G., 1998. Polarographic study of mixed ligand complexes in aqueous medium: lead(II)-thiourea-glutamate system. *Asian J. Chem.* 10, 723–729.
- Elliott, P., Arnold, R., Barltrop, D., Thornton, I., House, I.M., Henry, J.A., 1999. Clinical lead poisoning in England: an analysis of routine sources of data. *Occup. Environ. Med.* 56, 820–824.
- Erdemoglu, M., Erdemoglu, S., Sayilkan, F., Akarsu, M., Sener, S., Sayilkan, H., 2004. Organofunctional modified pyrophyllite: preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property. *Appl. Clay Sci.* 27, 41–52.
- Etienne, M., Quach, A., Grosso, D., Nicole, L., Sanchez, C., Walcarius, A., 2007. Molecular transport into mesostructured silica thin films: electrochemical monitoring and comparison between P6m, P6₃/mmc and Pm3n structures. *Chem. Mater.* 19, 844–856.
- Filho, D.N.L., do Carmo, D.R., 2006. Study of an organically modified clay: selective adsorption of heavy metal ions and voltammetric determination of mercury(II). *Talanta* 68, 919–927.
- Filho, D.N.L., Giovana, L.O., Geovanna, P., Reginaldo, M.C., Carmo, D.R., Andre, H.R., 2008. Voltammetry of mercury(II) based on an organo-clay modified graphite electrode. *Portugaliae Electrochim. Acta* 26, 163–179.
- Guimaraes, A.M.F., Cimineli, V.S.T., Vasconcelos, W.L., 2009. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. *Appl. Clay Sci.* 42, 410–414.
- Haefliger, P., 2011. Brief Guide to Analytical Methods for Measuring Lead in Paint. World Health Organisation, Geneva (http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/lead_paint.pdf), accessed 24. 08. 2013).
- Huang, W., Yang, C., Zhang, S., 2002. Anodic stripping voltammetric determination of mercury by use of a sodium montmorillonite-modified carbon-paste electrode. *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 998–1001.
- Jaber, M., Miehle-Brendle, J., Michelin, L., Delmotte, L., 2005. Heavy metal retention by organoclays: synthesis, applications, and retention mechanism. *Chem. Mater.* 17, 5275–5281.
- Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.* 68, 167–182.
- Joo, P., Fitch, A., 1996. Ionic and molecular transport in hydrophobized montmorillonite films: an electrochemical survey. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2681–2686.
- Khaorapagong, N., 2010. In situ complexation of thiourea in the interlayer space of copper(II)-montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 50, 414–417.
- Lane, T.J., Lane, C.S.C., Ryan, J.A., Britten, E.F., 1958. A polarographic study of thiourea complexes of cadmium and lead in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 315–318.
- Lee, S.Y., Echo, W.J., Kim, K.J., Ahn, J.H., Lee, M., 2005. Interaction between cationic surfactants and montmorillonites under non equilibrium condition. *J. Colloid Interface Sci.* 284, 667–673.
- Liu, X., Wu, Q., 2001. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer* 42, 10013–10019.
- Luo, L., Wang, X., Ding, Y., Li, Q., Jia, J., Deng, D., 2010. Voltammetric determination of Pb²⁺ and Cd²⁺ with montmorillonite-bismuth-carbon electrodes. *Appl. Clay Sci.* 50, 154–157.
- Macha, S.M., Fitch, A., 1998. Clays as architectural units at modified-electrodes. *Microchim. Acta* 128, 1–18.
- Manisankar, P., Vedhi, C., Viswanathan, S., Prabu, H.G., 2004. Investigation on the usage of clay modified electrode for the electrochemical determination of some pollutants. *J. Environ. Sci. Health B* 39, 89–100.
- Manisankar, P., Selvanathan, T.G., Vedhi, C., 2005. Utilization of sodium montmorillonite clay-modified electrode for the determination of isoproturon and carbendazim in soil and water samples. *Appl. Clay Sci.* 29, 249–257.

- Manochar, D.M., Krishnan, K.A., Anirudhan, T.S., 2002. Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry waste water using 2-mercaptobenzimidazole-clay. *Water Res.* 36, 1609–1619.
- Mbouguen, J.K., Tonle, I.K., Walcarius, A., Ngameni, E., 2011. Electrochemical response of ascorbic acid and uric acid at organoclay film modified glassy carbon electrodes and sensing applications. *Talanta* 85, 754–762.
- Merinska, D., Malac, Z., Pospisil, M., Weiss, Z., Chmielova, M., Capkova, P., Simonik, J., 2002. Polymer/clay nanocomposites on MMT/ODTA intercalates. *Compos. Interf.* 9, 529–540.
- Mirceski, V., Komorsky-Lovric, S., Lovric, M., 2007. Square Wave Voltammetry Theory and Application. In: Scholz, F. (Ed.), Springer-Verlag, Berlin.
- Mojovic, Z., Jovic-Jovici, N., Milutinovic-Nikolic, A., Bankovic, P., Rabi-Stankovic, A.A., Jovanovic, D., 2011. Phenol determination on HDTMA-bentonite-based electrodes. *J. Hazard. Mater.* 194, 178–184.
- Mortada, W.I., Sobh, M.A., El-Defrawy, M.M., Farahat, S.E., 2001. Study of lead exposure from automobile exhaust as a risk for nephrotoxicity among traffic policemen. *Am. J. Nephrol.* 21, 274–279.
- Mousty, C., 2010. Biosensing applications of clay-modified electrodes: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 396, 315–325.
- Naifei, H., Rusling, J.F., 1991. Surfactant-intercalated clay films for electrochemical catalysis. Reduction of trichloroacetic acid. *Anal. Chem.* 63, 2163–2168.
- Navratilova, Z., Kula, P., 2003. Clay modified electrodes: present applications and prospects. *Electroanalysis* 15, 837–846.
- Ngameni, E., Tonle, I.K., Apohkeng, J.T., Bouwé, R.G.B., Jieumboué, A.T., Walcarius, A., 2006. Permselective and preconcentration properties of a surfactant-intercalated clay modified electrode. *Electroanalysis* 18, 2243–2250.
- Paramasivam, M., Anandhan, G., 2005. Electrocatalytic reduction of dioxygen on 9,10-anthraquinones-incorporated clay-modified glassy carbon electrodes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 78, 1783–1790.
- Sengupta, P.S., Ghosh, S., De, G.S., 2000. Kinetics and mechanism of the interaction of thiourea with cis-diaquaethylene-diamineplatinum(II) perchlorate in aqueous medium. *Transit. Met. Chem.* 25, 279–282.
- Shoji, T., Sakurako, K., Koji, N., Yoshiko, M., 2009. Surfactant gel extraction of gold(III), palladium(II), platinum(II), and lead(II) as thiourea-complexes. *Anal. Sci.* 25, 723–726.
- Stathi, P., Litina, K., Gournis, D., Giannopoulos, T.S., Deligiannakis, Y., 2007. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *J. Colloid Interface Sci.* 316, 298–309.
- Tcheumi, H.L., Tonle, I.K., Ngameni, E., Walcarius, A., 2010. Electrochemical analysis of methylparathion pesticide by a gemini surfactant-intercalated clay-modified electrode. *Talanta* 81, 972–979.
- Tonle, I.K., Ngameni, E., Walcarius, A., 2004. From clay to organoclay film modified electrodes: tuning charge selectivity in ion exchange voltammetry. *Electrochim. Acta* 49, 3435–3443.
- Volzone, C., Rinaldi, J.O., Ortega, J., 2006. Retention of gases by hexadecyltrimethyl ammonium-montmorillonite clays. *J. Environ. Manag.* 79, 247–252.
- Wagheu, K.J., Forano, C., Hoggan, P.B., Tonle, I.K., Ngameni, E., Mousty, C., 2013. Electrochemical determination of mesotrione at organoclay modified glassy carbon electrodes. *Talanta* 3, 337–343.
- Wang, C.C., Juang, L.C., Lee, C.K., Hsu, T.C., Lee, J.F., Chao, H.P., 2004. Effect of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 208, 27–35.
- Wielgos, T., Fitch, A., 1990. A clay-modified electrode for ion-exchange voltammetry. *Electroanalysis* 2, 449–454.
- Yang, H., Xu, R., Xue, X., Li, F., Li, G., 2008. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal. *J. Hazard. Mater.* 152, 690–698.
- Yapar, S., Ozbudak, V., Lopes, a., 2005. Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyltrimethylammonium-bentonite. *J. Hazard. Mater.* 121, 135–139.
- Yilmaz, N., Yapar, S., 2004. Adsorption properties of tetradecyl and hexadecyltrimethylammonium bentonites. *Appl. Clay Sci.* 27, 223–228.
- Yuan, S., Chen, W., Hu, S., 2004. Simultaneous determination of cadmium (II) and lead (II) with clay nanoparticles and anthraquinone complexly modified glassy carbon electrode. *Talanta* 64, 922–928.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

Square wave voltammetric detection by direct electroreduction of parnitrophenol (PNP) using an organosmectite film-modified glassy carbon electrode

Guy B.P. Ngassa^a, Ignas K. Tonlé^{a,b,*}, Emmanuel Ngameni^{a,**}

^a Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, The University of Yaounde 1, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

^b Chemistry of Materials and Electrochemistry, Faculty of Science, University of Dschang, P.O. Box 67, Dschang, Cameroon

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 January 2015

Received in revised form

12 October 2015

Accepted 12 October 2015

Available online 19 October 2015

Keywords:

Paranitrophenol

Electroreduction

Organosmectite

Film modified electrode

Voltammetric detection

ABSTRACT

This work describes the development of a low-cost and reliable adsorptive stripping voltammetric method for the detection of PNP in water. Organoclays were prepared by intercalation in various loading amounts of cetyltrimethylammonium ions (CTA⁺) in the interlayer space of a smectite-type clay mineral. Their structural characterization was achieved using several techniques including X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption–desorption (BET method) and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) that confirmed the intercalation process and the presence of the surfactant ions within the clay mineral layers. Using [Fe(CN)₆]³⁻ and [Ru(NH₃)₆]³⁺ as redox probes, the surface charge and the permeability of the starting clay mineral and its modified counterparts were assessed by multisweep cyclic voltammetry, when these materials were coated on the surface of a glassy carbon electrode (GCE). In comparison with the bare GCE, the organoclay modified electrodes exhibited more sensitive response towards the reduction of parnitrophenol (PNP). Under optimized conditions, a calibration curve was obtained in the concentration range from 0.2 to 5.2 μmol L⁻¹; leading to a detection limit of 3.75 × 10⁻⁸ mol L⁻¹ (S/N=3). After the study of some interfering species on the electrochemical response of PNP, the developed sensor was successfully applied to the electroanalytical quantification of the same pollutant in spring water.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The presence of organic micropollutants (OMP) accidentally or deliberately released in soils, air and aquatic environments is an important source of environmental degradation. The toxicity of this class of pollutants is firstly due to their high reactivity with animal or plant living matter [1–4], and secondly to their low biodegradability [5–7]. Present in concentrations exceeding the international standards norms, they are accumulated in living organisms, thus strongly interfering with most biological metabolisms and leading consequently to several diseases. Most agencies responsible for environmental protection have pointed some of these OMP to be of carcinogenic effects [7–11]. Most often, OMP come as waste from petrochemical processes, textile, dyes, cosmetics and rubber industries [1,4,12,13] that are found nowadays in almost all countries. They also come from the degradation of

some pesticides, fungicides and herbicides widely used in intensive agriculture [4–6]. Paranitrophenol (PNP), a water-soluble OMP also arises from the decomposition of methylparathion [11,13–15], a pesticide largely used in agriculture as insecticide. The toxicity of PNP is strongly related among others to its water-soluble nature (11.6 g L⁻¹) which leads to a high reactivity with living matter, and also to its persistence in living matter with a half life ranging from 1 to 3 years. According to the European standard norms, the permissible concentration of PNP as for most pesticides is set to 0.1 μg L⁻¹ [15]. For these reasons, the removal and quantification of PNP remain a daily and relevant issue in analytical science and for the protection of environment. Yet, various methods have been developed for the detection of PNP and its derivatives. Most of them include fluorescence [16], capillary zone electrophoresis [17], spectrophotometry [12,18], liquid chromatography [19] and High Performance Liquid Chromatography [5,20,21]. For a more sensitive determination of PNP, the previously mentioned methods are no more convenient as they have poor detection limits. Additionally, they require long sample pre-treatment, highly qualified operators and expensive equipments. These limitations have promoted the development of electrochemical techniques that are characterized by cheap

* Corresponding author at: Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, The University of Yaounde 1, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon.

** Corresponding author.

E-mail addresses: itonle@yahoo.com (I.K. Tonlé), engameni@yahoo.fr (E. Ngameni).

instrumentation, simple operation and high sensitivity. In that field, clay-modified electrodes have received a great attention because clay minerals are natural and inexpensive materials dotted with the ability to preconcentrate various analytes. Of particular concern are clay-based composite materials obtained by the intercalation of alkylammonium ions within the clay layers. The so-called organoclays are frequently obtained via the displacement in aqueous solution, of the native inorganic cations (e.g. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} or Mg^{2+}) located in the interlayer region of swelling clay minerals by quaternary ammonium cations [22,23]. From previous works in the field, it appears that the efficiency of the intercalation process depends not only on some key structural parameters of the host clay mineral such as cation exchange capacity (CEC), swelling ability and specific surface area [24–26], but also on the physicochemical characteristics of the organic guest species (size and charge mainly). This could justify the intensive use of surfactants to prepare montmorillonite-based organoclays that have been shown to be excellent sorbents for organic compounds due to their organophilic character. In connection with electro-analytical chemistry devoted to environment protection, such organoclays have gained growing interest for the building of sensing devices based on film modified electrodes. During the few past years, Jovanovic and co-workers have intensively investigated the modification of swelling clay minerals using cationic surfactants, and their exploitation as electrode modifiers [27–31]. Mainly, the works reported so far have exploited the electrooxidation of PNP that occurs in acidic medium, for its determination at detection limits of $1 \mu\text{M}$ [30] and $7 \mu\text{M}$ [31]. Some other recent and relevant reports included the analysis of PNP using hydroxylapatite modified glassy carbon electrodes (GCEs) [4,32]. One could also mention a related work by Pontie et al. [15] who used for the same purpose a carbon fiber microelectrode coated by a tetrasulfonated nickel phthalocyanine film associated to para-phenylenediamine. These works reveal that the quantification of PNP continues to be of great concern, and that the search of reliable and low-cost amperometric sensors for this purpose is still needed.

To the best of our knowledge, the detection of PNP based on direct electroreduction at a cetyltrimethylammonium ion (CTA^+) intercalated smectite modified GCE has not yet been investigated. Since the modification of electrode surfaces using surfactant intercalated-clay is expected to create a favorable environment for the uptake of neutral organic molecules due to the organophilic character induced by the surfactant, we report herein the development of a sensitive and convenient electrochemical method for the determination of PNP by adsorptive stripping voltammetry based on CTA^+ -smectite composite film modified electrode.

2. Experimental

2.1. Clay mineral and chemicals

The clay mineral used in this study ("Sa" sample) was collected in Sabga region (Cameroon, Central Africa). It was previously characterized, and its chemical composition (% mass) and structural formula are provided elsewhere [33,34]. It is characterized by a cation exchange capacity (CEC) of 78.2 meq per 100 g and a specific surface area (N_2 adsorption-desorption, BET) of $86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Cetyltrimethylammonium bromide (CTA^+ , Br^-) from Prolabo was used for the modification of the clay mineral. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (> 99%, Prolabo) and $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ (Alfa) were reagent grade and used as received. Sodium chloride (NaCl , Prolabo 99.9%) was used for homo-ionic saturation of the pristine clay. Aqueous solutions were prepared with deionised water ($18 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-1}$) from a Millipore milliQ water purification system. The pH was adjusted by small amounts of molar solutions of KOH (BDH) and H_3PO_4 (37%,

Prolabo). PNP (> 99%) was purchased from Sigma-Aldrich, and for its electrochemical detection, supporting electrolyte used throughout this study was phosphate buffer solution, which was prepared at pH 7 by mixture of KH_2PO_4 and K_2HPO_4 solutions, unless stated otherwise.

2.2. Preparation of organo-clay composites

The collected raw clay mineral was crushed, ground and sieved through a $100 \mu\text{m}$ sieve to remove the larger non-clay fractions. Before modification, the fine particles of the natural clay mineral were collected and converted into the sodium homo-ionic form and labeled Sa(Na), following a procedure described by [35]. Sa (Na) was modified by CTA^+ ions as follows: a series of 10 mL of solution were prepared, containing the surfactant with concentrations equivalent to 0; 0.25; 0.5; 0.75 and 1 time the CEC of the natural clay mineral. Then, 0.1 g of Sa(Na) was dispersed in 5 mL of water at pH 7 and added to each solution (10 mL) of surfactant. The mixtures were then mechanically stirred for 48 h at room temperature. After stirring, the dispersions were left to stand for 2 days and each collected product was first washed with 10 mL of deionized water and then with 20 mL of a mixture of water and ethanol (95/5%, v/v). After the second washing step, the dispersion was centrifuged and the recovered hybrid material kept in dispersion in deionized water. The ponderal concentration of obtained organo-smectite dispersion depends on the volume of used deionized water. After 24 h stay, the dispersion was sonicated for 5 min and used to prepare the working electrode. The five prepared organosmectites were labeled Sa(CTA_x) where x represents the amount of CTA^+ ions in relation with the CEC of the starting smectite ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1.0).

2.3. Physicochemical characterization techniques

Powdered XRD patterns of clay samples were recorded at room temperature using a D5005 diffractometer (Bruker AXS S.A.S) equipped with a $\text{Cu } \alpha_1$ radiation ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) using a generator voltage of 45 kV and a current of 40 mA.

IR spectra were obtained at room temperature in the spectral range from 4500 to 375 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} , on a spectrometer (Alpha, Bruker Optics) equipped with the Opus/Mentor software which provides an intuitive interface and facilitates the analysis of scans. The samples were analyzed at room temperature using KBr pellets (pristine clay mineral or organoclay mass fraction < 10%). The diffuse reflectance R_s of the sample and R_r of KBr used as non-absorbing reference powder were measured in the same conditions. The spectrum resolution was 4 cm^{-1} and the accumulation time was 5 min. The spectra recorded are displayed in pseudo-absorbance scale (i.e. $\log R$, where $R=R_s.R_r^{-1}$ is the clay reflectance).

Specific surface areas and pore volumes were evaluated according to the Brunauer, Emmett, Teller method from N_2 adsorption-desorption measurements performed at 77 K in the relative pressure range from 10^{-5} to 0.99, using a Coulter Omnisorp 100 apparatus (model ASAP 2010 V 3.02 G). Prior to each measurement, the sample was outgassed at $105 \text{ }^\circ\text{C}$ under vacuum for 16 h.

The amount of organic compounds adsorbed on the organoclay was estimated by C, H, N and S elemental analysis performed on the pristine clay mineral and on organoclays using a ThermoFinnigan Flash EA 1112 instrument.

2.4. Electrochemical procedures and equipment

Prior to its modification by drop-coating, each glassy carbon electrode (GCE) was polished with alumina pastes of different

sizes (1, then 0.05 μm) on billiard cloth. They were then placed in a 1:1 ethanol–water solution and properly cleaned in a sonicator for 10 min to eliminate any remaining alumina particles. About 20 μL of aqueous dispersion of Sa(Na) or Sa(CTA_x) was drop-coated on the active surface (3 mm in diameter) of the GCE. The modified electrodes, denoted GCE/Sa(Na) or GCE/Sa(CTA_x) depending on the coated clay material, were stored at room temperature for about 4 h to ensure their complete drying before use. All electrochemical measurements were conducted at room temperature on a μ -autolab potentiostat equipped with the GPES electrochemical analysis system (Eco Chemie, Holland), and connected to a computer. A conventional three-electrode cell consisting of a platinum wire auxiliary electrode, a saturated calomel reference electrode (SCE) and (organo)clay GCE working electrode was used.

Multisweep cyclic voltammetry (MCV) measurements were carried out to assess the ion-exchange and permselectivity abilities of the pristine clay mineral and organoclays. Thus, the unmodified smectite and its intercalated derivatives were in turn drop-coated onto the surface of the GCE, and the resulting film modified electrodes were applied to the accumulation of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ and $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ions in 0.1 M KCl solution at a scan rate of 50 mV s^{-1} unless otherwise stated. The accumulation (or repelling) process was appreciated by comparing the signal obtained on modified electrodes to those recorded on the unmodified GCE.

The pH measurement was performed with analog pH meter/model 301. Deaeration was performed by purging with nitrogen for 15 min.

The electrochemical procedure for PNP analysis by stripping voltammetry involved two successive steps: accumulation of PNP at open circuit conditions followed by a voltammetric detection in a same medium by the square wave voltammetry (SWV) technique. Precisely, 50 mL of the supporting electrolyte was placed in the voltammetric cell and the required volume of concentration PNP solution was added by a micropipette to obtain a precise concentration of PNP. Then the solution was deaerated with nitrogen for 10 min. Preconcentration was achieved by dipping the working electrode in a cell containing a supporting electrolyte solution and PNP. During this step, the solution was kept under mild constant stirring. After accumulation for a predetermined time, the SWV curves were recorded from 0 to -1.3 V, at a scan rate of 10 mV s^{-1} , a pulse amplitude of 50 mV and a pulse frequency of 50 Hz for all measurements.

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical characterization of the starting smectite and its organo-derivatives

3.1.1. XRD

The XRD patterns of the purified clay mineral (Sa(Na)) and Sa(CTA_x) samples are shown in Fig. 1. The starting clay mineral curve presents a broad peak around $2\theta=7.3$ which corresponds to a basal spacing (d_{001}) of 1.20 nm. This curve also revealed that Sa(Na) consisted mainly of smectite, with quartz as associated mineral, in agreement with previous reported data on the same material [33,34]. The incorporation of CTA⁺ ions within the Sa(Na) interlayer space led to an increase in the d_{001} smectite basal spacing, from 1.38 nm (Sa(CTA_{0.25})) to 1.89 nm (Sa(CTA_{1.0})). In respect to the starting sodic smectite, the previous d_{001} values correspond to an expansion of 0.18 nm and 0.69 nm respectively, bringing evidence of the intercalation of CTA⁺ alkylammonium ions within the interlayer region of the clay. From previous reports fully described in the literature, it is established that the arrangement of the surfactant molecules depends on both the alkyl chain length and the amount of the modifier used for the modification

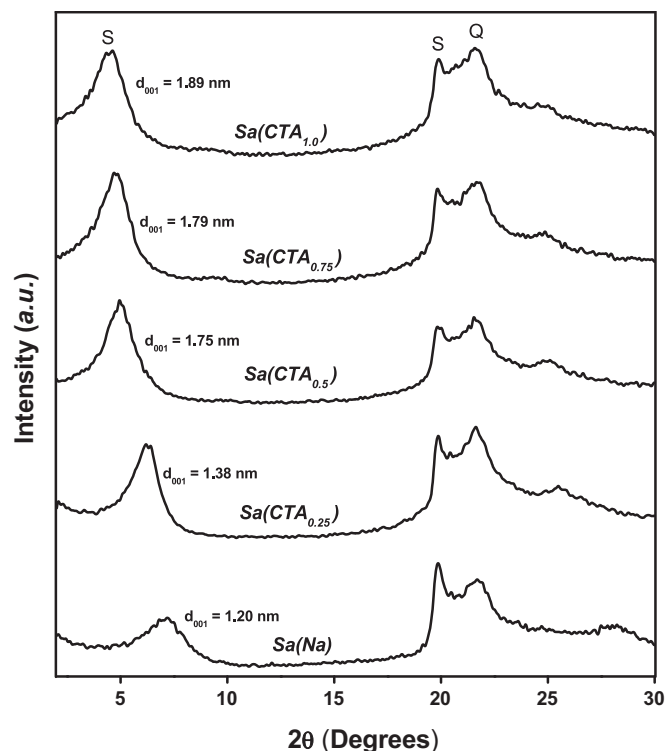


Fig. 1

[25,26,36]. For Sa(CTA_{0.25}) with a surfactant loading level equal to 0.25 CEC, the d_{001} value is 1.38 nm which is indicative of an arrangement in a monolayer configuration of the surfactant between the clay sheets [26].

The organo smectite with surfactant concentration equal to 0.5, 0.75 and 1 CEC present symmetrical peaks, with d_{001} values of 1.74 nm, 1.79 nm and 1.89 nm respectively. A bilayer arrangement of alkylammonium ions between the clay sheets is suggested for Sa(CTA_{0.50}) and Sa(CTA_{0.75}) while a random interstratification of monolayer and bilayer structures are proposed for Sa(CTA_{1.0}) material [26–28].

3.1.2. Nitrogen adsorption–desorption

The nitrogen adsorption–desorption isotherms of Sa(Na) and Sa(CTA_x) organoclays were recorded (curves not shown) that were characterized by a relative large hysteresis loop. A great uptake of nitrogen was observed close to the saturation pressure, thus indicating a multilayer adsorption with contribution of mesopores [24,35,37]. Table 1 summarizes some textural properties from nitrogen adsorption–desorption isotherms for all samples investigated in this study.

Table 1
Some textural data obtained from the physicochemical characterization of the pristine smectite and different Sa(CTA_x) materials.

Materials	Initial amount of CTA ⁺ (mmol per gram of material)	Adsorbed amount of CTA ⁺ (mmol per gram of clay)	d_{001} (Å)	S_{BET} (m^2/g)	Micropore volume (cm^3/g)
Sa(Na)	0	0	12.09	91.70	0.1634
Sa(CTA _{0.25})	0.196	0.194	13.80	31.85	0.0854
Sa(CTA _{0.50})	0.391	0.388	17.41	20.62	0.018
Sa(CTA _{0.75})	0.587	0.542	17.90	13.54	≈ 0.000
Sa(CTA _{1.0})	0.782	0.629	18.90	6.74	≈ 0.000

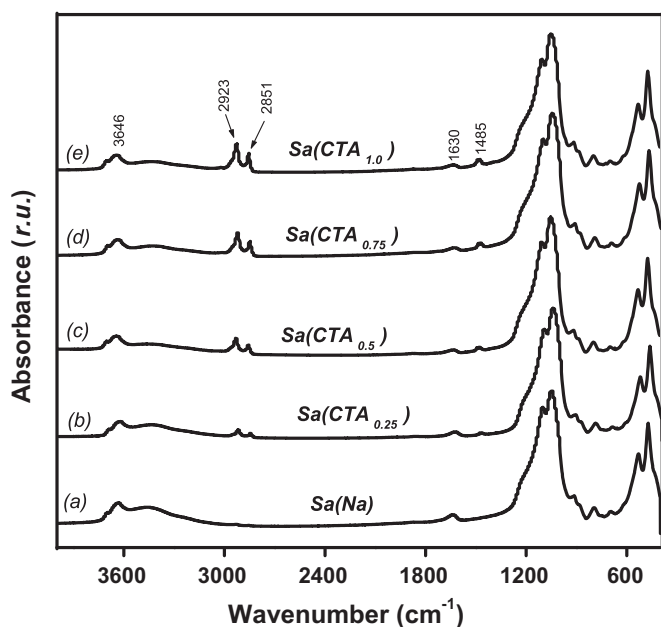


Fig. 2

One can notice that the BET specific surface areas decreased as the amount of CTA⁺ within the organoclays increased, thus indicating the blockage of interparticle pores and consequently the uptake of nitrogen molecules [34,38]. A complete loss of microporosity was observed for organoclays with high surfactant loading (mainly Sa(CTA_{0.75}) and Sa(CTA_{1.0})).

3.1.3. FTIR analysis

The presence of CTA⁺ in smectite layers was also unambiguously confirmed by FTIR spectra (Fig. 2) that displayed absorption bands characteristic of the surfactant molecules, in addition to those related to the starting clay mineral. As main results, C–H stretching vibrations were observed on modified clays at 2923 and 2851 cm⁻¹. The characteristic band of the CN stretching vibration (ν_{CN}) of CTABr appeared at 1471 cm⁻¹ [37]. Furthermore, an increase of the intensity of the adsorption bands at 2851 and 2923 cm⁻¹ was noticed, which reflects a gradual increase in the amount of CTA⁺ ions intercalated in the interlayer space of organoclays.

The absorption band observed around 3646 cm⁻¹ corresponds to the vibrations of –OH groups of the pristine clay mineral. The IR bands that appear around 3439 and 1645 cm⁻¹ are due to bending vibrations of adsorbed water molecules within the materials. The intense bands observed around 1100 and 518 cm⁻¹ were assigned to the vibration of Si–O and Si–O–Si matrix that constitute the structural backbone of the native clay mineral (layer, sublayer, octahedral and tetrahedral) [39,40].

3.2. Permeability properties of the (organo)clay modified electrodes

To evaluate the permeability and surface charge of the clay mineral before and after its modification by intercalation of CTA⁺ ions, multisweep cyclic voltammetry (MCV) studies were performed. Using [Fe(CN)₆]³⁻ and [Ru(NH₃)₆]³⁺ as redox probes, the MCV curves obtained on the GCE covered by a thin film of Sa(Na) and Sa(CTA_{1.0}) are shown in Fig. S1 (see Supporting information).

On the GCE modified by Sa(Na) clay mineral (Fig. S1a), the current corresponding to 1 mM [Fe(CN)₆]³⁻ (ca. 4.5 μA) was 50% less pronounced in comparison to that recorded on the bare GCE (9.0 μA , dot line in Fig. S1a). Such behavior was previously

described in the scientific literature [35,38], and was attributed to electrostatic repulsions between both the negatively charged clay platelets and the analyte. When the GCE was modified by a film of Sa(CTA_{1.0}) material, MCV performed in the same conditions as in the case of Sa(Na) show a progressive uptake of [Fe(CN)₆]³⁻ by the organoclay at the electrode surface (Fig. S1b), as a result of favorable electrostatic interactions occurring between CTA⁺ ions and [Fe(CN)₆]³⁻ [35,37,41,42]. The stabilization of electrochemical response was observed after 25 cyclic scans, giving rise to a saturation current peak of about 14.7 μA , that is 3.7 times larger than that obtained on GCE/Sa(Na), and 1.6 times larger than that obtained on bare GCE.

When the [Fe(CN)₆]³⁻ anionic redox probe was replaced in the supporting electrolyte by a cationic one ([Ru(NH₃)₆]³⁺), a totally different situation was observed on the GCE modified by Sa(Na) or Sa(CTA_{1.0}) clay materials: [Ru(NH₃)₆]³⁺ species were increasingly and significantly accumulated by Sa(Na) on the GCE (Fig. S1c). From the 1st cyclic scan, the voltammogram recorded was almost flat and lower than that observed at the uncoated electrode, most probably due to the presence of the film acting as restrictive barrier. Continuous cycling induced a dramatic increase in peak currents that reached steady state values after about 100 cycles. This time-dependent evolution in peak currents is known to be due to both the accumulation of [Ru(NH₃)₆]³⁺ following a ion exchange process by the negatively charged clay mineral platelets, and the mass-charge transfer phenomena arising with potential scanning [37,41]. The peak current value obtained upon saturation of the film was 94.51 μA , ca. 9.5 times higher than recorded at the bare electrode (curve not show) which implies effective preconcentration of [Ru(NH₃)₆]³⁺ ions into the Sa(Na) mineral clay film. Due to electrostatic repulsion between [Ru(NH₃)₆]³⁺ and CTA⁺ ions confined within the clay mineral gallery, flat voltammograms were recorded on the GCE drop-coated by Sa(CTA_{1.0}) as shown in Fig. S1d, a behavior falling in line with previous reported data [35,37,41].

3.3. Preliminary investigations on the redox behavior of PNP on the pristine and organoclay modified GCE electrodes

Since we were interested in this work to elaborate a sensor for the detection of PNP in natural water samples (spring water), we started our investigations by analyzing the redox behavior by MCV of PNP pollutant in a phosphate buffer solution (PBS) at pH 6.7. Fig. 3 depicts the cyclic voltammograms recorded at 50 mV s⁻¹ between 0.5 V and –1.2 V in 0.1 M PBS (pH 6.7) + 5 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ PNP, on the bare GCE (Fig. 3a) and on the same electrode coated with a thin film Sa(CTA_{1.0}) organosmectite (Fig. 3b).

In both cases, the electrochemical response of PNP is made of two redox systems: an irreversible reduction peak (system I, $E_{\text{c1}} = -0.83$ V), and a pair of reversible peaks (system II, $E_{\text{a2}} = 0.17$ V and $E_{\text{c2}} = 0.00$ V). As one can notice from the dot line on Fig. 3, during the first cyclic scan, only one reduction peak (I_{c}) appears on the cathodic sweep at –0.83 V. When the scan direction is inverted, another one appears at 0.17 V (II_{a}). In the successive cycles, in addition to peak I_{c} , a new reductive peak (II_{c}) is generated at 0.0 V on the cathodic sweep, which form a reversible system with peak II_{a} . When the potentials were scanned from 0.5 V to –0.5 V (voltammograms not shown), the reversible redox couple disappeared gradually. These interesting phenomena indicated that the development of peak I_{c} is responsible for the formation of II_{a} and II_{c} peaks. Thus, the species involved in the reversible reactions in system II is generated by which is responsible of the reaction of reversible system (system II) is generated by the irreversible process of system I.

Although different pathways are possible for the

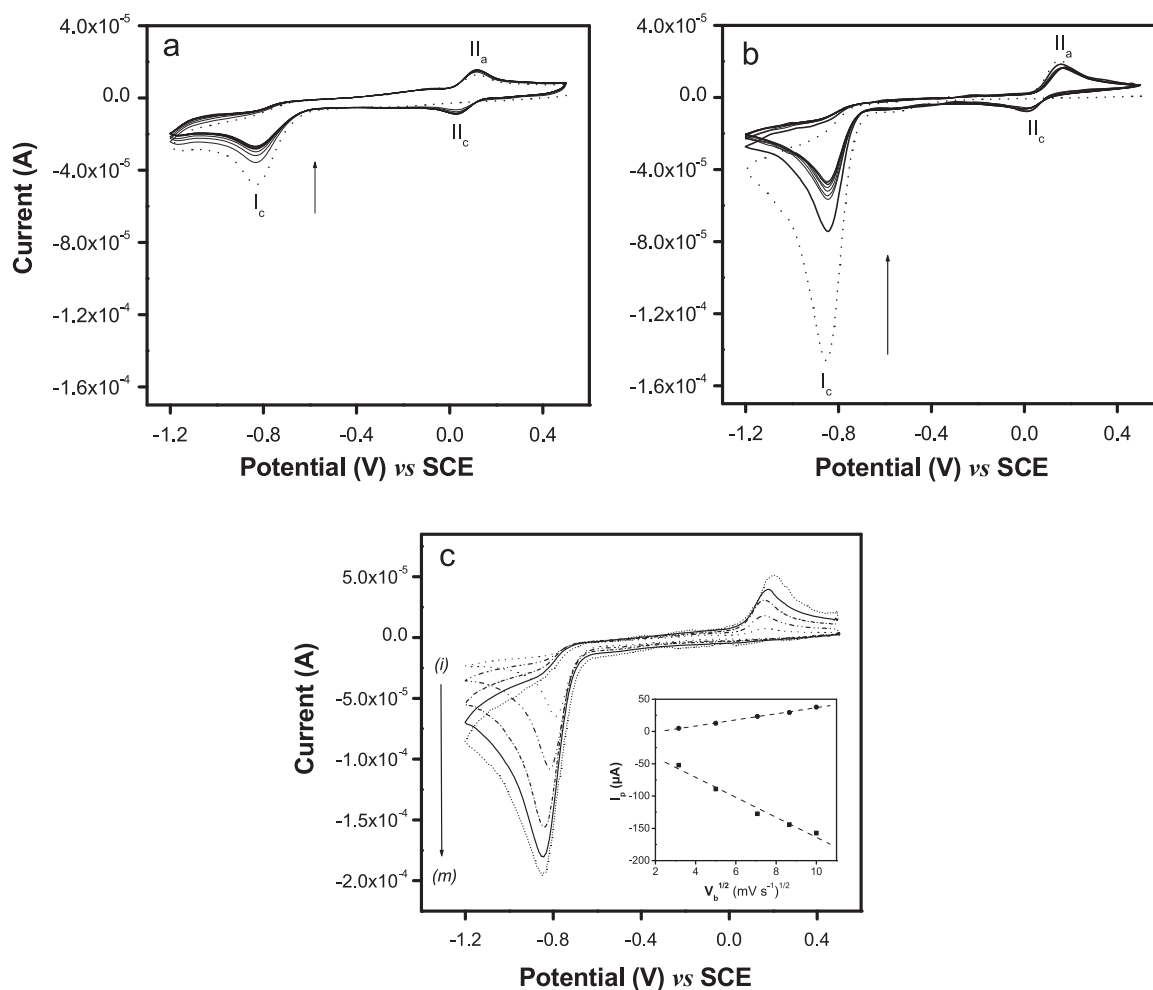


Fig. 3

electrochemical degradation of PNP, the results here described are consistent with previous works reported on the detection of PNP on a carbon paste electrode modified by apatite [13], and for the electrochemical analysis of methylparathion [15,37] which bears the $-\text{NO}_2$ group as PNP ($\text{HO}\Phi\text{NO}_2$). The irreversible peak was attributed to the reduction of the nitro group of PNP to para-hydroxylaminophenol ($\text{HO}\Phi\text{NHOH}$), which is subsequently involved in the oxidation/reduction process with paranitrosophenol ($\text{HO}\Phi\text{NO}$) in the reversible system. Another important phenomenon to be mentioned from Fig. 3b is that the reduction peak current of PNP (peak I_c) decreased gradually with an increase in the number of cyclic potential sweeps, while peaks II_c and II_a remained almost constant in terms of intensity. This fact may be explained by the quantitative presence of the species generated in the irreversible reduction reaction of system I ($\text{HO}\Phi\text{NHOH}$), which by a congestion effect limits the further diffusion of PNP to the active electrode surface, retarding consequently its reduction.

To yield more information on the electrochemical behavior of PNP, the effect of increasing the potential scan rate (ν_b) was also investigated. The cyclic voltammograms obtained under the same conditions as in Fig. 3b and only for the first cyclic scan are presented in Fig. 3c: the peak intensity (I_p) increased with ν_b in the range from 10 to 100 mV s^{-1} , and a plot of I_p versus the square root of ν_b exhibited a linear dependence for both peaks I_c and II_a (inset in Fig. 3c). This finding reveals that the charge transfer process at the organoclay modified electrode is controlled by

diffusion [1,4,32,43]. As main conclusion from this section, one can notice that the reduction of PNP is easier in PBS, and considering the intensity of the current and the voltammetric profile of peak I_c , it was suitably exploited for the quantification of PNP. Moreover, one could reasonably exploit the smectite intercalated by CTA^+ ions to elaborate an electrochemical sensor for PNP by the means of a pulse voltammetric technique (PVT). Yet, PVT were introduced in electrochemistry by Barker and Jenkin [44] to resolve a crucial problem, the lowering of the detection limits of voltammetric measurements which is achieved upon substantially increase the ratio between the faradic and capacitive currents [45]. SWV is one of the most advanced and efficient PVT, usually used for the detection of inorganic and organic compounds in media where they are present at very low concentration [46,47]. This technique was exploited in the next section for the sensing of PNP, as described in Section 2. Fig. 4 shows typical SWV curves obtained upon 5 min accumulation at open circuit in 0.1 M PBS (pH 6) + $50 \mu\text{M}$ PNP, followed by detection in the same solution.

The signal of PNP was recorded on the bare GCE working electrode (Fig. 4a), and when this latter was in turn modified by a film of $\text{Sa}(\text{Na})$ and $\text{Sa}(\text{CTA}_{1.0})$ as shown by Fig. 4b and Fig. 4c respectively. For all three electrodes examined, a well-defined peak centered around -0.83 V was recorded, the intensity of which was highly dependent on the nature of the coated film. The peak intensity was ca. $10.3 \mu\text{A}$ on the unmodified GCE, then increased to 29.4 and $108.75 \mu\text{A}$, on GCE/ $\text{Sa}(\text{Na})$ and GCE/ $\text{Sa}(\text{CTA}_{1.0})$ respectively. By comparing the current displayed by GCE/ $\text{Sa}(\text{CTA}_{1.0})$ to the

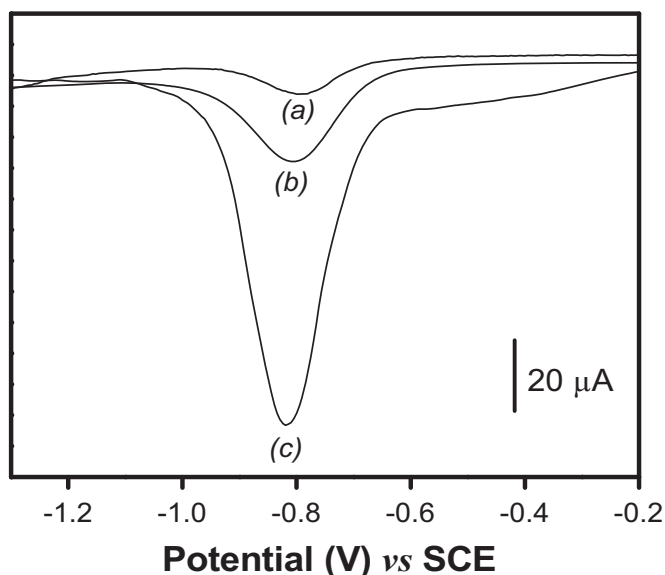


Fig. 4

one recorded on the bare GCE, one can notice that the electrode response is more than 10 times higher when Sa(CTA_{1.0}) is used to modify the GCE. This finding demonstrates that the sensitivity of the GCE towards the detection of PNP is favored when its modifier is the CTA⁺ intercalated smectite. This behavior can be reasonably explained by the high affinity between PNP molecules and the organoclay doted with organophilic character arising with the intercalation of CTA⁺ ions. It is well established in literature that smectite-type clay minerals modified by surfactants provide primarily a hydrophobic environment towards the retention of neutral or non polar organic molecules [48,49]. The accumulation of PNP on GCE/Sa(Na) obtained in Fig. 4b is not surprising, since native surface functional groups, along with the microporosity possessed by swelling clay minerals make them viable adsorbents for several classes of compounds.

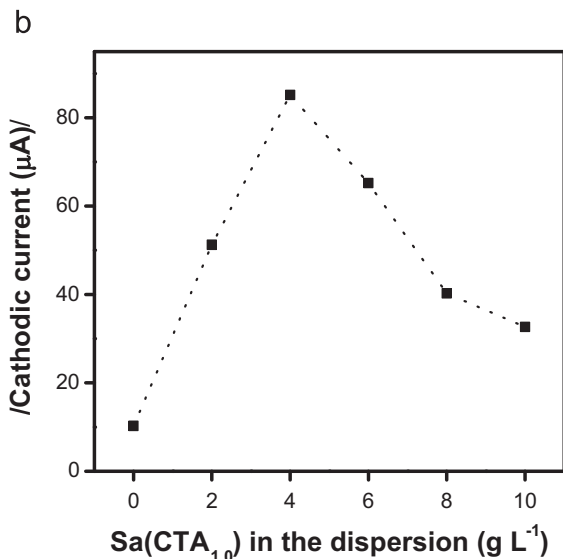
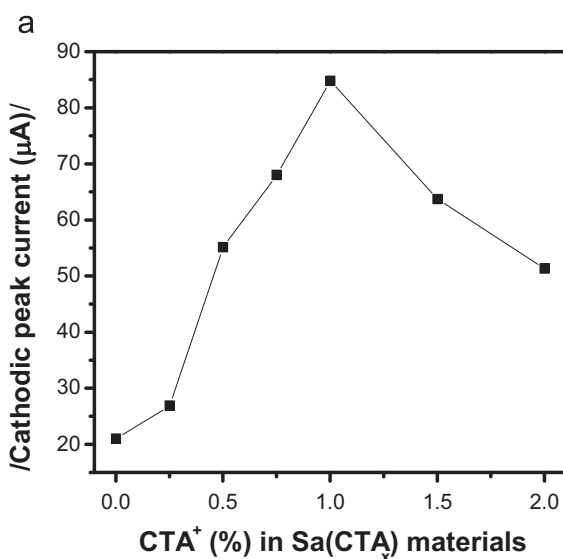


Fig. 5

3.4. Optimization of parameters for PNP detection

Several factors may influence the sensitivity of the organo-smectite film modified GCE for the detection of PNP. They include in addition to parameters related to the synthesis of organo-smectite those governing the electrochemical detection step.

3.4.1. Influence of amounts of surfactant in the organo-smectite and the organoclay at the electrode

For organoclays investigated in this section, the amount of CTA⁺ was varied between 0.25 and 2 times the CEC of the starting clay mineral. Fig. 5a shows that the stripping peak current of PNP is highly dependent on the surfactant loading. As one can observe, the peak current is substantially enhanced with an increase in the intercalation level of the hybrid material, the maximum response being obtained for 1 CEC. This suggests the adsorption of a large amount of PNP at the GCE modified by Sa(CTA_{1.0}) organoclay, as a result of an enhancement of organophilic character of the clay-composite. In fact, hydrophobic interaction types are favored between the organophilic organoclay and PNP. However, the decrease in the electrode response observed for Sa(CTA_{1.5}) and Sa(CTA_{2.0}) could find a valuable explanation from the orientation of organic chains of the surfactant within the clay mineral layers. As previously reported by several works [50–52], in smectite-type clay minerals intercalated with alkylammonium ions at concentration above the CEC, a pseudotrimolecular configuration is adopted by the surfactant molecules. This leads to a high packing density of these molecules in the interlayer space of the clay mineral which reduces its adsorptive properties towards the uptake of organic compounds. For further experiments, Sa(CTA_{1.0}) organoclay was used as the most sensitive organo-smectite for the detection of PNP.

The film thickness is another key parameter, likely to affect the voltammetric response of PNP. Thus, the organoclay film electrodes were also examined when the amount of Sa(CTA_{1.0}) in the dispersion used for their preparation was varied. As shown in Fig. 5b, the highest electrode signal was recorded for a dispersion containing 4 g per liter of the organoclay. For more concentrated dispersion, the peak current decreased as a consequence of an increase in film thickness which reduces the mass transfer at the electrode [53,54]. An aqueous dispersion at 4 g per liter of Sa(CTA_{1.0}) was thus employed in further experiments.

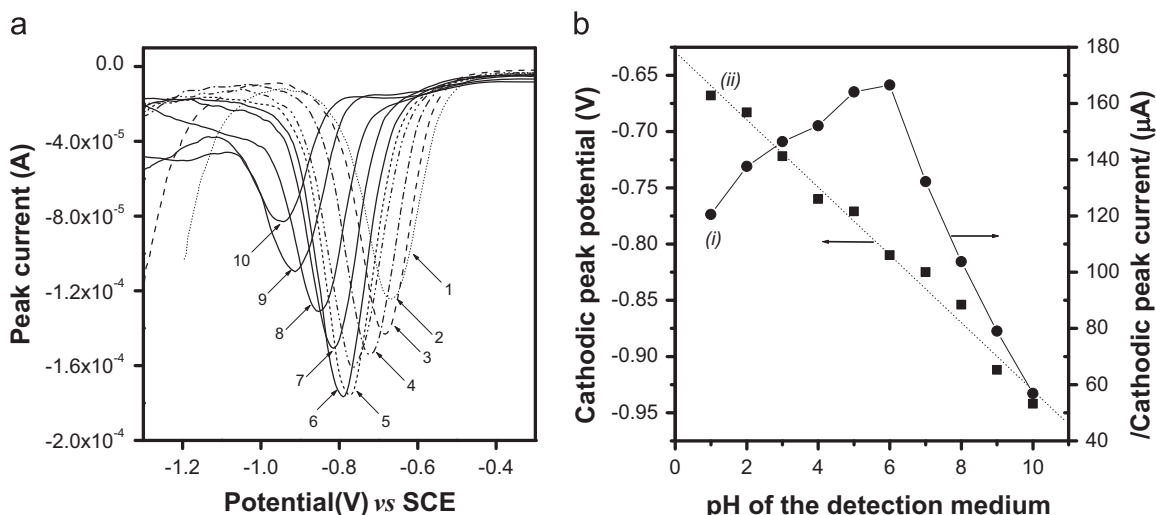


Fig. 6

3.4.2. Influence of the pH of the electroanalysis medium

The effect of the acidity of the solution used for the detection of PNP on the GCE/Sa(CTA_{1,0}) was investigated, with pH values ranging from 1 to 10 (Fig. 6A). It was found that the peak current and potential depend on the solution pH: the electrode response increased gradually with pH from 1 to 6, and then conversely decreased from 6 to 10 (Fig. 6B, curve i). Thus, strong acidic media should be avoided for the electroanalysis of PNP since a possible degradation of the organoclay material at the electrode may arise through the acid hydrolysis of Al centers (especially in tetrahedral sheets). Meanwhile, a decrease in protons concentration as pH increases from 6 to 10 limits the reduction of PNP to parahydroxylaminophenol which results in a poor electrode response.

As also shown in Fig. 6A, the peak potential (E_p) shifted progressively to cathodic values with a variation of the pH from 1 to 10. A linear relationship (Fig. 6B, curve ii) was obtained between these parameters, with the regression equation $E_p = -0.030 \text{ pH} - 0.626$ ($R^2 = 0.986$). This implies that number of electrons and protons involved in the electrochemical reduction of PNP are identical [1,32,37]. A pH value of 6.0 was chosen for the subsequent analytical experiments.

3.4.3. Influence of accumulation time

The effect of accumulation time was investigated under open-circuit conditions, in the range from 0 to 300 s. As illustrated in Fig. 7, the current response increased with the accumulation time from 0 to 200 s, reaching almost a steady state when PNP was preconcentrated for a duration between 200 and 300 s. This suggested a saturation of accessible adsorption of Sa(CTA_{1,0}) on the GCE, a trend commonly observed for preconcentration electroanalysis at modified electrodes [3,6,12,55–57].

3.4.4. Calibration graph

Under optimized conditions previously established, the influence of the concentration of PNP on the SWV curves was studied on GCE/Sa(CTA_{1,0}). In Fig. 8 are depicted typical signals recorded in 0.1 M PBS (pH 6.0) containing PNP with concentrations (C_{PNP}) ranging from 0.2 to 6 μ M. The reduction peak currents (I_{pc}) of PNP increased with its concentration, and as shown by the inset in Fig. 8, a linear relationship was obtained between the two parameters according to the equation $I_{\text{pc}}(\mu\text{A}) = 1.662 C_{\text{PNP}}(\mu\text{M}) + 0.472$ with a correlation coefficient of 0.993.

The detection limit estimated on the basis of a signal-to-noise ratio equal to 3 ($S/N=3$) was $3.75 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. This value is in

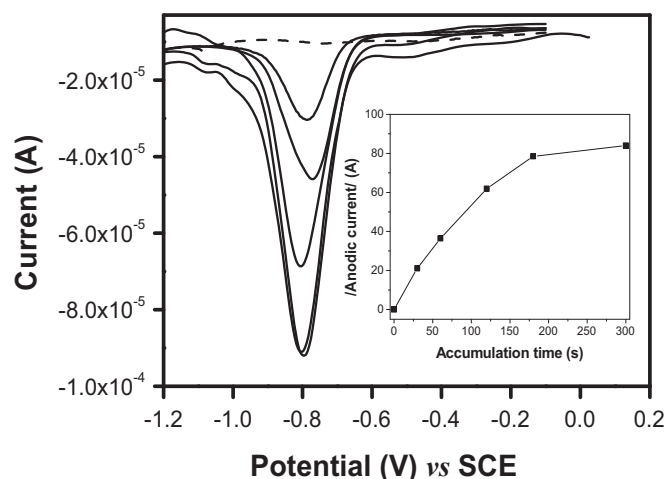


Fig. 7

the same order of magnitude compared with other results achieved on modified electrodes devoted to the electrochemical determination of the same analyte [3,6,32], or even more better than other reported data [1,13].

3.4.5. Reproducibility and operational stability

The reproducibility and stability of the GC modified electrode were examined prior to its exploitation for electroanalytical purposes. Using the same GCE/Sa(CTA_{1,0}) sensor, the relative standard deviation (RSD) of the peak current of 20 μ M PNP determined for ten consecutive measurements based on the preconcentration/detection sequence was 3.17%. The regeneration of the electrode surface was obtained by simply desorbing the adsorbed PNP using a magnetic bar in the supporting electrolyte kept under stirring. The long-term stability of the surfactant-smectite modified GCE was also evaluated by measuring the current responses of PNP at a fixed concentration of 20 μ M twice an hour, and for a total duration of 10 h. Between two measurements, the electrode was stored at room temperature in air: upon 20 consecutive measurements, the RSD in the reduction peak current of PNP was less than 5%. These results indicated that the organo-smectite modified GCE exhibits good reproducibility and stability, revealing that the proposed sensor could be used for PNP quantification.

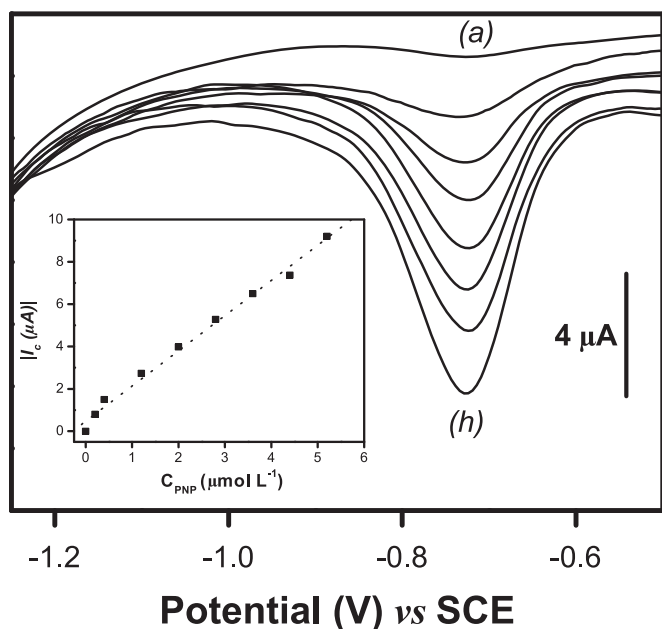


Fig. 8

3.5. Interference study and analytical application in natural or real water

The influence on PNP response of some expected ionic species and selected organic compounds likely to be found in natural water samples for which the sensor developed herein is dedicated was evaluated. Under optimized conditions, the investigation consisted to record in a first step the current of the target PNP analyte introduced in the supporting electrolyte at a known concentration, and to add in a second step the interfering species and increase its concentration until a deviation in the peak current of PNP is observed. The tolerance limit for a potential interfering species was considered as the maximum concentration that gave a relative error less than $\pm 5.0\%$ at a fixed concentration of PNP. The ratios of interference for a $\pm 5.0\%$ signal change relative to $50 \mu\text{M}$ PNP are listed in Table 2. One can notice that, up to 1000-fold concentration excess of Na^+ and Cl^- , 500-fold concentration excess of K^+ , Ca^{2+} and NO_3^- no real influence of the PNP response was noticed. However, Al^{3+} and SO_4^{2-} were found to interfere slightly at 100-fold concentration excess. When Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} and Zn^{2+} concentrations were 10 times larger than PNP, a

Table 2

Percentage of variation in the cathodic peak current of $50 \mu\text{M}$ PNP, recorded in the absence (100%) and in the presence of others ionic species introduced in relation to PNP concentration.

Interference ions	Added amount over PNP concentration	Recovery of intensity of PNP (%)
Cl^-	100	98.93
	500	97.00
NO_3^-	100	99.62
	500	95.61
Na^+	100	98.93
	500	97.00
K^+	100	96.15
Ca^{2+}	100	96.36
Al^{3+}	100	96.81
Fe^{2+}	10	104.44
Zn^{2+}	10	97.78
Cu^{2+}	10	96.72
Cd^{2+}	10	98.01

significant interference was noticed, which induced a reduction of PNP signal for about 14% at 50-fold excess.

This fact could somewhat reduce the selectivity of the method, and led us to propose the elimination of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} and Zn^{2+} ions from any natural matrices before the quantification of PNP, mainly if these species are previously identified in large amounts. The influence of some organic compounds with structure similar to that of PNP was also evaluated. These compounds include 2,4-dichloroaniline, paracetamol, catechol, *o*-nitrophenol, *p*-nitrophenol and methylparathion. The ratios on interference for a $\pm 5.0\%$ signal change relative to $10 \mu\text{M}$ PNP were as follows: 2 for paracetamol, 2 for catechol, 0.1 M for 2,4-dichloroaniline, 0.2 for *o*-nitrophenol, 0.4 for *p*-nitrophenol and 0.4 for methylparathion. These observations suggest that the determination of PNP at the organoclay modified electrode is slightly affected by the presence of paracetamol and catechol. Meanwhile, *o*-nitrophenol, *p*-nitrophenol and methylparathion with structures similar to that of PNP remarkably influenced the electrode response of PNP. Globally, the findings in this section tend to show that in proper conditions, the sensor can be used for the electroanalysis of PNP.

Afterwards, the possibility of applying the present electrochemical method for PNP determination in spring water samples was tested. No signals for PNP were observed when these water samples were analyzed, which may be attributed to the absence of any trace of PNP above the detection limit previously obtained. Thus, the determination of PNP concentration was performed using the optimized parameters by the standard addition method. Each sample was analyzed three times and the results achieved are listed in Table 3. The RSD was 2.17% while the recovery of the added PNP was 96.40%, indicating that the proposed method should be reliable, effective, and sufficient for PNP determination in proper established conditions.

4. Conclusion

In this work, a surfactant intercalated clay mineral was shown to be an effective and attractive material for the elaboration of an amperometric sensor, useful for the determination of PNP. The organo-smectite investigated was obtained by a simple and low-cost method, and was fully characterized by several physico-chemical techniques that confirmed the intercalation of the surfactant by an ion exchange mechanism. When deposited as thin film on the surface of a glassy carbon electrode, a great enhancement was obtained in the reduction peak of PNP in comparison to the same electrode covered by the pristine clay mineral. This fact pointed out the interest of the organoclay film modified electrode for the electroanalytical determination of PNP. After optimization of key parameters governing the preconcentration step and the detection by square wave voltammetry, a low detection limit ($3.75 \times 10^{-8} \text{ M}$) was achieved. In addition, the proposed method was successfully applied for the determination of PNP in spring water samples. The results obtained indicated that organoclays resulting from the intercalation of surfactant within the interlayer space of smectite-type clay minerals remain potential cheap electrode modifiers that could be advantageously exploited for the electroanalysis of various organic pollutants.

Table 3

Determination of PNP in water samples (spring water).

Samples	Added (μM)	Found (μM)	RSD (%)	Recovery (%)
Spring water	4	3.87	2.17	96.75
Number of trials: 5				

Acknowledgments

The financial support by the Academy of Science for the Developing World (Grant no. 12-117 RG/CHE/AF/AC-G allowed to I. K. Tonle; and Grant no. 07-052-LDC/CHE/AF/AC allowed to E. Ngameni) is acknowledged. The authors also thank the International Union of Crystallography (IUCr) and Bruker AXS S.A.S France for the donation of a diffractometer (Siemens D5005) to the University of Dschang (Cameroon).

Appendix A. Supplementary Information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.030>.

References

- [1] R.C.S. Luz, F.S. Damos, A.B. Oliveira, J. Beck, L.T. Kubota, *Talanta* 64 (2004) 935.
- [2] M.A.J. Harrison, S. Barra, D. Borghesi, D. Vione, C. Arsene, O.R. Iulian, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 231.
- [3] W. Huang, C. Yang, S. Zhang, *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003) 703.
- [4] H. Yin, Y. Zhou, R. Han, Y. Qiu, S. Ai, L. Zhu, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 75.
- [5] M. Castillo, R. Domingues, M.F. Alpendurada, D. Barcelo, *Anal. Chim. Acta* 353 (1997) 133.
- [6] S. Hu, C. Xu, G. Wang, D. Cui, *Talanta* 54 (2001) 115.
- [7] U.S., Environmental Protection Agency, *Fed. Regist.* 44 (116) (1979) 34244.
- [8] U.S., Environmental Protection Agency, *Fed. Regist.* 54 (143) (1989) 31298.
- [9] M.S. Ureta-Zanartu, P. Bustos, C. Berrios, M.C. Diez, M.L. Mora, C. Gutierrez, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2399.
- [10] C.R.T. Tarley, L.T. Kubota, L.T., *Anal. Chim. Acta* 548 (2005) 11.
- [11] F. Zhao, L. Liu, F. Xiao, J. Li, R. Yan, S. Fan, B. Zeng, *Electroanalysis* 19 (13) (2007) 1387.
- [12] W. Frenzel, J.O. Frenzel, J. Moeller, *Anal. Chim. Acta* 261 (2007) 253–259.
- [13] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 323–328.
- [14] M.J. Christophersen, T.J. Cardwell, *Anal. Chim. Acta* 323 (1996) 39.
- [15] I. Tapsoba, S. Bourhis, T. Feng, M. Pontie, *Electroanalysis* 21 (10) (2009) 1167.
- [16] C. Nistor, A. Oubi, M.P. Marco, D. Barceló, J. Emnéus, *Anal. Chim. Acta* 426 (2001) 185.
- [17] X. Guo, Z. Wang, S. Zhou, *Talanta* 64 (2004) 135.
- [18] Y.C. Fiamegos, C.D. Stalikas, G.A. Pilidis, M.I. Karayannis, *Anal. Chim. Acta* 403 (2000) 315.
- [19] C. Brage, K.J. Sjöström, *Chromatography* 538 (1991) 303.
- [20] T. Berhanu, J. Liu, R. Romero, N. Megersa, J. Jonsson, *J. Chromatogr. A* 1103 (2006) 1.
- [21] M.J. Thompson, L.N. Ballinger, S.E. Cross, M.S. Roberts, *J. Chromatogr. B* 677 (1996) 117.
- [22] M.A.M. Lawrence, R.K. Kukkadapu, S.A. Boyd, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 13.
- [23] Y.H. Shen, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* 232 (2004) 143.
- [24] C.C. Wang, L.C. Juang, C.K. Lee, T.C. Hsu, J.F. Lee, H.P. Chao, *J. Colloid Interf. Sci.* 208 (2004) 27.
- [25] S.Y. Lee, W.J. Echo, K.J. Kim, J.H. Ahn, M. Lee, *J. Colloids Interf. Sci.* 284 (2005) 667.
- [26] L.B. De Paiva, A.R. Morales, D.F.R. Valenzuela, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 8.
- [27] Z. Mojovic, N. Jovic-Jovic, P. Bankovic, M. Žunic, A. Abu Rabi-Stankovic, A. Milutinovic-Nikolic, D. Jovanovic, *Appl. Clay Sci.* 53 (a) (2011) 331.
- [28] Z. Mojovic, N. Jovic-Jovic, A. Milutinovic-Nikolic, P. Bankovic, A. Rabi-Stankovic, D. Jovanovic, *J. Hazard. Mater.* 194 (b) (2011) 178.
- [29] A.A. Rabi-Stankovic, A. Milutinovic-Nikolic, N. Jovic-Jovicic, P. Bankovic, M. Zunic, D. Jovanovic, *Clays Clay Min.* 60 (3) (2012) 291.
- [30] A.A. Rabi-Stankovic, Z. Mojovic, A. Milutinovic-Nikolic, N. Jovic-Jovicic, P. Bankovic, M. Zunic, D. Jovanovic, *Appl. Clay Sci.* 77–78 (2013) 61.
- [31] M.J. Zunic, A.D. Milutinovic-Nikolic, D.M. Stankovic, D.D. Manojlovic, N. P. Jovic-Jovicic, P.T. Bankovic, Z.D. Mojovic, D.M. Jovanovic, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 440.
- [32] H. Yin, Y. Zhou, S. Ai, X. Liu, L. Zhu, L. Lu, *Microchim. Acta* 169 (2010) 87.
- [33] I.K. Tonle, E. Ngameni, D. Njopwouo, C. Carteret, A. Walcarius, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4951.
- [34] K.J. Waghe, C. Forano, P.B. Hoggan, I.K. Tonle, E. Ngameni, C. Mousty, *Talanta* 3 (2013) 337.
- [35] E. Ngameni, I.K. Tonle, J.T. Apohkeng, R.G.B. Bouwé, A.T. Jieumboué, A. Walcarius, *Electroanalysis* 18 (22) (2006) 2243.
- [36] Z. Klapyska, T. Fujita, N. Iyi, *Appl. Clay Sci.* 19 (2001) 5.
- [37] H.L. Tcheumi, I.K. Tonle, E. Ngameni, A. Walcarius, *Talanta* 81 (2010) 972.
- [38] G.B.P. Ngassa, I.K. Tonle, A. Walcarius, E. Ngameni, *Appl. Clay Sci.* 99 (2014) 297.
- [39] P. Stathi, K. Litina, D. Gournis, T.S. Giannopoulos, Y. Deligiannakis, *J. Colloid Interf. Sci.* 316 (2) (2007) 298.
- [40] A.M.F. Guimaraes, V.S.T. Cimineli, W.L. Vasconcelos, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 410.
- [41] I.K. Tonle, E. Ngameni, A. Walcarius, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3435.
- [42] Z. Navratilova, P. Kula, *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000) 369.
- [43] S. Fan, F. Xiao, L. Liu, F. Zhao, B. Zeng, *Sens. Actuators B* 132 (2008) 34–39.
- [44] G.C. Barker, I.L. Jenkin, *Analyst* 77 (920) (1952) 685.
- [45] J. Wang, *Controlled-potential techniques*, in: *Analytical Electrochemistry* (3rd ed.), John Wiley & Sons, Wiley-VCH, ISBN 10 0-471-67879-1, New Jersey, 2006, pp. 67–114.
- [46] J.G. Osteryoung, J.J. O'Dea, *Square wave voltammetry*, in: *Electroanalytical Chemistry*, 14, A.J. Bard, Marcel Dekker, New York, 1986.
- [47] M. Stojek, *Pulse Voltammetry*, in: *Electroanalytical Methods*, Scholz (Ed.), Chap. II, 2001.
- [48] Z. Li, R.S. Bowman, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2407.
- [49] S.M. Lee, D. Tiwari, *Appl. Clay Sci.* 59–60 (2012) 84.
- [50] H.P. He, R.L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y.F. Xi, J.T. Klopogge, *Appl. Clay Sci.* 31 (2006) 262.
- [51] H.P. He, Y.H. Ma, J.X. Zhu, P. Yuan, Y.H. Qing, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 67.
- [52] R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1017.
- [53] D. Ozkan, K. Kerman, B. Meric, P. Kara, H. Demirkan, M. Polverajan, T. J. Pinnavaia, M. Ozsoz, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1755.
- [54] W. Huang, S. Zhang, *Anal. Sci.* 18 (2002) 187.
- [55] I.N. Rodriguez, M.J.A. Leyva, H.C.J.L. Hidalgo, *Anal. Chim. Acta* 344 (a) (1997) 167.
- [56] I.N. Rodriguez, M.B. Zamora, J.M. Salvador, M.J.A. Leyva, A.M.P. Hernandez, H.C. J.L. Hidalgo, *Mikrochim. Acta* 126 (b) (1997) 87.
- [57] C. Yang, *Microchim. Acta* 148 (2004) 87.