

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITE
MOHAMED BOUDIAF - M'SILA FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER

Filière : chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Présenté par

MESSEGUEM AHLAM

**Récupération des métaux lourds par des méthodes
chimiques et électrochimiques (électrodes modifiées).**

Devant le jury composé de :

Dr DJERIOUI AMMAR

Dr BENTOUMI MILOUD

Dr TERCHI ISMAIL

Dr BAKHTI LHADI

Dr LEDGHEM CHIKOUCH MED DJAMEL

ENCADREUR

CO-ENCADREUR

PRESIDENT

EXAMINATEUR

EXAMINATEUR

Année Universitaire 2024–2025

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier DIEU, qui nous a donné la santé, la volonté, et la patience pour mener à terme nos études et pouvoir réaliser ce travail de recherche.

Nous voudrions également exprimer Nos remerciements au notre encadreur MONSIEUR

DJERIOUI AMMAR pour nous avoir encadré et guidé pour la réalisation de ce travail

MONSIEUR BENTOUMI MILOUD Co-encadreur pour nous avoir guidés lors de la réalisation de ce mémoire Ainsi qu'aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils porté à notre travail en acceptant d'examiner de l'enrichir par leur proposition : Monsieur TERCHI ISMAIL Pour avoir accepté de présider le jury. Monsieur BAKHTI LHADI et LEDGHEM CHIKOUCH MED DJAMEL pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Enfin, nous adressons nos sincères sentiments de gratitude et de reconnaissance à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui me sont chers : À mes très chers parents qui m'ont cessé de m'encourager, rien au monde ne pourrait compenser tous ce que vous avez fait pour moi. Que dieu vous protège et vous garde à mes côtés. À mes sœurs : CHAIMA, RIHEM et mes frères YOUNES, IMED qui m'ont toujours encouragée A la famille MESSEGUEM. Et à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Liste des abréviations et symboles

PH : potentiel hydrique.

ETM : éléments traces métallique.

As: Arsenic.

Al: aluminium.

Al (OH) ₃: hydroxyde d'aluminium

Bi: Bismuth

Cr: Chrome.

Ca: calcium.

Cu : Cuivre.

Cd : Cadmium.

Cr (III) : Chrome trivalent.

Cr (VI) : Chrome hexavalent.

CH₃Hg : méthyl mercure

Fe : Fer.

Fe(CN)₆⁻³ : Ferrocyanure de potassium

Fe(OH)₃ : Hydroxyde de fer (III).

Hg : Mercure.

K : potassium.

OH : hydrodialyse.

Mg : Magnésium

Mn : Manganèse.

Ni : Nickel.

Na : sodium

Pb : plomb.

Sn : Etain.

Sb : Antimoine.

Zn : Zinc.

Pb(s) : Galena.

Mg : milligramme.

Kg : kilogramme.

KJ : kilojoules

Mol : la mole

F mol : femto mole.

°C : degré Celsius.

Ppb : partie par billion

Ppm : partie par million

ED : électroxydes.

SAA : spectrophotomètre d'absorption atomique

AAS : Atomic Absorption Spectroscopy

AuNP : Nanoparticule d'or

CNF : Carbon Nano-Fiber

CNT : Carbon Nanotube

DPASV: Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry

DPV: Differential Pulse Voltammetry

DDB: Diamant dopé au bore

DLC: Diamond like Carbone

ETM : Éléments traces métalliques

ICP-OES : Couplage plasma haute fréquence – Spectrométrie optique

ICP-MS : Couplage plasma haute fréquence – Spectrométrie massique

ICP-AAS : Couplage plasma haute fréquence – Spectrométrie d'absorption atomique

LSASV: Linear Sweep Anodic stripping Voltammetry

LOD: limite of Détection

NP: Nanoparticule

SWASV: Square Wave Anodic Stripping Voltammetry

SWV : Square Wave Voltammetry » Voltammétrie à vague carrée

TFME: Thin Film Mercury Electrode

VC: voltammétrie cyclique

Liste des figures

Figure 1: Classification périodique des éléments.

Figure 2 : Des particules fines (PM), parfois nanométriques et riches en plomb sont en particulier émises dans l'environnement par différentes activités anthropiques principalement et aussi par des phénomènes naturels.

Figure 3: Pollution aux métaux lourds.

Figure 4: Origine des métaux lourds dans le sol.

Figure 5: Devenir des ETM dans un système aquatique.

Figure 6: Interactions métal-bactérie affectant la biosorption.

Figure 7: Principe du procédé d'électrocoagulation.

Figure 8: les constituants d'un biocapteur.

Figure 9: Principe de construction d'un biocapteur enzymatique pour la détection des polluants Diminution de la réponse par l'effet de l'inhibiteur.

Figure 10: Principe de fonctionnement de la spectroscopie d'absorption atomique.

Figure 11: Electrodépôts de AuNP sur CV à partir d'une solution de 0,25 mmol.L⁻¹ HAuCl₄ en utilisant : (a) la chronoampérométrie ; (b) une double impulsion potentiostatique ; (c) la voltammétrie cyclique. (d) SWASV obtenu pour une solution de mercure dont la concentration varie de 0,8 à 9,9 nmol.L⁻¹ en utilisant l'électrode (b).

Figure 12: Structures carbonées type sp³ pour le diamant (a) et de type sp² pour le graphite (b)

Figure 13: Principe de mesure : glycémie interstitielle/ glycémie capillaire.

Figure 14: Photo d'un appareil CGM.

Figure 15: Mesure de la glycémie capillaire effectuée par un glucomètre portable qui analyse une goutte de sang.

Figure 16 : Schéma de Pont de Wheatstone.

Liste des tableaux

Tableau 1: Principaux éléments métalliques essentiels et non essentiels.

Tableau 2: Teneurs normales en métaux lourds (mg/kg/MS) pour les plantes.

Tableau 3: Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine.

Tableau 4: Normes de rejet d'effluent en Algérie.

Tableau 5: Normes de rejets industriels de quelques pays industriels.

Tableau 6: Principales caractéristiques des différentes méthodes spectroscopiques pour le dosage des métaux lourds.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	IX
Introduction :	II
Chapitre 1 : bibliographie.....	3
I. généralité sur les métaux lourds :.....	4
I.1.définitions :	4
I.2. Principaux métaux lourds :	5
I.3. Origine des métaux lourds :.....	6
I.4. Répartition des métaux lourds dans l'environnement :	7
I.5. Impact toxicologique :.....	11
I.6. Les normes :.....	13
II. Récupérations des métaux lourds :	14
II.1. Précipitation :	14
II.2. Echange d'ion :.....	15
II.3. L'adsorption :	15
II.4. Phénomène de biosorption :	16
II.5. Électrodialyse :.....	16
II.6. l'électrocoagulation :	17
II.7 Méthodes électrochimiques :.....	18
III. Les électrodes modifiées :	21
III.1 Historique et définition :	21
III.2 Types des électrodes modifiées :	21
III.3 Etat de l'art sur la détection électrochimique des ETM :.....	22
IV. Système de contrôle de la glycémie (SCG) :.....	33
IV.1 Surveillance continue du glucose (CGM) :.....	34
IV.2Un glucomètre :	35
Organigramme du Fonctionnement d'un Capteur CGM :	37
Pont de Wheatstone et Détection de la Glycémie :	38
Annex :.....	41
Références	5
Résumé :	13
ملخص :	13
Abstract :.....	13

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un élément indispensable à l'existence. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité à la contamination par des polluants comme les métaux lourds qui sont naturellement présents dans les roches et les sols et peuvent provoquer de façon dangereuse l'environnement et la santé publique. Certains d'entre eux sont essentiels à la vie (par exemple le zinc et le cuivre) à faible concentration, à fortes teneurs ils sont toxiques alors que d'autres sont toxiques même à très faibles doses (plomb, cadmium), car ils ne sont pas biodégradables et peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants [1].

L'Algérie est parmi les pays d'Afrique les plus menacé par la pollution des milieux aquatiques. Depuis l'indépendance, l'Algérie a investi considérablement dans les différents secteurs économiques. Malheureusement, ces secteurs ne bénéficièrent d'aucune stratégie qui permette la création d'un équilibre avec la nature. Parmi les facteurs qui ont amplifié la crise environnementale, l'essor industriel qui a amélioré le mode de consommation et l'augmentation exponentielle de la population, ces facteurs sont parmi ceux qui ont amplifié la crise environnementale. Ceci a contribué, d'une part à surexploiter les ressources naturelles, et d'autre part à une augmentation substantielle des déchets, qui a été estimée à 5.2 millions de tonnes par an ; [2].

La mise au point de nouvelles méthodes efficaces et économique dans le but de la dépollution, connaît un intérêt croissant. Cet intérêt est à l'origine de la grande motivation de plusieurs laboratoires de recherches à travers le monde, visant soit la dégradation de la matière organique polluante, soit l'adsorption ou la transformation de la matière minérale sous des formes moins nocives [3].

Introduction

Les micropolluants présents dans l'environnement ont des origines très variées. Leur impact potentiel sur les différents écosystèmes dépend fortement de leurs interactions avec le milieu environnant [4].

Les principales sources de ces micropolluants sont le résultat de l'urbanisation, des processus démographiques et du développement des activités industrielles et agricoles au cours des trois derniers siècles.

Parmi les différents types de pollution (organique et/ou minérale), la pollution causée par les métaux lourds ou éléments traces métalliques (ETM) est un problème crucial [5]. Ces éléments existent naturellement dans l'environnement mais à l'état de traces [6].

Au cours de ces dernières années, de nombreuses approches ont été étudiées pour le développement de technologies moins coûteuses et plus efficaces, à la fois pour diminuer la quantité d'eaux usées produites et d'améliorer la qualité des effluents traités en utilisant des biomatériaux.

L'élimination de ce genre de polluants est toujours un grand défi. De nombreuses études ont développés plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques. Pour la séparation des métaux lourds des solutions aqueuses et afin de se conformer aux normes de potabilité et d'éviter tout risque sanitaire lié à la toxicité du cuivre, des différentes méthodes sont utilisées. Elles sont basées sur les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [7].

L'objectif de notre étude vise à trouver un outil de détection le taux des métaux lourds au milieu aquatique par un procédé économique et efficace. Proposer des pistes d'optimisation et des recommandations pour une application industrielle ou à grande échelle.

Notre mémoire est structuré comme suit :

Une synthèse bibliographique permettant d'évoquer les connaissances de bases, sur les métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement, ainsi étudier et comparer les méthodes chimiques et électrochimiques de récupération des métaux lourds, en mettant en évidence les avantages des électrodes modifiées dans les procédés électrochimiques.

On propose une étude expérimentale équivalente au mode action de SCG (glucomètre).

Chapitre I :

bibliographie

I. généralité sur les métaux lourds

I.1. Définitions

Les éléments traces métalliques sont sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement naturellement (sources naturelles) ou parce que certaines activités de l'homme favorisent leur dispersion (industrielle, agricole...). Ces métaux sont souvent indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-élément) à l'état de traces.

Du point de vue de la physique, le terme "métaux lourds" fait référence aux éléments métalliques naturels, aux métaux ou dans certains cas aux métalloïdes (environ 65 éléments), qui se distinguent par une masse volumique élevée supérieure à 5 g/m³, ainsi qu'un numéro atomique élevé, représentant un danger pour l'environnement et pour l'homme. [8]

D'un point de vue chimique, il est à noter que les métaux sont d'excellents conducteurs électriques et interviennent dans les réactions en tant que cations.

D'un point de vue biologique, on peut distinguer deux types de métaux en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : les métaux essentiels et les métaux toxiques

Bloc S												Bloc p					
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure 1 : Classification périodique des éléments [9]

I.2. Principaux métaux lourds

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

- a) **Les métaux essentiels** : sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil c'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). [10]
- b) **Les métaux toxiques** : ont un caractère polluant avec des effets néfastes pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Le terme métaux lourds, implique aussi une notion de toxicité. Le terme «éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement [11].

Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et l'environnement. [12]

Tableau 1 : Principaux éléments métalliques essentiels et non essentiels [13].

Eléments essentiels majeurs	Oligo-éléments essentiels	Eléments « essentiels » en ultra trace	Eléments non-essentiels
Calcium, Phosphore, Potassium, Chlore, Sodium	Fer, Iode, Cuivre, Manganèse, Zinc, Cobalt, Molybdène, Sélénium, Chrome, Nickel, Vanadium, Silicone, Arsenic	Lithium, Fluor, Aluminium, Etain, Plomb, (Cadmium)* *essentiel si déficit de Zinc.	Cadmium, Mercure

I.3. Origine des métaux lourds

a) Métaux naturels

Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement, avec les réserves les plus importantes dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Les gisements naturels deviennent des sources de contamination des eaux dans diverses situations telles que :

- L'exploitation minière.
- L'érosion transportant les métaux vers les sols.
- Les eaux de surface et les sédiments, ainsi que des éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines [14].

Parmi les sources naturelles essentielles, on peut mentionner.

- L'activité volcanique.
- L'érosion des continents et les feux de forêt.

Avec les volcans contribuant de manière significative en émettant soit de grandes quantités de gaz en raison d'une activité explosive, soit des émissions continues de faible volume, principalement liées à l'activité géothermique et à la libération de gaz du magma [15].

b) Métaux anthropiques

La pollution d'origine humaine, connue sous le nom de pollution anthropique, provient des multiples activités quotidiennes des êtres humains. Par exemple :

- Les activités industrielles et les cheminées
- Les gaz d'échappement des voitures et des camions
- L'agriculture
- Les centrales électriques fonctionnant au charbon, au pétrole ou au gaz
- Les activités minières, les décharges, etc... [14].

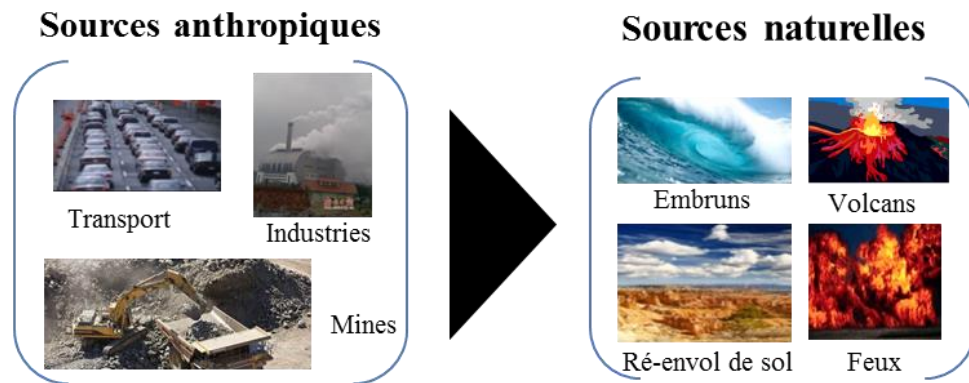


Figure 2 : Des particules fines (PM), parfois nanométriques et riches en plomb sont en particulier émises dans l'environnement par différentes activités anthropiques principalement et aussi par des phénomènes naturels.

I.4. Répartition des métaux lourds dans l'environnement

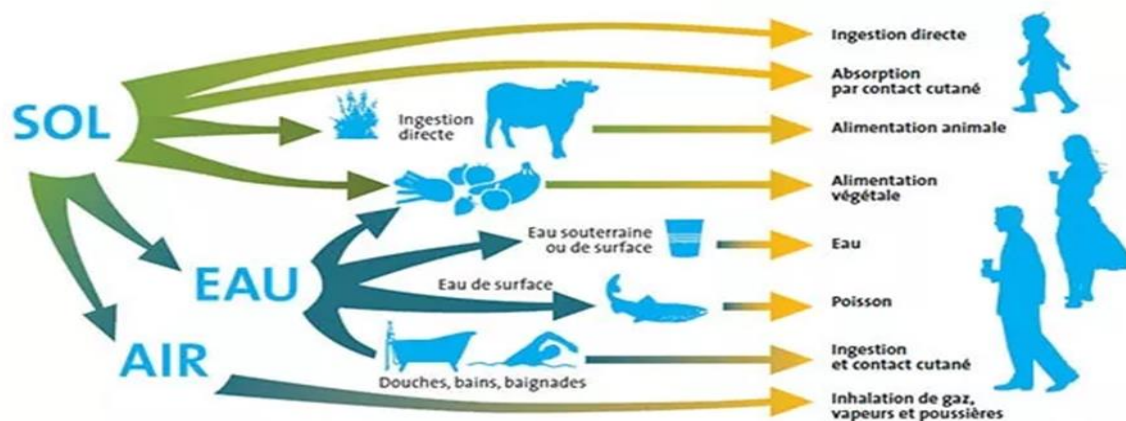


Figure 3 : Pollution aux métaux lourds

I.4.1. Contamination des sols

Les métaux lourds dans les sols proviennent en partie de l'allocation de la roche mère mais aussi de sources externes au sol : dépôts atmosphériques, épandages d'engrais et autres activités humaines (agricoles, domestiques et industrielles) [16]. voir la Figure 4.

Les éléments sont rarement présents à l'état libre dans la solution du sol, qui contient de nombreux ligands inorganiques et organiques d'origine naturelle ou anthropique formé des complexes [17].

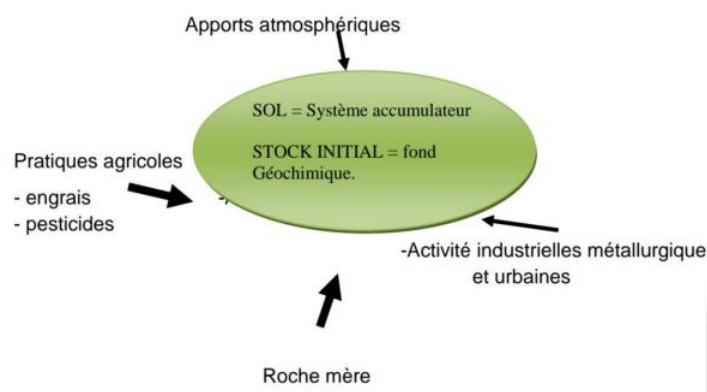


Figure 4 : Origine des métaux lourds dans le sol [18].

Dans le sol les métaux lourds ont un temps de rémanence qui est de l'ordre de millions d'années, car la majorité d'eux ne sont pas bio transformés et persiste dans l'environnement. En effet ils sont toxiques et responsables de nombreuses pathologies [19]. Une fois ces métaux dissipés dans la nature, il est impossible de les récupérer aisément, car la pollution par ces métaux a une particularité d'irréversibilité [20].

Plus généralement, le degré de pollution des sols dépend de leur nature : les sols dits « légers » comme les sols sableux adsorbent peu les métaux, alors que les sols dits « lourds », contenant beaucoup d'argiles et de matières organiques, les retiennent beaucoup plus. De plus, les oxydes de manganèse et de fer (deux des 12 éléments majeurs) jouent le rôle de pièges pour les éléments traces métalliques, de la même façon que les argiles et les matières organiques [21].

I.4.2. Contamination de l'air

Les principales sources de métaux lourds dans l'air sont des sources fixes, ils peuvent se trouver sous deux formes : soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée ; soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustion à haute température, de fusions métallurgique, des véhicules, etc. [22] Les métaux représentant des masses importantes dans l'atmosphère, qui se chiffrent par dizaines de tonnes (mercure, arsenic et cadmium), par centaines (Chrome) ou par milliers de tonnes (le plomb). Après ratifications du protocole d'Aarhus sur les métaux lourds en atmosphériques des métaux ont diminué de 50% passant de 7356 tonnes à 3336 tonnes, dont près de la moitié pour le Zinc, et un peu plus du tiers pour les autres métaux considérés [23].

I.4.3. Contamination de la plante

Parmi les métaux lourds indispensables aux processus physiologiques majeurs, en particulier la respiration, la photosynthèse ou l'assimilation des macronutriments (ex : azote, soufre... ; [24]. Certains : Hg, Cr, Ni, Pb et Cd et restent considérés comme des éléments toxiques pour la cellule dont lesquels les doses admissibles sont très faibles [24]. Ils jouent ainsi un rôle d'accepteurs ou de donneurs d'électrons, très important dans les multiples systèmes enzymatiques mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction [25].

Quand les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de leur disponibilité pour les plantes (tableau 2). En outre, depuis quelques années les pluies acides augmentent la mobilité des métaux lourds dans le sol et causent une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles [26].

Tableau 2 : Teneurs normales en métaux lourds (mg/kg/MS) pour les plantes [27, 25, 28. 29].

	Teneurs dans les plantes
Pb	1
Zn	50
Ni	1,5
Cu	10
Cd	0,01-1
Mn	200
Cr	1,5
As	3-10
Fe	150
Co	0,2

I.4.4. Contamination de l'eau

Lorsque les métaux lourds sont en contact avec l'eau, des réactions chimiques se produisent en lien avec l'acidité, l'alcalinité, la température et l'oxygénation. De plus, le degré de solubilité d'un métal est un facteur non négligeable. Si le métal est soluble, il va passer dans les nappes et/ou dans la plante tandis que s'il est insoluble, il va rester dans le sol. La solubilité dépend de plusieurs facteurs. Le facteur le plus important est l'acidité du sol. La

règle générale veut qu'un sol acide facilite la mobilisation. La matière organique favorise également la mobilité des métaux (acide humique) [26].

Ces métaux peuvent subir un grand nombre de transformation (oxydation, réduction complexation, etc...), pour cela il est assez difficile de prévoir des métaux dans l'environnement. Cette évolution dépend fortement du milieu. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition de ces métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. Les principales sources de contamination de l'eau sont : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluant atmosphériques, les anciennes décharges, les substances dangereuses utilisées dans l'industrie (Figure 5) [26].

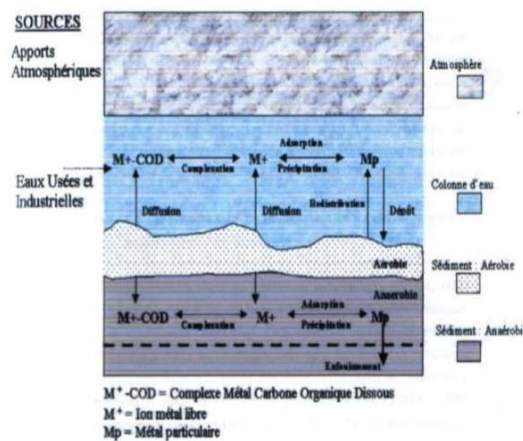


Figure 5 : Devenir des ETM dans un système aquatique [30]

La migration des métaux lourds vers les nappes phréatiques est fonction de plusieurs paramètres tels que :

- ✚ La forme chimique initiale du métal,
- ✚ La perméabilité du sol et du sous-sol,
- ✚ Le PH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- ✚ L'activité biologique : certain micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogénèse,
- ✚ Le potentiel redox du sol,
- ✚ La composition minéralogique du sol,
- ✚ La teneur en matière organiques du sol.

La présence des métaux lourds (mercure, plomb etc.) dans un milieu aquatique peuvent avoir un effet toxique sur tous les organismes vivants [26].

I.5. Impact toxicologique

I.5.1. Exposition

Les hommes sont exposés par inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels. Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques [31].

I.5.2. Impact sur la santé

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à leur non-dégradabilité, leur toxicité à faible concentration et leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [32].

La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal [33]. En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire). Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine, ou par inhalation [26].

Les ions des métaux lourds se fixent sur les globules rouges (Pb, Cd, CH₃Hg). Les métaux s'accumulent dans le foie et les reins, les dents et les os accumulent le plomb. Les métaux solubles dans les lipides comme le plomb, tétra-éthyle ou le méthylmercure peuvent pénétrer dans le système nerveux central. Pour les enfants le danger est plus grand car chez eux la barrière hémato-encéphalique n'est pas entièrement développée. Le cadmium, le plomb, le nickel, le méthylmercure (CH₃Hg), Par leur diffusion passive et grâce à leur solubilité dans les lipides traversent le placenta et peuvent s'y concentrer [23].

Tableau 3 : Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine [34].

Métal	Formes toxiques	Mode d'atteint	Effets toxiques
Pb	Inorganique (dissous) Organique (tétrastyle Pb)	Par ingestion d'eau, de sol ou poussière contaminés. Par contact avec la peau. Par passage via la barrière placentaire.	Toxique pour le système nerveux central et périphérique, induisant pour les enfants une encéphalopathie et des troubles du comportement. Interfère dans la synthèse de l'hémoglobine. Endommage le fonctionnement du rein. Classé avec ses dérivés comme cancérogènes potentiels.
Cd	Métal et cation	Ingestion d'aliments contaminés (céréales et légumes) Tabac de la cigarette (inhalation)	S'accumule principalement dans les reins induisant la protéinurie et dans les poumons. Interfère dans le métabolisme du Ca, de la vitamine D et du collagène, et cause la dégénération des os (ostéoporose).
Hg	Inorganique (vapeur) Organique (méthylmercure)	Inhalation de la vapeur du métal. Ingestion de mercure ou de méthylmercure avec les aliments. Passage via la barrière placentaire.	Affection du système nerveux central (retard mental, surdité, cécité,...) et du système cardiovasculaire (tension artérielle, maladies cardiaques, ...). Effets sur les reins.

I.5.3. Impact sur le milieu aquatique

A faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les organismes marins, les mollusques et les crustacés [35].

Les données disponibles sur la qualité de l'eau potable révèlent que la plupart des ressources hydriques Algériennes sont polluées par les rejets non contrôlés des eaux usées municipales et des effluents industriels non traitées notamment par les métaux lourds [36].

I.6. Les normes

La décontamination de l'eau des métaux lourds existants dans les eaux usées a un objectif majeur à cause de leur toxicité et non biodégradabilité [37].

Pour réduire et éviter les effets nocifs de la pollution pour la santé humaine et/ou l'environnement, il y'a des normes qui sont fixés [38].

Pour l'Algérie, les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industriels chargés en métaux sont fixées par le décret du 10 juillet 1993 (Tableau 4) [39,40].

Tableau 4 : Normes de rejet d'effluent en Algérie

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(VI)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
C (mg/l)	5	0,2	0,3	0,1	5	1	0,01	5	1	3	5

Pour quelque pays industriels, les normes fixées sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Normes de rejets industriels de quelques pays industriel [41].

Métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Hg	Normes
C (mg/l)	5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5	5	2	0,5	0,05	France
	2	2	3	5	1	1	2	-	2	0,5	Belgique
	3	0,5	0,5	1	0,2	0,5	3	1	0,5	-	Allemagne
	1	1	2	2	1	1	10	-	2	0,1	Suisse

II. Récupérations des métaux lourds

La pollution en métaux lourds est devenue l'un des problèmes écologiques les plus accrus aujourd'hui ; en tant qu'éléments non biodégradables et persistants dans l'environnement. Ces dernières années, de diverses méthodes ont été intensivement étudiées pour l'élimination de métaux lourds des effluents industriels.

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de Dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients.

Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de Transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques. [42].

II.1. Précipitation

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction [43].

Dans le traitement des eaux usées la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum. [44].

En pratique il faut tenir compte d'autres facteurs tels que :

- Le coût du réactif où sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux et où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.
- Le pH intervient dans la plus part de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même PH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux. [45].

II.2. Echange d'ion

Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente. Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage que le sont les boues. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté.

Les échangeurs d'ions utilisés pour la déminéralisation des eaux de rinçage des ateliers de galvanoplastie sont les types et dans l'ordre suivant :

- ✚ Échangeur cationique fortement acide à base de résine polystyrénique.
- ✚ Échangeur anionique faiblement à moyennement basique à base de résine polystyrénique et de préférence de structure macroporeuse [46].

II.3. L'adsorption

En traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux (absorbants) de fixer à leur surface des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.), constituant les impuretés de l'eau à traiter. Cette adsorption peut être physique, chimique et même spécifique ; et la quantité du soluté adsorbée est liée à sa concentration résiduelle [47]. L'adsorption est donc un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un fluide (gaz ou liquide) [48].

Le processus d'adsorption a été étudié et intégré en tant qu'une technique prometteuse due à son bas coût initial, simplicité de conception, facilité d'emploi et insensibilité aux substances toxiques. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement répandu avec un grand succès en raison de sa grande superficie, structure microporeuse, capacité d'adsorption élevée etc... Cependant, son utilisation limitée est due à son coût élevé et basse sélectivité [49]. De nos jours on l'utilise pour éliminer les micropolluants organiques (phénols, hydrocarbures, pesticides, détergents) et certains métaux lourds [50].

L'adsorption est parfois réversible, l'adsorbant peut être régénéré par procédé approprié de désorption. Les processus de bisorption sont particulièrement appropriés à l'élimination des métaux lourds des eaux usagées [51].

II.4. Phénomène de biosorption

Le mot de biosorption se réfère à plusieurs modes de rétention des métaux lourds par des biomasses microbiennes. Ainsi la fixation des métaux lourds par différentes parties des cellules se fait par : Complexation, coordination, chélation des métaux, adsorption, micro précipitation inorganiques et accumulation.

- **Biosorption des métaux lourds par les levures** : Plusieurs études ont montré l'adsorption d'un grand nombre de métaux par la chitine.
- **Biosorption des métaux lourds par les bactéries** : (Tornabere et Edwards) ont montré l'immobilisation du Pb par les micrococcus luteus et Azotobacter qui arrive à 3.1×10^2 mg de Pb par gramme de bactéries sèches.

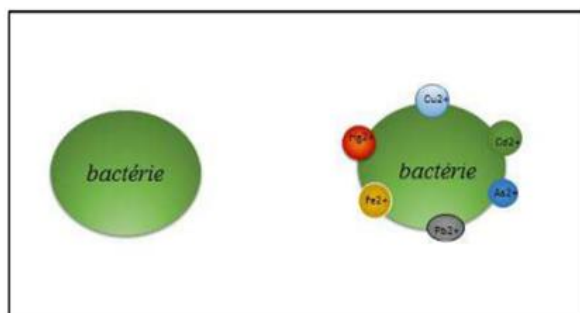


Figure 6 : Interactions métal-bactérie affectant la biosorption. [59]

- **Biosorption des métaux lourds par les algues** : Des études expérimentales montrent que les algues placées dans une colonne peuvent éliminer 85 % du Pb de la solution à un PH neutre, on a observé également un échange de cations par libération de Ca, Mn, K, et de Na [52].

II.5. Électrodialyse

Cette technique combine le caractère sélectif des résines échangeuses d'ions avec la force d'entraînement d'un potentiel électrique appliqué à des électrodes de grande surface séparées par des membranes alternativement anioniques et cationiques [53].

L'ED s'est également avéré une méthode prometteuse dans le traitement des eaux contenant de métaux lourds. Si on prend l'exemple du chrome ; alors ils ont exécuté un nouveau système fonctionnant à l'élimination des ions de chrome hexavalent en utilisant une installation pilote d'ED comportant un ensemble de membranes d'échange ionique. Les

résultats étaient satisfaisants en rencontrant une contamination maximale de 0,1 mg/L pour le chrome. Aussi ils ont constaté que l'ED est très efficace pour l'élimination du Cu et du Fe de la solution.

II.6. l'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent.

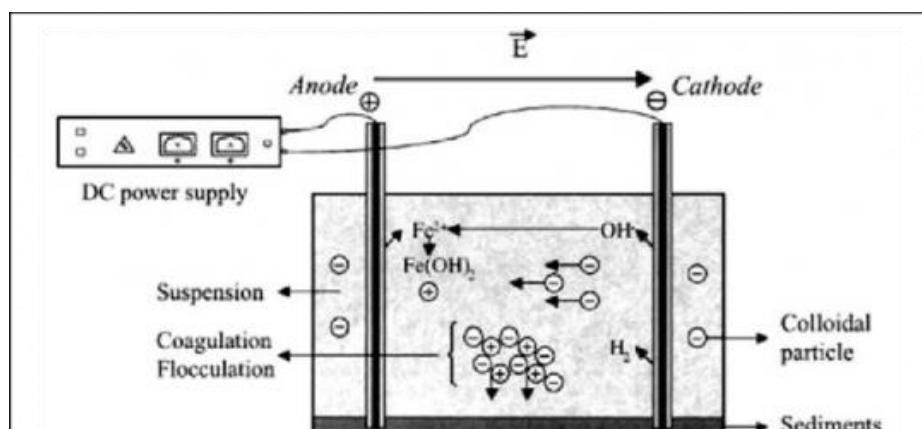


Figure 7 : Principe du procédé d'électrocoagulation [54].

Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [55]. La figure 7. Présente le principe du procédé avec des électrodes de fer.

Il est généralement admis que le processus d'électrocoagulation implique trois étapes successives : Formation de coagulants, déstabilisation des particules en suspension et agglomération des phases déstabilisées.

- **Formation de coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle au niveau de l'anode :** Sous l'action d'un champ électrique, l'anode libère des ions métalliques (Al^{3+} ou Fe^{3+}) qui, en se combinant avec les ions hydroxydes (OH^-), libérés

par l'électrolyse de l'eau, génèrent la formation d'hydroxydes métalliques ; les coagulants utilisés sont $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$.

- **Déstabilisation des particules en suspensions :** Elle se fait en deux étapes successives :
 1. Compression de la double couche diffuse autour des espèces chargées : elle se fait à l'aide des interactions des ions générés par la dissolution de l'électrode sacrificielle, après le passage du courant à travers la solution.
 2. Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans l'eau par les contre-ions produits par la dissolution électrochimique de l'électrode sacrificielle. Ces contre-ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules suffisamment pour que les forces d'attraction de Van der Waals prédominent, provoquant ainsi leur coagulation. Il en résulte alors une charge nette nulle à la fin de ce processus.
- **Agglomération des phases déstabilisées pour former des floccs :** Les coagulants vont enfin s'agglomérer avec les particules déstabilisées pour former des floccs, soit par phénomène d'adsorption soit de complexations [56].

II.7. Méthodes électrochimiques

En utilisant l'approche électrochimique, le signal biologique et/ou chimique est converti en un signal électrique facilement accessible. Un système de transducteur convertit les changements physico-chimiques provoqués par la reconnaissance dans la couche sensible en un signal électrique. Il se compose d'une couche sensible et un transducteur

- **les biocapteurs électrochimiques :** Le capteur se compose de deux parties essentielles : un récepteur et un système de transduction. Le récepteur est un élément de biorecognition biologique intégré à la surface du transducteur qui est pour objectif de reconnaître l'élément cible à détecter. Cette reconnaissance est basée sur le principe de la ressemblance physique entre le site actif du récepteur et l'élément à détecter.

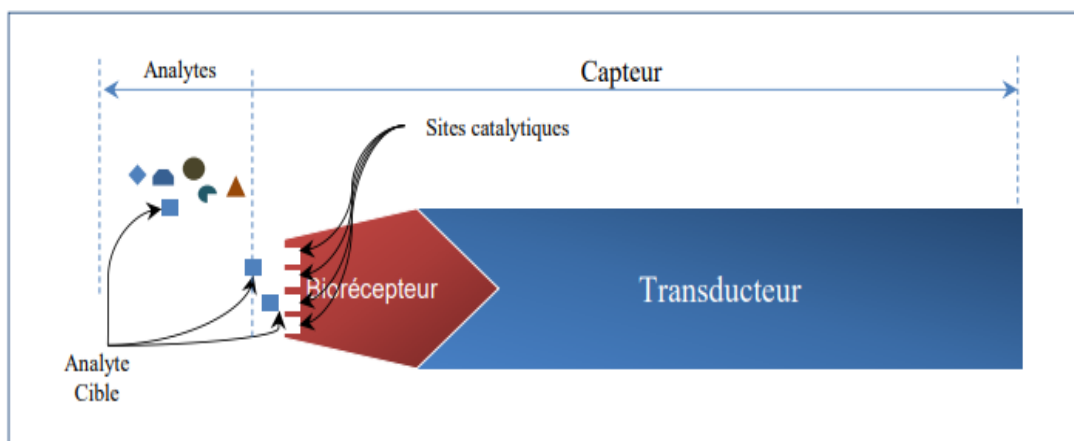


Figure 8 : les constituants d'un biocapteur. [59]

Les biocapteurs sont largement appliqués dans diverses domaines, tels que :

- Secteur médicale.
- Analyse clinique (Dépistage et diagnostic).
- Applications vétérinaires et agricoles.
- Application industriels (analyse des produits, échantillons, toxicité des rejets.).
- Contrôle de l'environnement et surveillance de la pollution.

La récupération des métaux lourds par Biocapteurs enzymatiques

Les biocapteurs chimiques à base d'enzymes sont basés sur la reconnaissance biologique. Les enzymes catalysent la réaction électrochimique, améliore la sensibilité du capteur, la stabilité du capteur enzymatique dépend de la méthode d'immobilisation et la nature du milieu réactionnel [57].

Ce type des biocapteurs fonctionnent sur la base de l'interaction entre une enzyme et son substrat. Comme le montre la figure 1, ce type de biocapteur fonctionne selon deux méthodes principales en fonction de l'analyte cible : la détection du substrat par la réaction de catalyse et la détection du polluant par l'effet de l'inhibition enzymatique. Les mécanismes de détection du substrat reposent sur la conversion du substrat par une enzyme de type oxydoréductase intégrée dans le biocapteur [58].

La détection des polluants est basée sur le principe de l'inhibition enzymatique, c'est à-dire une diminution de l'effet catalytique des enzymes pour la catalyse du substrat. L'inhibiteur arrive au site catalytique de l'enzyme et bloque la réaction catalytique ce qui provoque une diminution du signal et par conséquent une diminution de la réponse du

biocapteur. Le capteur développé dans ce travail est basé sur le principe de l'inhibition par les ions de plomb (Pb^{2+}).

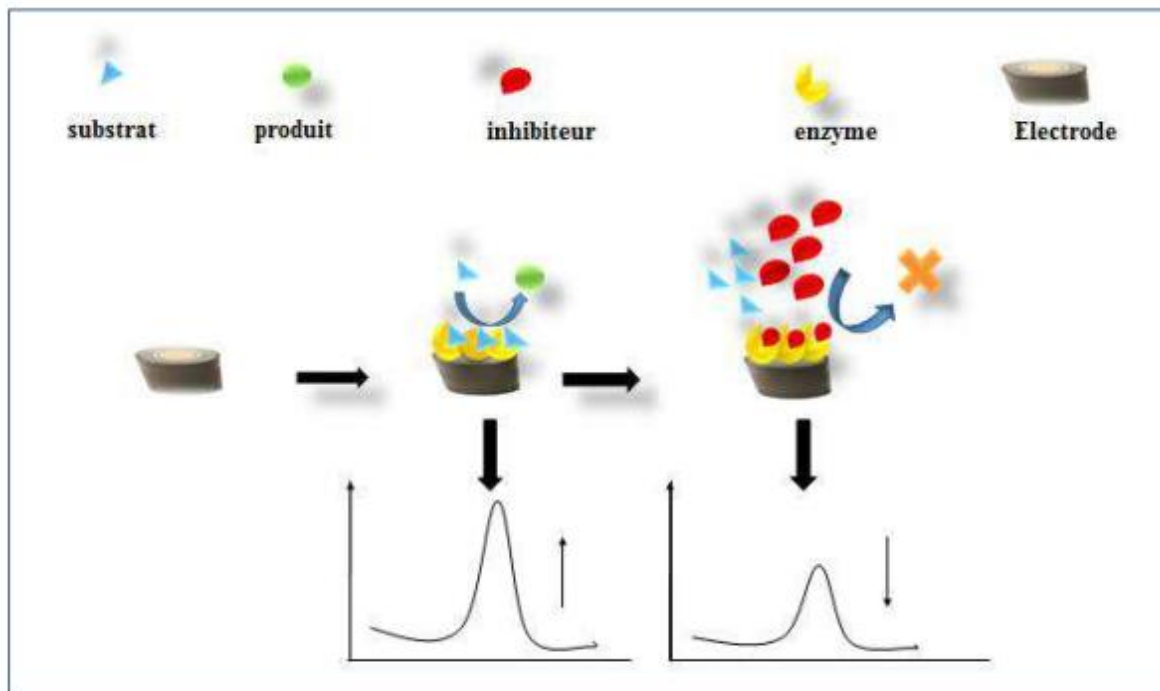


Figure 9 : Principe de construction d'un biocapteur enzymatique pour la détection des polluants Diminution de la réponse par l'effet de l'inhibiteur. [59]

III. Les électrodes modifiées

III.1. Historique et définition

En 1973, Lane et Hubbard sont les premières qu'ont été préparées électrodes modifiées, par adsorption de dérivés éthyléniques sur une électrode de platine. En 1975 Miller qui a pu obtenir une introduction asymétrique de la réaction de réduction de cétones à l'aide d'électrodes de carbone modifiées par le greffage covalent de molécules optiquement actives, dans la même époque Murray a développé le procédé de silanisation qui permettant d'ancrer une monocouche de réactif sur une surface d'électrode par formation de liaisons covalentes entre les oxydes de surface et l'espèce à fixer [60,61].

Ces dernières années, pour améliorer les performances de l'analyse des appareils détection (capteurs et biocapteurs), de nombreuses recherches se sont concentrées essentiellement sur la modification des électrodes conventionnelles par l'addition d'espèces électro actives à leur surface. Cette approche a permis le développement de nouvelles électrodes dites modifiées auxquelles correspondent une réactivité chimique variée et des comportements électrochimiques différents [62].

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrode qui ont subi un dépôt d'une substance sur leur surface. La substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance à la notion de l'électrode modifiée, l'objectif est de contrôler la réaction électrochimique qui se produit à l'interface électrode-électrolyte [63,64].

III.2. Types des électrodes modifiées

III.2.1. Electrodes modifiées par adsorption

Différentes approches ont été développées pour l'adsorption d'espèces électro actives sur surface de l'électrode. On peut distinguer les méthodes ce qu'on appelle les méthodes de physisorption, qui mettent en jeu des faibles énergies de liaison entre la surface et les espèces adsorbées de l'ordre de quelques kJ/mol et les méthodes de chimisorption, ou plutôt chimigraphie, pour lesquelles les valeurs énergétiques sont nettement plus importantes (de l'ordre de la centaine de kJ/mol) [65].

III.2.2. Electrodes chimiquement modifiées par auto -assemblage ou greffage

Depuis la première publication, la modification d'une surface d'Or par des monocouches auto-assemblées a suscité beaucoup d'intérêt, en 1983 (Nuzzo et Allara) [66], décrivant cette technique d'immobilisation. La formation de monocouches auto assemblées est réalisée spontanément par simple trempage d'une électrode d'or dans une solution contenant un dérivé thiol ou disulfure. Comme la modification par adsorption, cette technique permet d'obtenir un recouvrement maximal par une fine monocouche.

III.2.3. Electrodes chimiquement modifiées par des films de polymère

La modification des électrodes conventionnelles (les métaux nobles) en immobilisant de manière irréversible d'espèces chimiques à leur surface permet de réaliser des électrodes modifiées. Les espèces organiques utilisés pour modifier les électrodes sont essentiellement polymères qui sont soit préformés, soit formés in situ par électro polymérisation monomère par oxydation ou réduction. La modification de l'électrode par un film polymère peut être réalisée selon deux les principales techniques, à savoir : dépôt d'un film polymère préformé et électro polymérisation du monomère [67].

III.2.4. Electrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées

Les électrodes à pâte de carbone sont des d'électrodes composites fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958. Les électrodes à pâte de carbone sont préparées en mélangeant de la poudre de carbone avec un liant adapté comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone, et la pâte obtenue est insérée dans une seringue en plastique ou un tube de verre [68].

III.3. Etat de l'art sur la détection électrochimique des ETM

La détection des métaux lourds est principalement réalisée par des techniques spectroscopiques : la spectroscopie d'absorption atomique (AAS) [69, 70], la spectrométrie de masse par torche plasma (ICP-MS) [71,72], la fluorescence aux rayons X et l'analyse par activation neutronique sont les méthodes les plus utilisées. Leurs principaux avantages sont leur souplesse, puisqu'elles permettent la détection d'un grand nombre d'éléments, leur sensibilité et leur limite de détection (Limita Of Détection ou LOD) de l'ordre du femtomolaire. Cependant, elles présentent certains inconvénients : un matériel onéreux, l'emploi d'un personnel qualifié pour la réalisation des procédures analytiques complexes, la préparation des échantillons ne permettant pas une mesure sur site en temps réel, nécessaire

pour prévenir des phénomènes de pollution occasionnels. Enfin, seule la concentration totale en métal peut être déterminée par ces méthodes et l'obtention de données sur la spéciation engendre des étapes de prétraitement et de stockage des échantillons augmentant les risques d'erreur sur la mesure.

Dans ce cadre, l'électrochimie représente une alternative intéressante. Les appareils électrochimiques sont la plupart du temps intuitifs et faciles d'utilisation, peu onéreux et miniaturisés. Ils permettent des mesures sur site en effectuant un minimum de préparation de l'échantillon naturel, diminuant ainsi les risques de contamination lors du stockage. Ils s'appuient en outre sur des procédures simples qui ne nécessitent pas l'utilisation conséquente de réactifs.

Les systèmes électrochimiques permettent aussi des mesures en quelques minutes voire en temps réel, fournissant donc des données dynamiques pertinentes. Néanmoins, certains développements sont requis, particulièrement en termes de LOD, de sensibilité et d'automatisation. Pour améliorer ces performances, un grand nombre de méthodes électrochimiques avec différentes modulations de potentiel ou de courant ont été développées comme les techniques de voltamètre à redissolution anodique à impulsions différentielle (Differential Pulse Anodic Stripping Voltamètre ou DPASV) ; à vague carrée (Square Wave Anodic Stripping Voltamètre ou SWASV) ou la Chronopotentiométrie à redissolution (Stripping Chrono Potentiometry ou SCP). L'obtention de mesures à haute définition temporelle est possible lorsque les capteurs électrochimiques sont associés à des systèmes d'analyse à flux continu, fournissant ainsi des mesures sur site et en continu. Une autre performance analytique essentielle à la détection des métaux lourds est la sélectivité. Dans les milieux complexes, le signal associé à la cible analytique est souvent victime d'interférences dues à la présence d'autres espèces (parfois d'autres métaux lourds ou de matière organique). Afin de résoudre ce problème, plusieurs stratégies de fonctionnalisation de surface d'électrode ont été développées.

III.3.1. Les techniques spectroscopiques

Les principales méthodes actuellement utilisées en routine pour la détection des ETM sont les méthodes spectroscopiques [73].

- Spectrométrie d'absorption atomique (AAS), avec plasma induit par haute fréquence (ICP-AAS),
- Spectrométrie d'émission optique par ionisation de flamme (F-OES),
- Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES),

- Spectrométrie de masse avec plasma induit par haute fréquence (ICP-MS).

On peut aussi y ajouter les méthodes de fluorescence à rayons X (XRF) et d'analyse par activation neutronique instrumentale (INAA) [73,74].

Les techniques de spectrométrie atomique optique ont pour principe l'étude de l'absorption et de l'émission de photons lors de la restructuration atomique des analystes à doser, préalablement mis sous forme d'atomes libres. On retrouve donc parmi elles, les techniques d'absorption atomique (AAS), utilisant une flamme ou un four (GF-AAS), et les techniques d'émission atomique comme l'ICP/OES ou encore la LIBS (Spectroscopie par claquage laser) pour les solides [74].

Les spectrométries de masse se basent quant à elles sur le principe d'ionisation des composés à doser suivie de leur séparation en phase gazeuse en fonction de leur rapport masse/charge.

Cette catégorie se limite presque exclusivement à la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP/MS). Les méthodes de fluorescence X, comme la fluorescence X à dispersion d'énergie (EDXRF), se basent sur l'émission de rayons X qui provoquent l'ionisation des couches profondes de l'atome, avant que ce dernier ne retourne à son état fondamental. Cette dernière étape engendre l'émission radiative de photons de longueur d'onde caractéristique qui est ensuite analysée [73]. Cette méthode permet de ne pas provoquer la détérioration massive ou la perte de l'échantillon.

Les techniques d'analyse par activation neutronique (INAA) où les éléments sont irradiés par un flux de neutrons thermiques puis identifiés et quantifiés par le spectre de rayons γ émis par la désexcitation des radionucléides de l'élément irradié est aussi utilisée de manière plus spécifique. Cette méthode est extrêmement sensible mais nécessite l'accès à une source de neutrons, qui ne permet pas son utilisation dans la plupart des laboratoires [73].

C'est la technique de spectrométrie de masse qui connaît à l'heure actuelle une très forte popularité, notamment depuis l'apparition de technologies permettant d'éliminer simplement de nombreuses interférences polyatomiques. Son caractère multi-élémentaire allié à sa grande sensibilité de détection en fait une technique majeure en analyses de traces de métaux lourds [74] (le tableau 6).

Tableau 6 : Principales caractéristiques des différentes méthodes spectroscopiques pour le dosage des métaux lourds :

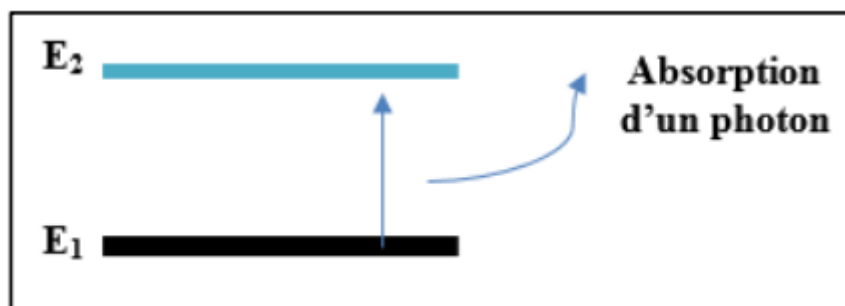
Techniques	Spectrométrie			Fluorescence rayons X (XRF)	Activation Neutronique (INAA)
	optique		masse		
	ICP-OES	GF-AAS	ICP-MS		
Nature de l'échantillon	Liquide/Gaz	Liquide/Gaz	Liquide/Gaz	Solide/Liquide	Solide/Liquide
Sélectivité	Multi-éléments	Multi-éléments	Multi-éléments	Multi-éléments	Multi-éléments
Limites de détection (LOD)	1 – 100 ppb	100 ppt - 10 ppb	1 ppt – 1 ppb	ppm	1 ppt – 1 ppb

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Cette technique d'analyse basée sur l'absorption des atomes libres. La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode pour le dosage des métaux en solution où l'analyte est transformé à l'état d'atomes libres sous une température comprise entre 2000 à 3000 °C. Le principe de la méthode est basé sur la quantification de l'énergie de l'atome qui peut varier durant le mouvement des électrons entre les orbites électroniques, la différence de l'énergie est donnée par la formule suivante :

$$\Delta E = h\nu$$

Où « h » est la constante de Planck « ν » est la fréquence du photon absorbé



L'appareil expérimental de l'absorption atomique se compose des éléments suivants :

1. Lampe à cathode creuse,
2. Brûleur et un nébuliseur,
3. Monochromateur
4. Détecteur relié à un amplificateur
5. Dispositif d'acquisition.

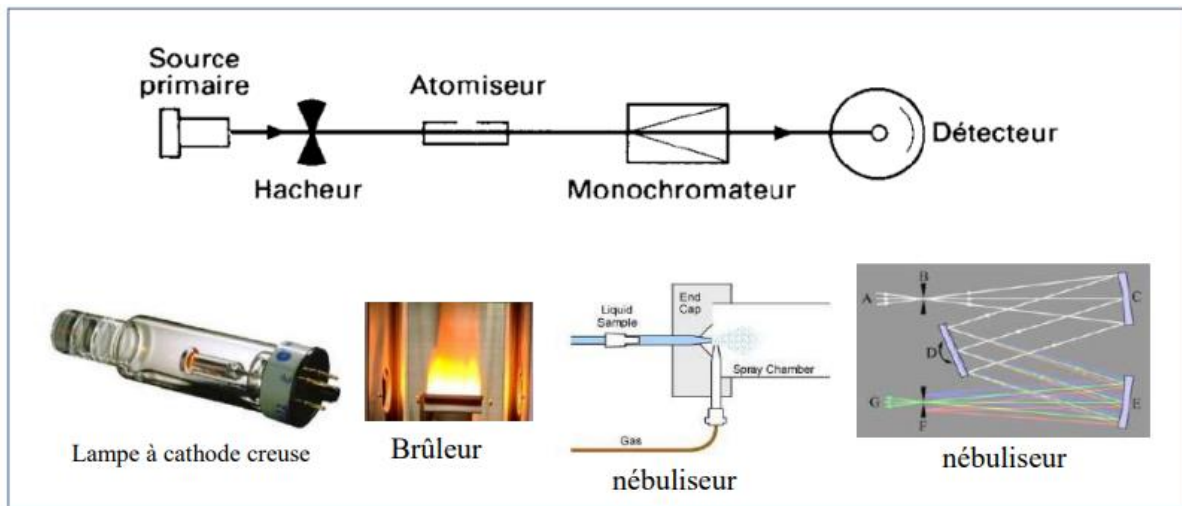


Figure 10 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie d'absorption atomique. [59]

La concentration d'un atome peut être déterminée si la longueur d'onde d'un faisceau lumineux correspond à l'une des valeurs discrètes propres à chaque élément chimique, un atome isolé va absorber l'énergie dégagée par les photons du faisceau. L'intensité lumineuse diminue du fait que l'atome absorbe de l'énergie, et la diminution est proportionnelle au nombre d'atomes, en mesurant l'absorption de la lumière, ou la vitesse à laquelle l'intensité de la lumière diminue.

D'une manière globale, ces méthodes font office de référence dans le dosage des ETM car les principes sur lesquels elles reposent permettent de s'affranchir des matrices complexes et des problèmes de spéciation tout en procurant des résultats très sensibles sur la totalité des éléments métalliques ciblés.

Leur principal inconvénient est leur mobilité réduite. En effet, les mesures sont souvent effectuées en laboratoire à partir d'échantillons prélevés sur site. Les incertitudes quant au stockage et au transport de ces échantillons constituent alors une source d'erreur supplémentaire sur la mesure. De plus, l'analyse en continu d'un effluent est inenvisageable et la mesure dynamique des concentrations des ETM ne peut être réalisée.

D'autres méthodes doivent donc être développées pour envisager le dosage des métaux lourds en temps réel. Dans cette optique, l'électrochimie fait partie des méthodes les plus prometteuses. Les différentes techniques électrochimiques sont détaillées dans les paragraphes suivants.

III.3.2. La polarographie

La polarographie a certainement été la technique électrochimique la plus utilisée et étudiée du 20^{ème} siècle depuis les travaux pionniers d'Heyrovsky en 1922 [75]. C'est grâce aux propriétés particulières de la goutte de mercure : un renouvellement continu de la surface active de l'électrode, une large fenêtre de potentiel cathodique due à la grande surtension de réduction de l'hydrogène et l'aptitude du mercure à former des amalgames avec la majorité des composés métalliques... De ce fait, l'étude des métaux lourds a fait l'objet de nombreuses publications.

Pour des concentrations supérieures à 10^{-5} mol.L⁻¹, le voltamètre à balayage linéaire de potentiel (Linear Sweep Voltammetry ou LSV), sur électrode à goutte tombante de mercure (Dropping Mercury Electrode ou DME) ou sur une électrode statique de mercure (Statice Mercury Drop Electrode ou SMDE) formée à l'extrémité d'un capillaire, est la méthode la plus appropriée. Pour des concentrations inférieures, le rapport courant faradique sur courant capacitif n'est plus aussi favorable. Les techniques de voltamètre impulsionnelles, normales (Normal Pulse Voltammetry ou NPV), différentielles (DPV) et à vagues carrées (SWV) ont permis de réduire le courant résiduel et d'abaisser les limites de détection (LOD). Pour ce qui est de la détection des métaux traces, ces rampes de potentiel ont été associées à des voltamètres à redissolution anodique (Anodic Stripping Voltammetry ou ASV) ou cathodique (Cathodique Stripping Voltammetry ou CSV), sur une électrode à goutte pendante de mercure (Hanging Mercury Drop Electrode ou HMDE), sur laquelle l'analyte est préconcentré à un potentiel constant dans une solution agitée. Les méthodes résultantes : LSASV, DPASV, SWASV et leur combinaison, permettent d'atteindre des LOD inférieures à 10^{-12} mol.L⁻¹ pour le Zn, le Pb, le Cd et le Cu avec des électrodes de type HMDE ou SMDE [76-77].

Malgré de très bonnes performances analytiques en termes de sensibilité et de stabilité de la réponse en fonction du temps, la faible tension de vapeur et la grande toxicité du mercure ont encouragé des recherches sur les méthodes polarographiques à faible teneur en mercure. Une première solution consiste à déposer un film mince de mercure (Thin Film Mercury Electrode ou TFME) sur des substrats solides comme le carbone vitreux (CV). Ces types d'électrode ont

permis de doser le Fe(III) [78] ou le Sb(III) [79] jusqu'à des concentrations de l'ordre du nanomolaire et du picomolaire, respectivement.

Alternativement, le groupe de recherche de Potin-Gaultier a développé des électrodes sérigraphiques (SPE), constituées de micro surfaces de mercure. Ce système miniaturisé permet d'augmenter le transport de masse de l'analyte et d'atteindre des LOD de l'ordre du nanomolaire pour le Zn^{2+} , Cd^{2+} et le Pb^{2+} [80,81].

Afin de favoriser des électrodes solides sans mercure, certains groupes ont travaillé sur l'électrodépôt d'une monocouche de mercure. Une sensibilité exceptionnelle a été obtenue pour la détection du Pb^{2+} avec une LOD remarquable de 80 fmol.L^{-1} sur électrode cylindrique [82]. Néanmoins, toutes ces techniques à base de mercure sont vouées à disparaître dans les années à venir, l'utilisation et la présence de mercure étant en cours d'interdiction [83].

III.3.3. Le bismuth

Plus « écocompatibilité » et moins toxique que le mercure [84], le bismuth a été considéré comme une alternative au Hg. L'avantage majeur du Bi pour l'analyse de traces est sa capacité à former des alliages binaires ou multi-composants avec de nombreux métaux lourds [84]. Il a aussi la particularité d'être un des métaux les plus diamagnétiques, permettant ainsi d'éviter les problèmes de conductivité. Un autre intérêt du Bi est son insensibilité à l'oxygène dissous, rendant inutile l'étape de désaération de l'échantillon. Les performances de films de Bi sont comparables à celles obtenues avec des électrodes d'Hg, assurant une bonne sensibilité et des signaux bien définis. En général, le film de Bi est déposé juste avant l'analyse sur la surface de l'électrode par réduction potentiostatique d'une solution de Bi(III) [85], même si un dépôt simultané avec les métaux traces a aussi été réalisé [86].

En utilisant la DPASV, une électrode constituée de Bi déposé sur cuivre a permis la quantification du Cd^{2+} de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ [87]. Elle a aussi été testée avec succès pour la détection simultanée de Cd^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+} à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ puis du Ni^{2+} seul [88]. Urbanova et coll. ont augmenté la surface active de l'électrode en déposant le Bi sur des sphères en polystyrène [89]. En utilisant la DPASV, des LOD de $5,3 \text{ nmol.L}^{-1}$ et $6,3 \text{ nmol.L}^{-1}$ ont été obtenues pour le Cd^{2+} et le Pb^{2+} , respectivement.

Zaouak et coll. ont obtenu des performances comparables en utilisant un film de Bi électrodéposé sur une SPE de CV. Un domaine de linéarité de 10 nmol.L^{-1} à 400 nmol.L^{-1} et une LOD de $5,34 \text{ nmol.L}^{-1}$ ont été atteints pour le dosage du Cd par SWASV [90].

Les électrodes de Bi ont également été utilisées avec succès pour la détection de traces de Pb, Zn et Cd se trouvant en phase gazeuse [91]. Dans ce cas, la poudre de Bi mélangée avec de

l'encre de carbone est recouverte d'une couche d'hydrogel qui agit à la fois comme un électrolyte solide et favorise la préconcentration de l'analyte se trouvant sous forme de vapeur.

Néanmoins, la formation d'hydroxydes de Bi apparaissant à des PH supérieurs à 4,3 limite les conditions opératoires et le champ d'application de ces électrodes [88].

III.3.4. Les électrodes spécifiques d'ions (ISE)

Les électrodes spécifiques d'ions (ISEs) sont des capteurs potentiométriques incluant une membrane sélective qui minimise les interférences matricielles et confère une sélectivité au capteur [92]. Leur réponse est basée sur une réaction de complexation à l'équilibre entre l'analyte et la sonde avec des cinétiques réactionnelles fortement dépendantes de la composition de la membrane. La mesure potentiométrique tout comme la nature des interactions moléculaires permettent généralement l'obtention de LOD de l'ordre du $\mu\text{mol.L}^{-1}$ et de domaines de linéarité de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une fenêtre de PH comprise entre 3 et 6. Les performances analytiques sont améliorées grâce à l'emploi de matériaux fonctionnalisés (membranes vitreuses, liquides ou polymériques). L'emploi de membranes polymériques de type -arène a permis l'obtention de LOD de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le Pb en présence de 22 espèces interférentes [93,94]. Toutefois, aucune mesure n'a été réalisée en eau réelle.

Plus sélectifs encore, les matériaux vitreux de type chalcogénure possèdent une meilleure résistance chimique en milieu acide. Plusieurs alliages vitro-cristallins ont été utilisés : CuAs-S [95], Cu-Ag-S [96]. Des LOD de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ont été obtenues pour le dosage du Cu(II) et de l'Ag(II) dans des échantillons réels. De plus, la sélectivité du capteur est assurée malgré la présence simultanée des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} [97]. Mear et coll. ont étudié un film mince d'un chalcogénure vitreux de $\text{Ge}_{28}\text{Se}_{60}\text{Sb}_{12}$ incluant du cuivre pour quantifier les ions Cu(II) et Cd(II) séparément avec une LOD de $3 \mu\text{mol.L}^{-1}$ [98].

III.3.5. Matériaux à l'échelle nanométrique

Durant les deux dernières décennies, les nanomatériaux (nanoparticules métalliques, nanostructures carbonées) ont déclenché un grand intérêt grâce à leurs propriétés physicochimiques spécifiques [99]. Les améliorations qu'ils ont apportées dans le domaine de l'électroanalyse sont nombreuses : augmentation de la surface spécifique de l'électrode, propriétés conductrices et électrocatalytiques remarquables, une plus grande sélectivité et un meilleur rapport signal sur bruit. En ce qui concerne l'analyse de traces, les nanoparticules d'or (AuNP) sont le matériau les plus communément utilisé [100, 101]. Elles peuvent être

obtenues à la fois par voie chimique ou électrochimique. La structuration du dépôt de NP composant l'électrode est un paramètre clé pour l'obtention de bonnes performances analytiques.

Ottakam Thotiyl et coll. ont conçu un arrangement de multicouches de AuNP sur une électrode d'Au pour la détection de l'As(III) [102]. L'As(III) a été détecté par oxydation électrocatalytique via une DPV sans aucune étape de préconcentration, une LOD de 0,48 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ a été atteinte.

Le LGC a utilisé des AuNP électrodéposées sur CV pour la détection de l'Hg (II). L'étude du mode de dépôt (VC, chronoampérométrie, double impulsion de potentiel) ainsi que de la quantité de charge utilisés pour la réduction des précurseurs d'Au a mis en évidence leur influence sur la densité et la taille des AuNP [103, 104]. Ces deux derniers paramètres ont une incidence directe sur les performances analytiques : les meilleurs résultats ont été obtenus pour des dépôts denses de petites AuNP [103]. En utilisant un temps de préconcentration de 5 minutes et une méthode de SWASV, une LOD de 0,4 nmol.L^{-1} a été obtenue en eau synthétiques (figure 9). Les LOD sont facilement perfectibles et peuvent atteindre l'ordre du picomolaire [105]. Ces mesures ont été appliquées avec succès sur différents effluents (pharmaceutiques, eaux de surfaces naturelles) et échantillons (plantes, poissons, algues) [103, 106].

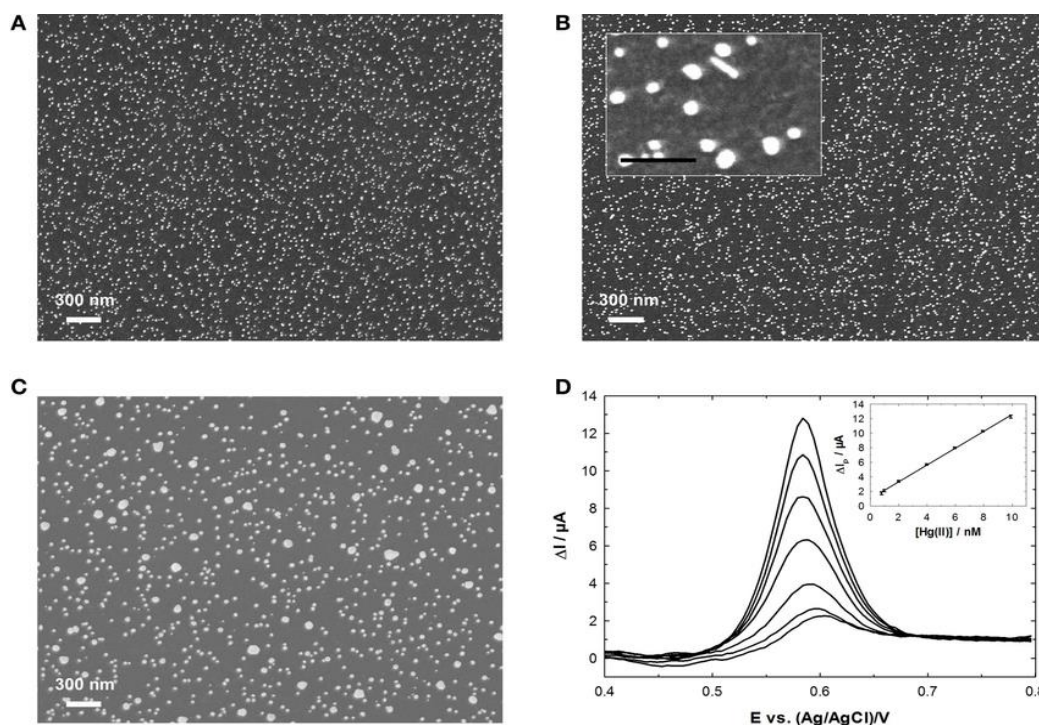


Figure 11 : Electrodepôts de AuNP sur CV à partir d'une solution de 0,25 mmol.L⁻¹ HAuCl₄ en utilisant : (a) la chronoampérométrie ; (b) une double impulsion potentiostatique ; (c) la voltammétrie cyclique. (d) SWASV obtenu pour une solution de mercure dont la concentration varie de 0,8 à 9,9 nmol.L⁻¹ en utilisant l'électrode (b) [103].

Les nanomatériaux incluent aussi les nanostructures de carbone, principalement les nanotubes (CNT) [107] et nanofibres (CNF) [108] de carbone. Ces derniers, en combinaison avec une membrane Nafion, ont permis le dosage du Cu(II) [108] ou encore du Pb(II) et du Cd(II) séparément et simultanément en ajoutant un polymère de type polyacrylonitrile [107].

III.3.6. Les matériaux d'électrode carbonés adamantins

Les matériaux carbonés sont des électrodes solides, respectueuses de l'environnement. Le carbone vitreux (CV) ou le graphite sont les matériaux carbonés les plus faciles à obtenir (avec une structure atomique de type sp^2 , (figure 5). Alternativement, le Diamant Dopé au Bore (DDB) ou le carbone adamantin (DLC), possédant une structure atomique de type sp^3 (figure12), ont des propriétés spécifiques et uniques [109].

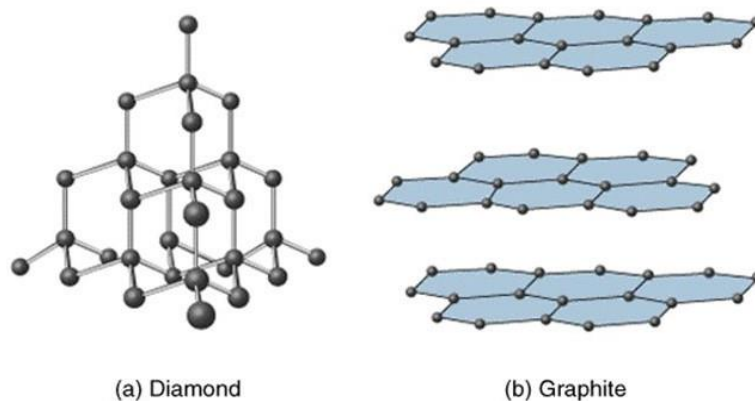


Figure 12 : Structures carbonées type sp^3 pour le diamant (a) et de type sp^2 pour le graphite (b).

III.3.7. Le diamant dopé au bore (DDB)

Le diamant a vu son intérêt grandir dans le domaine scientifique grâce à ses propriétés physico-chimiques remarquables. C'est Lavoisier qui en 1793, donne sa composition : du carbone et encore du carbone, sans pouvoir en dire plus sur la structure et l'hybridation de ses atomes. Depuis cette découverte est née l'envie de pouvoir le synthétiser et ainsi profiter de ses propriétés. Il faudra cependant attendre 1980 et l'évolution de la technologie pour voir naître la première méthode de dépôt à faible coût [110].

Depuis les propriétés électrochimiques du DDB sont étudiés dans de nombreux domaines comme le traitement des eaux, les capteurs biologiques [111,112] et environnementaux [111, 113,114].

Dans le domaine de la chimie et de l'électrochimie, le diamant constitue un matériau d'électrode carboné de premier choix [115, 116, 117], doté de qualités remarquables :

- Forte stabilité chimique et électrochimique,
- Très grand domaine d'électroactivité en milieux aqueux (-1,35 à +2,3 V/ENH),
- Très faibles courants résiduels,
- Résistance aux problèmes d'encrassement, rendant sa surface plus reproductible au cours du temps,
- Bonne conductivité électrique.

Ces propriétés, notamment le domaine d'électroactivité et le faible courant résiduel, permettent d'envisager le dosage des métaux lourds dont les potentiels redox sont souvent très cathodiques.

Les applications électrochimiques nécessitent une parfaite compréhension des mécanismes de transfert de charge à l'interface entre le matériau et l'électrolyte [118,119]. La bibliographie rend compte d'une grande complexité du comportement électrochimique des électrodes de diamant. La nature des terminaisons de surface [120, 121], le taux de dopage en bore [121,122], la présence de carbone sp^2 [121], l'orientation des plans cristallographiques ou encore la structure cristalline elle-même [123, 124] apparaissent comme des facteurs influençant la réponse électrochimique. Certains de ces facteurs sont liés, comme le trop forte teneur en bore qui favorise l'apparition de carbone hybridé sp^2 [121]. Le dopant du diamant a tendance à s'accumuler au niveau des frontières de grains, des ponts cristallins et de tout autre défaut de la structure diamantaire engendrant localement une inégalité de la conductivité [125].

IV. Système de contrôle de la glycémie (SCG)

Il existe trois approches de base pour la mesure en laboratoire de la concentration de glucose dans le sang : les méthodes de réduction, les méthodes de condensation et les méthodes enzymatiques. Les méthodes de réduction sont les plus anciennes et tirent parti des propriétés réductrices du glucose pour modifier l'état d'un ion métallique pendant l'oxydation du glucose. Les méthodes de réduction ne sont pas spécifiques, et tout agent réducteur fort peut réagir de manière croisée pour donner des valeurs faussement élevées. Bien que des étapes puissent être ajoutées pour éliminer la plupart des agents réducteurs à réaction croisée, cette approche a été largement abandonnée dans le laboratoire clinique [129].

Depuis quelques années, l'auto surveillance glycémique a connu des bouleversements avec l'arrivée de dispositifs innovants : les systèmes de mesure du glucose en continu. Ces dispositifs ont un impact sur la participation des patients à mieux gérer leur maladie et dans la réorganisation des soins [130].

Le système de mesure du glucose en continu (MGC) permet de mesurer environ toutes les 10 secondes la concentration de glucose dans le liquide interstitiel (glucose interstitiel) et non le taux de glucose dans le sang (glucose sanguin). Au bout de 5 minutes, le système affiche la moyenne des valeurs [130 ; 131].

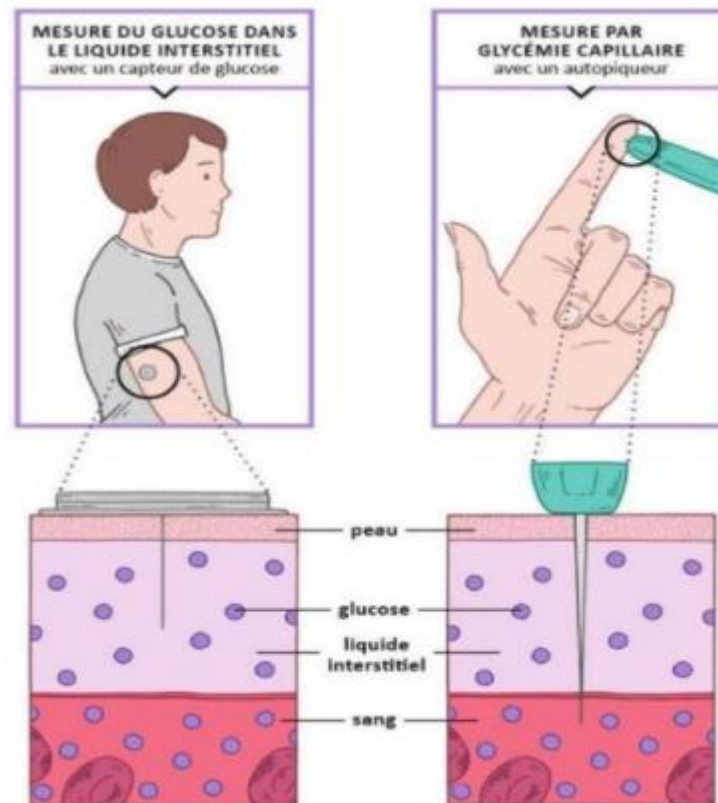


Figure 13 : Principe de mesure : glycémie interstitielle/ glycémie capillaire [130 ; 131].

IV.1. Surveillance continue du glucose (CGM)

Les appareils CGM se composent de trois éléments essentiels : un récepteur sans fil, un émetteur et un capteur. Le récepteur est doté d'un écran qui affiche la mesure du glucose. L'émetteur est fixé au capteur et transmet les mesures au récepteur par le biais d'ondes radiofréquences. Le capteur est un minuscule dispositif de détection inséré dans le tissu sous-cutané, s'étendant juste assez loin pour accéder au liquide interstitiel (ISF). Ensuite, par la technique électrochimique, le capteur utilise le GOx pour oxyder le glucose présent dans le liquide interstitiel, tout comme le fait une bandelette de test dans les appareils d'autosurveillance glycémique. Le peroxyde qui en résulte réagit avec le platine pour produire un courant électrique qui se déplace le long d'un fil fin jusqu'à l'émetteur, situé à l'extérieur de la peau. Une fois que le récepteur reçoit les données de l'émetteur, il traite l'information et calcule le niveau de glucose [132].



Figure 14 : Photo d'un appareil CGM [133].

IV.2. Un glucomètre

Un glucomètre ou lecteur de glycémie est un appareil permettant de mesurer rapidement le taux de glucose dans le sang, figure 13. Aujourd'hui, la plupart des glucomètres utilisent une méthode électrochimique. Tout d'abord, les bandes de test contiennent un capillaire qui aspire la quantité de sang nécessaire à la mesure. Ensuite, le glucose dans ce sang réagit à une électrode enzymatique (petit transducteur chimique qui combine une procédure électrochimique avec une activité d'enzyme immobilisée) qui contient du glucose oxydase. L'enzyme est alors réoxydé avec un réactif intermédiaire comme l'ion Ferricyanure Fe(CN)_6^{3-} . Cet ion est réoxydé par une réaction au niveau de l'électrode, ce qui va générer un courant électrique [126].

Les principales évolutions des glucomètres ont été :

- Apparition de bandelette à jeter qui évite le nettoyage de l'appareil et permet l'utilisation d'un volume de sang réduit (prélèvement moins douloureux),
- Une mesure plus rapide,
- La disparition de la puce de calibrage présente dans chaque nouvelle boîte de bandelette,
- L'utilisation d'enzyme spécifique au glucose pour éviter les faux positifs entraînant le décès par injection d'insuline par surdosage,
- Système de stockage de données plus important (historique),
- Système d'alerte (visuel, sonore, vibration) selon valeur prédéfinie,
- Le passage d'un affichage par aiguille (vumètre analogique) à un affichage sur écran digital (rétro éclairé, LCD, OLED) voire celui du téléphone mobile (Android, Iphone).

- Alimentation par adaptateur vers une alimentation autonome plus petite (batterie, pile),
- A l'extérieur (imprimante, ordinateur, téléphone) par connexion filaire (USB) ou sans fil par émetteur/ récepteur (Bluetooth, NFC, RF) [126].



Figure 15 : Mesure de la glycémie capillaire effectuée par un glucomètre portable qui analyse une goutte de sang [126].

Organigramme du Fonctionnement d'un Capteur CGM

1. Réaction enzymatique :

Le glucose dans le liquide interstitiel réagit avec une enzyme (glucose oxydase), produisant du peroxyde d'hydrogène et des électrons.

2. Cellule électrochimique :

Les électrons générés créent un courant électrique proportionnel à la concentration de glucose.

3. Amplificateur de signal :

Le courant très faible est amplifié pour être lisible et exploitable électroniquement.

4. Convertisseur Analogique-Numérique (ADC) :

Le signal analogique amplifié est converti en données numériques pour traitement par un microcontrôleur.

5. Module de transmission :

Les données numériques sont envoyées sans fil via Bluetooth ou NFC à un dispositif externe (smartphone ou lecteur).

6. Affichage sur application :

L'application mobile affiche les niveaux de glucose en temps réel, avec alertes en cas de valeurs anormales.

Pont de Wheatstone et Détection de la Glycémie

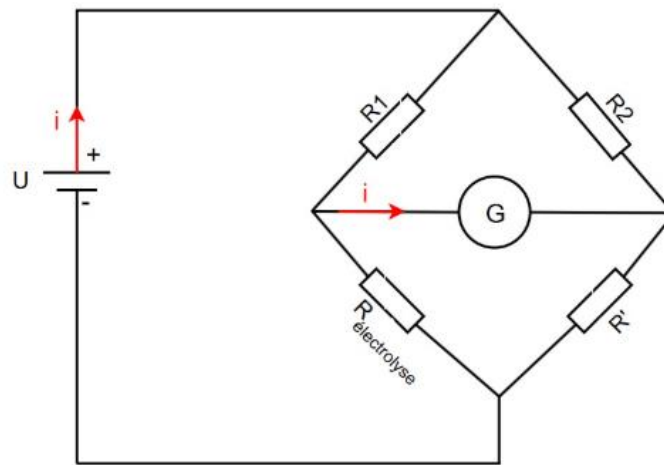


Figure 16 : Schéma de Pont de Wheatstone.

État d'Équilibre du Pont

Le pont de Wheatstone est composé de quatre résistances :

- R_1 et R_2 : résistances fixes
- $R_3 = R'$: résistance fixe
- $R_x = R_{\text{électrolyse}}$: résistance variable dépendant du glucose

Condition d'équilibre : la tension de sortie est nulle ($V_G = 0$)

La relation d'équilibre est :

$$R_1 / R_2 = R_3 / R_x$$

Dans ce cas :

$$I_G = 0$$

Déséquilibre du Pont

Si la résistance R_x varie (par exemple, à cause d'un capteur sensible au glucose), le pont devient déséquilibré.

Une tension de sortie apparaît entre les deux branches du pont :

$$V_G = V_s \times [R_x / (R_3 + R_x) - R_2 / (R_1 + R_2)]$$

Le courant mesuré est :

$$I_G = V_G / (R_G + R_{eq})$$

- V_s : tension d'alimentation du pont
- R_G : résistance interne du galvanomètre
- R_{eq} : résistance équivalente vue par le galvanomètre

Variation Faible (Approche Linéaire)

Si R_x varie légèrement autour d'une valeur d'équilibre R_{x0} :

$$R_x = R_{x0} + \Delta R_x$$

Alors la tension de sortie est approximée par :

$$V_G \approx V_s \times (R_2 / (R_1 + R_2)^2) \times \Delta R_x$$

Et donc :

$$I_G \propto \Delta R_x$$

Application à la Glycémie Dans un capteur de glycémie

La résistance R_x est liée à la concentration en glucose C .

On suppose une relation fonctionnelle :

$$\Delta R_x = f(C)$$

Si $f(C)$ est linéaire (fonction affine), alors :

$$\Delta R_x = k \times C$$

Par conséquent :

$$I_G \propto C$$

Le courant mesuré est proportionnel à la concentration en glucose.

Conclusion

- **À l'équilibre** : $I_G = 0$, et la condition $R_1 / R_2 = R_3 / R_x$ est satisfaite.
- **En déséquilibre** : une variation de glucose modifie R_x , ce qui crée un courant mesurable I_G .

Ce principe permet de convertir la concentration en glucose en une grandeur électrique exploitable (tension ou courant), prête à être traitée par un système électronique ou informatique.

Annexe

- Les métaux lourds

Les éléments traces métalliques sont sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement naturellement (sources naturelles) ou parce que certaines activités de l'homme favorisent leur dispersion (industrielle, agricole...). Ces métaux sont souvent indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-élément) à l'état de traces.

- Repartition

La répartition des métaux lourds dans l'environnement est un sujet complexe, car ces éléments peuvent provenir de sources naturelles ou anthropiques (humaines), et se répartissent dans différents compartiments environnementaux : air, eau, sol et biosphère.

a) Atmosphère

Les métaux lourds peuvent être émis sous forme de particules fines (PM10, PM2.5) ou de vapeurs.

Métaux courants : Plomb (Pb), Mercure (Hg), Cadmium (Cd), Arsenic (As).

Ils sont transportés sur de longues distances avant de retomber (dépôt sec ou humide).

b) Hydrosphère (eaux de surface et souterraines)

Proviennent du lessivage des sols, du ruissellement urbain ou agricole, ou du rejet industriel direct.

Ils peuvent s'accumuler dans les sédiments.

Exemple : Mercure dans les lacs et océans, transformé en méthylmercure (forme très toxique).

c) Lithosphère (sols)

Les métaux lourds peuvent être piégés ou migrer selon la composition du sol (pH, matière organique).

L'agriculture intensive peut entraîner une accumulation de métaux (Cu, Zn, Pb) dans les sols.

Ils peuvent passer aux plantes et entrer dans la chaîne alimentaire.

d) Biosphère (organismes vivants)

Bioaccumulation : accumulation progressive chez un organisme.

Biomagnification : concentration croissante à chaque niveau trophique (ex. : mercure chez les poissons prédateurs).

Risques pour la santé humaine par consommation d'aliments contaminés (poissons, légumes, eau...)

- Impact Toxicologique

L'impact toxicologique des métaux lourds dépend du type de métal, de sa concentration, de sa forme chimique (spéciation), du mode d'exposition (inhalation, ingestion, contact cutané) et de la durée d'exposition.

- Les Normes

La décontamination de l'eau des métaux lourds existants dans les eaux usées a un objectif majeur à cause de leur toxicité et non biodégradabilité.

Pour réduire et éviter les effets nocifs de la pollution pour la santé humaine et/ou l'environnement, il y'a des normes qui sont fixés.

Pour l'Algérie, les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industriels chargés en métaux sont fixées par le décret du 10 juillet 1993.

- Recupération des ML

Précipitation

Le coût du réactif où sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.

La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux et où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.

La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.

Le pH intervient dans la plus part de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même PH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux.

L'électrocoagulation

in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent.

- Les électrodes modifiées

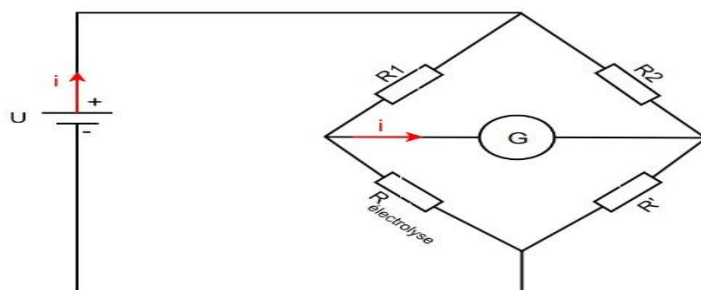
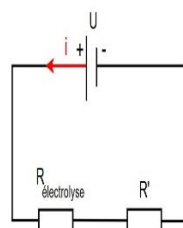
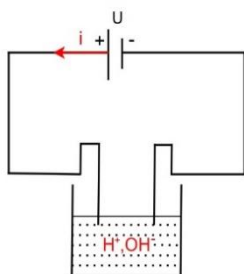
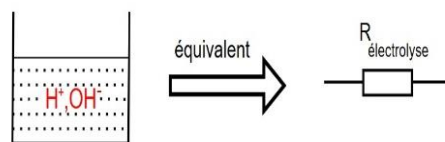
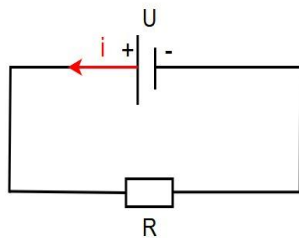
Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrode ayant subi un dépôt d'une substance sur leur surface, ce qui leur confère des propriétés chimiques, physiques et optiques spécifiques. Les types d'électrodes modifiées incluent :

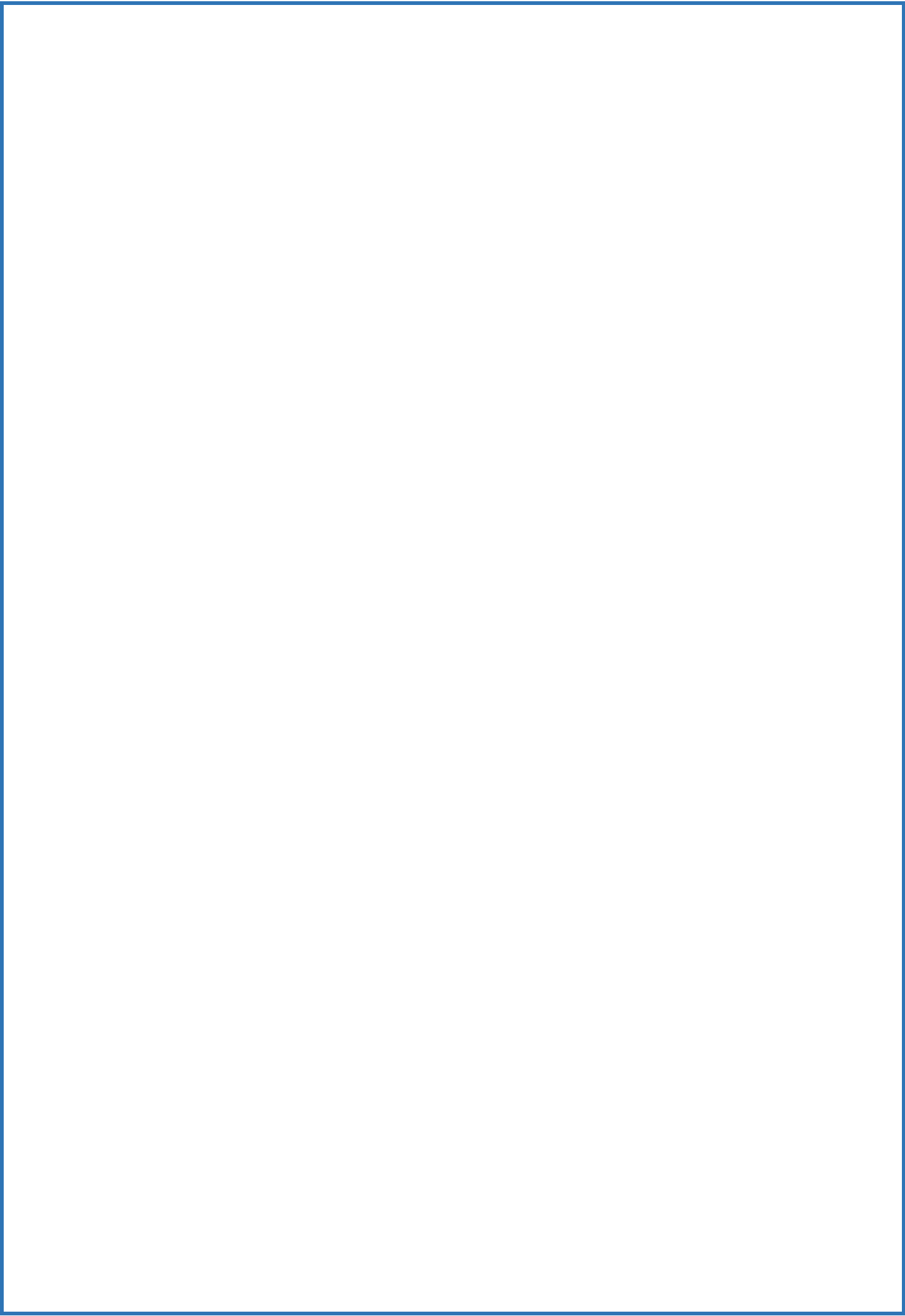
L'état de l'art sur la détection électrochimique des éléments traces métalliques (ETM) :

Met en avant plusieurs techniques prometteuses. Les méthodes électrochimiques, telles que la polarographie et l'utilisation d'électrodes modifiées, permettent une détection en temps réel et une sensibilité accrue par rapport aux méthodes spectroscopiques traditionnelles. Ces techniques sont en développement pour améliorer la performance des capteurs et biocapteurs, en intégrant des espèces électroactives pour une meilleure reconnaissance des cibles.

- Le systeme de control glycemie

Le Système de contrôle de la glycémie (SCG) comprend trois approches principales pour mesurer la concentration de glucose dans le sang : les méthodes de réduction, de condensation et enzymatiques. Les dispositifs de surveillance continue du glucose (CGM) mesurent le glucose interstitiel toutes les 10 secondes à l'aide d'un capteur inséré sous la peau, transmettant les données à un récepteur sans fil. Les glucomètres, quant à eux, utilisent des bandes de test et des électrodes enzymatiques pour fournir des mesures rapides du glucose sanguin.





Références

- [1] AN H.K., Park B.Y., Kim D.S. (2001). Crabshell for the removal of heavymetals fromaqueous solution. Wat. Res, Vol. 35, No. 15, pp. 3551–3556.
- [2] Kehila Y., et al. (2006). Approche méthodologique pour la mise en place d'outils de conception, de suivi et de contrôle des installations de traitement et d'élimination des déchets solides urbains dans les Pays en Développement (PED) : rôle de la recherche interuniversitaire. Mostaganem. Algérie.
- [3] Bekkouche Benziane Zohra, mémoire de magister « récupération de métaux lourds par l'argile de maghnia modifiée : cas de cuivre et du plomb », université d'Oran, (2006).
- [4] Aurélie, D., « Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques », thèse de Doctorat, Ecole nationale du génie rural des eaux et des forêts, Montpellier, (30 mars 2004).
- [5] S. Naili, A. Nait Merzoug, G. Dénès, H. Merazig, A. Lakehal. « Détermination des teneurs en éléments traces métallique des sols cultivés dans la région de Constantine par spectrométrie XRF ». Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution, October30-31, 2016, Constantine, Algeria
- [6] Wang, Q. R., Cui, Y. S., Liu, X. M., Dong, Y. T., Christie, P., “Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China”. Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 38, (2003), 823-838.
- [7] Sedira N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magistère En Chimie Physique et Analytique de l'Université Souk-Ahras.
- [8] Adriano D.C. (2001). In: Trace Metals in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, Springer-Verlag, New York, pp. 866 Second Ed.
- [9] Fourest E. Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés. Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France, 1993
- [10] Loué, A. (1993). Oligo-éléments en agriculture. Ed. Nathan (Ed), 45-177.
- [11] Baker, A.J.M. and Walker, P.L. (1989). Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In: Heavy metal tolerance in plants - Evolutionary aspects. Shaw, A. (Eds). CRC Press, 155-177.
- [12] Dung HuynhT. (2009). « Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore tellurique » Thèse de doctorat de l'université de Paris Est- France.
- [13] Hopkin, S.P. (1989). Ecophysiology of metals in terrestrialinvertebrates. Elsevier, Applied science, NY, USA, 366 p.
- [14] / Denideni, Y., & Maghnem, H. (2017). Etude de l'adsorption des ions manganèse et chrome Sur la biomasse “Pleurotus mutilus”. Thèse pour diplôme d'ingénieur d'Etat en Génie Chimique, pp. 1–89. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

- [15] Benfarhi, F. (2023). Etude de la Pollution Organique et par Métaux Lourds du Complexe EauSol-Plante de la Plaine d'El Madher, Réceptacle des Rejets Usés de la Ville de Batna (NordEst Algérien) (Doctoral dissertation). Université de Batna. p. 30.
- [16] Baize D., Tercé M. (Coordonnateurs). (2002). Les éléments traces métalliques dans les sols – Approches fonctionnelles et spatiales. INRA Éditions, Paris. 570 p.
- [17] Deneux-Mustin S., Roussel-debet S., Mustin C., Henner P., Munier-Lamy C., Colle C., Berthelin J., Garnier-Laplace J., leyval C. (2003). Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol. Lavoisier. Londre-Paris- New York. 281 p.
- [18] Robert M., Juste C. (1999). Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol. In Club CRIN Environnement et Ministère de l'environnement. Spéciation des métaux dans le sol. Paris: CRIN
- [19] Adriano D.C. (2001). Trace éléments in terrestrialevironments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York.
- [20] Huynh T.M.D. (2009). Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/microflore tellurique. Thèse de doctorat. Université Paris est.169-170 : 4,7.
- [21] Baize D. (1997) INRA, unité de Science du sol, centre d'Orléans, Ardon BP 20619, 45166 Olivet cedex Denis. Baize@orleans.inra.fr
- [22] Fontan J. (2003). Les Pollutions de l'Air les Connaitre pour les Combattre. 2ème Ed., Vuibert, Paris, 211p
- [23] Pierre M. (2000). Pollution Atmosphérique : Causes, Conséquences et Solutions. Ed. Ellipses, Paris, 213p
- [24] Kabata-Pendias A., Pendias, H. (2001). Trace elements in soils and plants. 3rd CRC Press, Boca Raton, London, New-York, Washington D.C
- [25] Chaignon V. (2001). Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix-Marseille.
- [26] ZERARI NOUA Synthèse bibliographique des métaux lourds et leur piégeage par adsorption sur des argiles 2019/2020
- [27] Sanders J.R., S.P McGrath., T.M. Adams. (1986). Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrassgrown on sewagesludge-contaminatedsoils of different pH, J. Sci. Food Agr. 37, 961- 968.
- [28] Deneux-Mustin S., Roussel-debet S., Mustin C., Henner P., Munier-Lamy C., Colle C., Berthelin J., Garnier-Laplace J., leyval C. (2003). Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol. Lavoisier. Londre-Paris- New York. 281 p
- [29] Pais., J. Benton Jones. (2000). the handbook of Trace Elements. Boca Raton, FL, St. Lucie Press, (2000) p223.
- [30] EuropÙle MÈditÈrannÈen de liarbois 13545 Aix en Provence, France. www.cerege.fr

- [31] Ramade F. (1992). Précis d'écotoxicologie. Paris.
- [32] Crine M. (1993). Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbune de l'eau, N°.561 (1993) 3-19
- [33] Sanders B.M., Jenkins K.D., Sunda W., Costlow J. D. (1983) free cupric ion activity in seawater: effects on methallothionein and growth in crablarvae, science, N°.222, 53-55.
- [34] Keck et venus, 2000 ; Andrés et al, 2007
- [35] Tarras-Wahlberg N H; FlachierA; Lane S N; Sangfors D. (2001). Environmental impacts and metalexposure of aquaticecosystems in riverscontaminated by smollscale gold méninge: The Puyang River basin, southern.
- [36] IAEA; 1997 .INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
/https://www.iaea.org/
- [37] Blatt H.G., Sykes R.M., Sweney T.L., Management of toxic and hazardous wastes, Chelsea, 1999.
- [38] Bensaha S., La décontamination des eaux usées sur un support naturel, Mémoire de magister, Université Abou BekrBelkaid, 2010.
- [39] Direct exécutif N°93-160 Du 10 Juillet 1993 règlement les rejets effluent liquides industriels
- [40] Journal officiel de la république algérienne N° 24, 16 avril. 2006
- [41] Crine M., Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbine de l'eau (N°561) 1993. p.3-19.
- [42] P. Diard, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat De l'INSA Lyon. France. (1996).
- [43] R. Levie, Mémento Technique de l'Eau. Edition (1989)
- [44] W. W. Eckenfelder, Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles Tec & Doc, Edition (1982).
- [45] J. Wante, Métaux Lourds Délicate Epuration, Belgian Business & Industrie. Dossier Ecotop. [87-91] (juin 1995)
- [46] Ch. Oehme, "Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de Galvanoplastie", Ed "Oberfläche-Surface". Lewatit. n°6. 18. (1971).
- [47] Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, BENDOU Samira, Diplôme de magistère, Université M'Hamed bougara Boumer des, (2009).
- [48] Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption, Application à la silice et à certains matériaux naturels, département de chimie industrielle, Fouzia BELAIB, thèse de doctorat en science, Université Mentouri de Constantine (2006)

- [49] Xue Song Wang, Li Fang Chen, Fei Yan Li, Kuan Liang Chen, Wen Ya Wan and Yu Jun Tang, Removal of Cr (VI) with wheat-residue derived black carbon: Reaction mechanism and adsorption performance, *J. Hazard. Mater.*, (2010), 175, 816-822
- [50] Etude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide, application aux cas de l'aluminium, le fer et le cuivre, AhlemBendada, (2005).
- [51] Fu.Fenglian, Qi .Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters, *J. of Environmental Management* (2011), 92, 407.
- [52] Détermination des métaux lourds dans les eaux usées, épuration par des polymères d'origines naturelles, Marouan GHAOUCH, Université Saint-Joseph, Mémoire de Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA), (1998)
- [53] Amélioration de la méthode de prélèvement des métaux lourds à l'émission, Emmanuel FIANI, (2006)
- [54] Moh Faiqun Ni'am, Fadil Othman, Johan Sohaili and Zulfa Fauzia, Removal of COD and turbidity to improve wastewater quality using électrocoagulation, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, (2007), 11, 198-205.
- [55] B. Merzouka, B. Gourichb, A. Sekkic, K. Madanid and M. Chibaned, Removal turbidity and séparation of heavy métal using électrocoagulation–électrolocation technique, *J. Hazard. Mater.* (2009), 164, 215–222.
- [56] C. Phalakornkule, W. Worachai and T. Satitayut, Caractéristique of Suspended Solids Removal by Electrocoagulation, *World Academy of Science, Engineering and Technology* (2010), 65.
- [57] G. Rocchitta, A. Spanu, S. Babudieri, G. Latte, G. Madeddu, G. Galleri, S. Nuvoli, P. Bagella, M.I. Demartis, V. Fiore, R. Manetti, P.A. Serra, Enzyme biosensors for biomedical applications : Strategies for safeguarding analytical performances in biological fluids, *Sensors* (Switzerland). 16 (2016). <https://doi.org/10.3390/s16060780>.
- [58] V. Hooda, A. Gahlaut, A. Gothwal, V. Hooda, Recent trends and perspectives in enzyme based biosensor development for the screening of triglycerides: a comprehensive review, *Artif. Cells, NanomedicineBiotechnol.* 46 (2018) 626–635. <https://doi.org/10.1080/21691401.2018.1465946>
- [59] MENAA Sabah Elaboration d'un biocapteur (MWCNTs-AuNPs/E.coli) pour la détection de quelques métaux lourds (Pb, Cd, Hg) 2022/2023
- [60] C.Dahchar, développement d'électrodes modifiées base de films minces électroactifs Application à la détection électrocatalytique, Thèse de doctorat, Université Annaba, 2017
- [61] R. Moses, L. Wier ET R.W. Murray; *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1882
- [62] A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa, *Chemica. Scripta*; 17,115 (1981) 120
- [63] J. Prejza, I. Lundstrom, T. Skotheim, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1685 (1982) 1689
- [64] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos et J. L. Brédas. *Nature*, 1999, P 121-128.

- [65] R. G. Nuzzo et D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105,1983, P 4481-3
- [66] F.Charef, Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de manganèse ,thèse de Magister, Université Farhet Abas , Sétif, 2011.
- [67] R. N. Adams, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1576
- [68] Habibeh-Sadat Hashemi, AlirezaNezamzadeh-Ejhieh, Maryam Karimi–Shamsabadi, A novel cysteine sensor based on modification of carbon paste electrode by Fe(II) exchanged zeolite X nanoparticles, *Materials Science and Engineering C* 58, 2016, P 286–293
- [69] Kenawy, I. M. M.; Hafez, M. A. H.; Akl, M. A.; Lashein, R. R.; Determination by AAS of some trace heavy metal ions in some natural and biological samples after their preconcentration using newly chemically modified chloromethylated polystyrene-PAN ion-exchanger. *Analytical Sciences*, 2000, 16, 493-500.
- [70] Pohl, P.; Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. *Trends in Analytical Chemistry*, 2009, 28, 117-128
- [71] Caroli, S.; Forte, G.; Iamiceli, A. L.; Galoppi, B.; Determination of essential and potentially toxic trace elements in honey by inductively coupled plasma-based techniques. *Talanta*, 1999, 50, 327-336.
- [72]Silva, E. L.; dos Santos Roldan, P.; Giné, M. F.; Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their détermination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171, 1133-1138
- [73] Lepri, F. G.; Chaves, E. S.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J.; De Oliveira, L. C. C.; De Campos, R. C.; Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques. A review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, 46, 173-204.
- [74] Djingova, R.; Kuleff, I.; Instrumental techniques for trace analysis. *Trace Metals in the Environment*, 2000, 4, 137-185.
- [75] Heyrovsky, J.; *ChemickeListy*, 1922, 16, 256-264.
- [76] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*. 2d ed.; John Wiley and Sons: New York, 2001
- [77] Superville, P.-J.; Louis, Y.; Billon, G.; Prygiel, J.; Omanovic, D.; Pizeta, I.; An adaptable automatic trace metal monitoring system for on line measuring in natural waters. *Talanta*, 2011, 87, 85-92.
- [78] Riso, R. D.; Waeles, M.; Pernet-Coudrier, B.; Le Corre, P.; Determination of dissolved iron(III) in estuarine and coastal waters by adsorptive stripping chronopotentiometry (SCP). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 385, 76- 82.
- [79] Tanguy, V.; Waeles, M.; Vandenhecke, J.; Riso, R. D.; Determination of ultra-trace Sb(III) in seawater by stripping chronopotentiometry (SCP) with a mercury film electrode in the presence of copper. *Talanta*, 2010, 81, 614-620

- [80] Cugnet, C. ; Zaouak, O. ; Rene, A. ; Pecheyran, C. ; Potin-Gautier, M. ; Authier, L. ; A novel microelectrode array combining screen-printing and femtosecond laser ablation technologies : Development, caractérisation and application to cadmium détection. *Sensors and Actuators, B: Chemical Sensors and Materials*, 2009, 143, 158-163.
- [81] Parat, C.; Authier, L.; Aguilar, D.; Companys, E.; Puy, J.; Galceran, J.; Potin-Gautier, M.; Direct determination of free metal concentration by implementing stripping chronopotentiometry as the second stage of AGNES. *Analyst*, 2011, 136, 4337- 4343
- [82] Munteanu, G.; Munteanu, S.; Wipf, D. O.; Rapid determination of zeptomole quantities of Pb²⁺ with the mercury monolayer carbon fiber electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 632, 177-183.
- [83] DCE European Directive 2008/105/CE., 2008
- [84] Svancara, I.; Prior, C.; Hocevar, S. B.; Wang, J.; A decade with bismuth-based electrodes in electroanalysis. *Electroanalysis*, 2010, 22, 1405-1420
- [85] Wang, J.; Lu, J.; Hocevar, S. B.; Ogorevc, B.; Bismuth-coated screen-printed electrodes for stripping voltammetric measurements of trace lead. *Electroanalysis*, 2001, 13, 13-16.
- [86] Wang, J.; Lu, J.; Hocevar, S. B.; Farias, P. A. M.; Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, 2000, 72, 3218-3222.
- [87] Legeai, S.; Soropogui, K.; Cretinon, M.; Vittori, O.; Oliveira, A. H. D.; Barbier, F.; Grenier-Loustalot, M.-F.; Economic bismuth-film microsensor for anodic stripping analysis of trace heavy metals using differential pulse voltammetry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 383, 839-847.
- [88] Legeai, S.; Vittori, O.; A Cu/Nafion/Bi electrode for on-site monitoring of trace heavy metals in natural waters using anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 560, 184- 190.
- [89] Urbanova, V.; Bartos, M.; Vytras, K.; Kuhn, A.; Porous bismuth film electrodes for signal increase in anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 2010, 22, 1524- 1530.
- [90] Zaouak, O.; Authier, L.; Cugnet, C.; Castetbon, A.; Potin-Gautier, M.; Bismuthcoated screen-printed microband electrodes for on-field labile cadmium determination. *Electroanalysis*, 2009, 21, 689-695.
- [91] Lu, D.; Belle, J. L.; Ninivin, C. L.; Mabic, S.; Dimitrakopoulos, T.; In situ electrochemical detection of trace metal vapors at bismuth doped carbon screen printed electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 642, 157-159.
- [92] Bobacka, J.; Ivaska, A.; Lewenstam, A.; Potentiometric ion sensors. *Chemical Reviews*, 2008, 108, 329-351
- [93] Yaftian, M. R.; Parinejad, M.; Matt, D.; A lead-selective membrane electrode based upon a phosphorylated hexahomotrioxacalix [3] arene. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2007, 54, 1535-1542.

- [94] Yaftian, M. R.; Rayati, S.; Emadi, D.; Matt, D.; A coated wire-type lead(II) ionselective electrode based on a phosphorylated calix[4]arene derivative. *Analytical Sciences*, 2006, 22, 1075-1078
- [95] Cali, C. ; Foix, D. ; Taillades, G.; Siebert, E.; Gonbeau, D.; Pradel, A.; Ribes, M.; Copper (II) selective electrode based on chalcogenide materials: study of the membrane/solution interface with electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Materials Science and Engineering C*, 2002, 21, 3-8
- [96] Essi, M. M.-M. M.; Pradel, A.; Metal-sulphide ISE for copper (II) detection. *Chalcogenide letters*, 2011, 8, 301-308.
- [97] Essi, M. M.-M. M.; Prude, A.; Microelectrode for copper ion detection in solution. *Chalcogenide letters*, 2011, 8, 15-23.
- [98] Mear, F.; Essi, M.; Pradel, A.; Ribes, M.; Sistat, P.; Huguet, P.; Detection of heavy ions in polluted waters: use of chalcogenide sensors and pre-concentration module. *Proceedings of the International Conference on Solid Waste Technology and Management 21st*, 2005, 582-591.
- [99] Murray, R. W.; Nanoelectrochemistry: metal nanoparticles, nanoelectrodes, and nanopores. *Chemical Reviews*, 2008, 108, 2688-2720.
- [100] Lin, Y.-W.; Huang, C.-C.; Chang, H.-T.; Gold nanoparticle probes for the detection of mercury, lead and copper ions. *Analyst*, 2011, 136, 863-871.
- [101] Liu, Y.; Su, G.; Zhang, B.; Jiang, G.; Yan, B.; Nanoparticle-based strategies for detection and remediation of environmental pollutants. *Analyst*, 2011, 136, 872- 877.
- [102] Ottakam Thotiyl, M. M. ; Basit, H. ; Sanchez, J. A.; Goyer, C.; Coche-Guerente, L.; Dumy, P.; Sampath, S.; Labbe, P.; Moutet, J.-C.; Multilayer assemblies of polyelectrolyte–gold nanoparticles for the electrocatalytic oxidation and detection of arsenic(III). *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 383, 130-139
- [103] Hezard, T.; Fajerweg, K.; Evrard, D.; Colliere, V.; Behra, P.; Gros, P.; Influence of the gold nanoparticles electrodeposition method on Hg (II) trace electrochemical detection. *ElectrochimicaActa*, 2012, 73, 15-22.
- [104] Hezard, T.; Fajerweg, K.; Evrard, D.; Colliere, V.; Behra, P.; Gros, P.; Gold nanoparticles electrodeposited on glassy carbon using cyclic voltammetry: Application to Hg (II) trace determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 664, 46-52
- [105] Abollino, O.; Giacomino, A.; Malandrino, M.; Piscionieri, G.; Mentasti, E.; Determination of mercury by anodic stripping voltammetry with a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis*, 2008, 20, 75-83
- [106] Abollino, O.; Giacomino, A.; Ginepro, M.; Malandrino, M.; Zelano, I.; Analytical applications of a nanoparticle-based sensor for the determination of mercury. *Electroanalysis*, 2012, 24, 727-734
- [107] Zhao, D.; Wang, T.; Han, D.; Rusinek, C.; Steckl, A. J.; Heineman, W. R.; Electrospun carbon nanofiber modified electrodes for stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, 2015, 87, 9315-9321.

- [108] Liao, Y.; Li, Q.; Yue, Y.; Shao, S.; Selective electrochemical determination of trace level copper using a salicylaldehydeazine/MWCNTs/Nafion modified pyrolytic graphite electrode by the anodic stripping voltammetric method. *RSC Advances*, 2015, 5, 3232-3238.
- [109] McCreery, R. L.; Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chemical Reviews*, 2008, 108, 2646-2687.
- [110] Girard, H. Traitements électrochimiques contrôlés sur diamant : corrélation entre chimie superficielle et réactivité électrochimique. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2008.
- [111] Haenni, W.; Rychen, P.; Fryda, M.; Comninellis, C.; Industrial applications of diamond electrodes. *Semiconductor and Semimetals*, 2004, 77, 149-196.
- [112] Stavis, C.; Clare, T. L.; Butler, J. E.; Radadia, A. D.; Carr, R.; Zeng, H.; King, W. P.; Carlisle, J. A.; Aksimentiev, A.; Bashir, R.; Hamers, R. J.; Surface functionalization of thin-film diamond for highly stable and selective biological interfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108, 983-988.
- [113] Stozhko, N. Y.; Malakhova, N. A.; Fyodorov, M. V.; Brainina, K. Z.; Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals. Part II. Composite and microelectrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12, 1219-1230.
- [114] Newton, M. E.; MacPherson, J. V.; Unwin, P. R.; Mollart, T. P. Electrochemical deposition and spectroscopic analysis methods and apparatus using diamond electrodes. UK, 2012.
- [115] McCreery, R. L.; Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chemical Reviews*, 2008, 108, 2646-2687.
- [116] Suryanarayanan, V.; Noel, M.; A comparative evaluation on the voltammetric behavior of boron-doped diamond (BDD) and glassy carbon (GC) electrodes in different electrolyte media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 642, 69- 74.
- [117] Brocenschi, R. F.; Rocha-Filho, R. C.; Li, L.; Swain, G. M.; Comparative electrochemical response of estrone at glassy-carbon, nitrogen-containing tetrahedral amorphous carbon and boron-doped diamond thin-film electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 712, 207-214.
- [118] Ferro, S.; De Battisti, A.; Electron transfer reactions at conductive diamond electrodes. *ElectrochimicaActa*, 2002, 47, 1641-1649.
- [119] Sugitani, A.; Watanabe, T.; Ivandini, T. A.; Iguchi, T.; Einaga, Y.; Controlling the diffusion profile of electroactive species for selective anodic stripping voltammetry of cadmium at boron-doped diamond electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15, 142-147.
- [120] Chaplin, B. P.; Hubler, D. K.; Farrell, J.; Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes. *ElectrochimicaActa*, 2013, 89, 122-131.
- [121] Hutton, L. A.; Iacobini, J. G.; Bitziou, E.; Channon, R. B.; Newton, M. E.; MacPherson, J. V.; Examination of the factors affecting the electrochemical performance of

oxygen-terminated polycrystalline boron-doped diamond electrodes. *Analytical Chemistry*, 2013, 85, 7230-7240

[122] Zhang, Y.; Yoshihara, S.; Shirakashi, T.; Kyomen, T.; Electrochemical characteristics of boron-doped, undoped and nitrogen-doped diamond films. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14, 213-219.

[123] Varley, T. S.; Harrison, G.; Hirani, M.; Holt, K.; Nanodiamond surface redox chemistry: influence of physiochemical properties on catalytic processes. *Faraday Discussions*, 2014, 172, 349-364.

[124] Xiao, L. ; Streeter, I. ; Wildgoose, G. G. ; Compton, R. G. ; Fabricating random arrays of boron doped diamond nano-disc electrodes: towards achieving maximum faradaic current with minimum capacitive charging. *Sensors and Actuators, B : Chemical Sensors and Materials*, 2008, 133, 118-127.

[125] Lowe, M. A. ; Fischer, A. E. ; Swain, G. M. ; Formation of a crack-free and debonding-resistant boron-doped diamond thin film on titanium using a dualcoating strategy. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153, 506-511.

[126] Blood S, 2020. Blood SugarLevel Ranges, sur diabetes.co.uk, consulté le 13 /03/2020

[127] Gérard Coutouly, Emile Klein, Eric Barbieri, Mostafa Kriat. Travaux dirigés de biochimie, biologie moléculaire et bioinformatique. [En ligne] 2006.

[128] Osbrink, Ruth. Off the Bench - Our Glucometer Circuit. Dashboard. [En ligne] 2010. <https://wiki.engr.illinois.edu/display/BIOE414/Off+the+Bench+-+Our+Glucometer+Circuit> .

[129] [Medscape] <https://www.medscape.com/answers/2087913-163744/how-is-glucose-measured> .

[130] S F D ; Société Francophone du Diabète. Education à l'utilisation et à l'interprétation de la Mesure Continue du Glucose : position d'experts française. *Médecine des Maladies Métaboliques*, hors-série, n°1, 2017

[131] Snitem, 2014 ; Le livret diabète, dispositifs médicaux et progrès. Edition, novembre 2014.

[132] Villena Gonzales W, Mobashsher AT, Abbosh A. The Progress of Glucose Monitoring—A Review of Invasive to Minimally and Non-Invasive Techniques, Devices and Sensors. *Sensors*. 2019; 19(4):800. <https://doi.org/10.3390/s19040800> .

[133] <https://www.mozzaz.com/> blog/the-importance-of-cgms-in-the-management-of-diabetes (February 9, 2023)

Résumé

Ce travail de recherche s'inscrit dans le contexte préoccupant de la pollution environnementale par les métaux lourds, reconnus pour leur toxicité et leur persistance dans l'écosystème. L'étude examine en détail l'application de deux approches principales pour la récupération de ces contaminants : les méthodes chimiques conventionnelles et les techniques électrochimiques avancées, avec un accent particulier sur l'utilisation d'électrodes modifiées. Concernant les méthodes chimiques, la recherche pourrait explorer des techniques telles que la précipitation, l'adsorption sur divers matériaux (zéolites, charbons actifs, etc.), l'échange d'ions et l'extraction liquide-liquide. L'analyse portera sur leur efficacité, leur sélectivité, les coûts associés et la gestion des déchets secondaires générés. La partie consacrée aux méthodes électrochimiques se concentrera probablement sur des techniques comme l'électrodéposition, l'électrocoagulation et l'électrodialyse. L'innovation majeure réside dans l'étude approfondie des électrodes modifiées. Ces électrodes, dont la surface a été fonctionnalisée par des matériaux spécifiques (nanomatériaux, polymères conducteurs, ligands complexants, etc.), offrent un potentiel significatif pour améliorer la sélectivité et l'efficacité de la récupération des métaux lourds. La recherche pourrait investiguer la synthèse et la caractérisation de ces électrodes modifiées, ainsi que l'optimisation des paramètres opératoires (potentiel appliqué, pH, concentration, etc.). L'objectif ultime de cette recherche est de proposer des solutions innovantes et durables pour la remédiation des sites contaminés par les métaux lourds et potentiellement permettre la récupération et la valorisation de ces ressources précieuses, s'inscrivant ainsi dans une perspective d'économie circulaire.

ملخص

تندرج هذه الدراسة البحثية في سياق القلق المتزايد بشأن التلوث البيئي بالمعادن الثقيلة، المعروفة بسميتها واستمرارها في النظام البيئي. يتناول البحث بالتفصيل تطبيق منهجين رئيسيين فيما يتعلق بالطرق لاستعادة هذه الملوثات: الطرق الكيميائية التقليدية والتقنيات الكيميائية الكهربية المتقدمة، مع التركيز بشكل خاص على استخدام الأقطاب الكهربية المعدلة الكيميائية، قد يستكشف البحث تقنيات مثل الترسيب، والامتزاز على مواد مختلفة (الزئبق، الكربون المنشط، إلخ)، والتبادل الأيوني، والاستخلاص السائل-السائل. سيركز التحليل على يركز الجزء المخصص للطرق الكيميائية الكهربية على تقنيات مثل الترسيب الكهربائي، والتخثر. فعاليتها، وانتقائيتها، والتكاليف المرتبطة بها، وإدارة النفايات الثانوية الناتجة الكهربائي، والتحليل الكهربائي الغشائي. يكمن الابتكار الرئيسي في الدراسة المتعمقة للأقطاب الكهربية المعدلة. توفر هذه الأقطاب الكهربية، التي تم تعديل سطحها بمواد محددة (النانومواد، البوليمرات الموصلة، الليجندات المعقدة، إلخ)، إمكانات كبيرة لتحسين انتقائية وكفاءة استعادة المعادن الثقيلة. قد يبحث البحث في تركيب وتوصيف هذه الأقطاب الكهربية الهدف النهائي لهذا البحث هو اقتراح حلول مبتكرة ومستدامة لمعالجة المواقع الملوثة. المعدلة، بالإضافة إلى تحسين معايير التشغيل (الجهد المطبق، الأس الهيدروجيني، التركيز، إلخ) بالمعادن الثقيلة، ومن المحتمل أن يسمح باستعادة وتأمين هذه الموارد القيمة، وبالتالي المساهمة في منظور الاقتصاد الدائري

..

Abstract

This researchwork is situated within the critical context of environmental pollution by heavy metals, recognized for their toxicity and persistence within the ecosystem. The study examines in detail the application of two primary approaches for the recovery of these contaminants: conventional chemical methods and advanced electrochemical techniques, with a particular emphasis on the utilization of modified electrodes. Regarding chemical methods, the research may explore techniques such as precipitation, adsorption onto various materials (zeolites, activated carbons, etc.), ion exchange, and liquid-liquid extraction. The analysis will focus on their efficiency, selectivity, associated costs, and the management of generated secondary waste. The section dedicated to electrochemical methods will likely concentrate on techniques like electrodeposition, electrocoagulation, and electrodialysis. The major innovation lies in the in-depth investigation of modified electrodes. These electrodes, whose surfaces have been functionalized with specific materials (nanomaterials, conductive polymers, complexing ligands, etc.), offer significant potential for enhancing the selectivity and efficiency of heavy metal recovery. The research could investigate the synthesis and characterization of these modified electrodes, as well as the optimization of operating parameters (applied potential, pH, concentration, etc.). The ultimate goal of this research is to propose innovative and sustainable solutions for the remediation of sites contaminated by heavy metals and potentially enable the recovery and valorization of these valuable resources, thus contributing to a circular economy perspective.