

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

N°



**Ecole doctorale Physique, Chimie, Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Ingénieur
(ED-PCSTUI)**

Thèse présentée pour l'obtention du grade de

**Docteur en Sciences de l'Ingénieur de l'Université Cheikh Anta
Diop de Dakar**

Domaine : Génie des Procédés et Environnement (GPE)

Spécialité : Chimie analytique – Electrochimie

Par

Moussa Bagha DIEDHIOU

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES METAUX DANS UNE MATRICE SOLIDE : caractérisation d'un minerai aurifère avec l'électrode à pâte de carbone

Le lundi 23 janvier 2017

Jury :

Mme Codou G. MAR DIOP	Professeur (UCAD-ESP)	Présidente
M. Modou FALL	Professeur (UCAD-FST)	Rapporteur
M. Abdoulaye KONE	Maître de conférences (UCAD-FST)	Rapporteur
M. Moussa DIENG	Maître de conférence (UADB – UFR SATIC)	Rapporteur
M. Mahy DIAW	Maître de conférences (UCAD-FST)	Directeur de thèse

Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires (LEPM)

Ecole Supérieure Polytechnique (ESP)

A mes parents,

et à ma famille

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires (LEPM) de l'Ecole Supérieure Polytechnique, Université Cheikh Anta Diop de Dakar. Je remercie la directrice, le Professeur Codou Guèye MAR DIOP, pour m'avoir reçu dans son laboratoire.

Ma première pensée va naturellement à mon encadreur, le Docteur Mahy DIAW de la Faculté des Sciences et Techniques (FST) dont j'ai apprécié la chaleur humaine et la rigueur scientifique. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour m'avoir permis de mener ce projet à son terme. Sa maîtrise de la thématique de recherche nous a permis de contourner tous les obstacles.

J'adresse ma profonde reconnaissance et ma satisfaction aux différents membres du jury. Vous m'avez fait honneur en acceptant de siéger dans ce jury pour juger le contenu du travail consigné dans ce document. Vos contributions permettront sans doute d'améliorer le document.

Au professeur Codou Guèye MAR DIOP, directrice du LEPM : nous sommes témoins des efforts consenties pour régler nos problèmes administratifs et pédagogiques. Vous avez instauré un climat propice à la recherche dans le laboratoire. Vous avez instauré des séances de présentation, d'évaluation et de suivi de l'état d'avancement des travaux des étudiants. Je vous remercie pour cette clairvoyance et pour l'accompagnement que vous perpétuez en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Au professeur Modou FALL : je me souviens des cours de chimie à l'amphithéâtre 7 de la FST. Vous avez guidé mes premiers pas à la Faculté des Sciences et Techniques (FST). Plusieurs années après vous revenez pour parfaire ma formation en acceptant de siéger dans ce jury en tant que rapporteur. Je vous remercie pour toutes les contributions.

Au docteur Abdoulaye KONE : certes je n'ai pas eu la chance de recevoir vos enseignements lors de mes 4 années passées à la FST, mais aujourd'hui vous apportez votre contribution à ma formation en acceptant d'évaluer ce travail en tant que rapporteur. Je vous exprime ma pleine gratitude.

Au docteur Moussa DIENG, directeur de l'UFR SATIC (Sciences Appliquées et Technologie de l'Information et de la Communication) de l'Université Alioune Diop de Bambey : c'est un

grand honneur que vous me faites en acceptant d'évaluer ce travail en tant que rapporteur. Vous apportez un cachet spécial au jury en s'associant à vos pairs de l'UCAD pour juger le contenu de mon mémoire de thèse. Je vous remercie.

S'il y a une personne dont je tiens à témoigner ma reconnaissance, c'est bien le docteur Démo KOITA. Je le remercie tout particulièrement pour sa constante disponibilité et ses conseils. Son apport dans notre équipe de recherche est hautement considérable

Je remercie nos collaborateurs du département de géologie (UCAD / FST) pour les échantillons qu'ils nous ont fournis.

A mes parents et à toute la famille, je ne serais revenir sur les investissements consentis pour me permettre d'arriver à ce niveau. J'ai un contrat moral avec vous. Quant à Djibril et Karim Diédhiou, vous êtes plus que des frères. Votre présence quotidienne a été une source de motivation supplémentaire pour moi.

Je remercie les camarades étudiants et le personnel des laboratoires LEPM, LMAGI, LAE ainsi que du département de génie chimique pour les échanges fructueux et le soutien logistique.

Je remercie mes collègues du Lycée Technique d'Industrie Maurice Delafosse de Dakar (LTID) pour toutes les contributions.

Je témoigne ma gratitude à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'aboutissement de ce travail. Vous m'avez apporté des soutiens multiformes, que je ne sous-estimerai jamais.

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Glossaire des abréviations et des symboles.....	vi
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	x
Introduction générale.....	2
Chapitre 1 : Généralités sur les électrodes à pâte de carbone	6
Introduction	7
1.1. Historiques des électrodes à pâte de carbone	7
1.2. La poudre de carbone et ses propriétés	8
1.3. Les Liants	9
1.3.1. Les liants organiques ou non conducteurs	9
1.3.2. Les liants solidifiants	10
1.3.3. Les liants électrolytiques ou conducteurs	11
1.3.4. Les liquides ioniques.....	11
1.4. Pâte de carbone.....	12
1.4.1. Pâtes de Carbone Classiques.....	12
1.4.1.1. Propriétés des pâtes classiques	13
1.4.2. Pâtes de Carbone Modifiées.....	16
1.4.3. Pâte de Carbone Electroactive (PCE)	19
1.4.3.1. Mécanisme dans la pâte (pour les EPCE).....	21
1.5. Dispositifs d'électrode	23
Conclusion.....	29
Références Bibliographiques :	30
Chapitre 2 : Généralités sur l'or et le fer, et notions d'électrochimie	35
Introduction	36
2.1. Généralités sur l'or.....	36
2.1.1. Propriétés physiques de l'or	37
2.1.2. Propriétés chimiques	37
2.1.3. Comportement analytique.....	38
2.1.4. Composés de l'or	40
2.2. Généralités sur le fer	41
2.2.1. Propriétés physiques et chimiques du Fer.....	42
2.2.2. Comportement analytique du fer.....	43
2.3. Notions de base d'électrochimie	43

2.3.1	Caractéristiques des états électrochimiques a l'équilibre	44
2.3.1.1	<i>Potentiel redox</i>	45
2.3.1.2	Relation de Nernst	46
2.3.2	Systemes hors equilibres	47
2.3.2.1	<i>Entropie et surtension</i>	47
2.3.2.2	<i>Cinétique d'un processus électrochimique simple</i>	48
	Cinétique homogène	48
	Eléments de cinétique électrochimique.	49
2.3.2.3	Modèle fondé sur la représentation de l'enthalpie libre.	50
2.3.2.4	Processus faradique et non faradique.	53
	Conclusion.....	53
	Références bibliographiques.....	54
	Chapitre 3 : Techniques expérimentales, matériaux de l'étude et méthodologie.....	56
	Introduction.....	57
3.1.	La voltammétrie cyclique.....	57
3.1.1.	Description de la voltammétrie cyclique.....	58
3.1.2.	Principe de la voltampérométrie cyclique.....	59
3.1.3.	Effet de la complexation.....	60
3.1.4.	Paramètres caractéristique d'un voltamogramme en VC.....	61
3.2.	Matériels et produits utilisés.....	62
3.2.1	Appareillage	62
3.2.2	Produits et échantillons	64
3.3.	Extraction du fer dans le minerai.....	65
3.4.	Lixiviation du minerai avec l'eau régale.....	66
3.5.	Préparation des électrodes à pâte de carbone électroactive.....	67
3.5.1.	Electrode à pâte de carbone électroactive.....	67
3.5.2.	Electrode à pâte de carbone électroactive modifiée.....	67
3.6.	Procédure Analytique.....	69
	Conclusion.....	70
	Chapitre 4 : Exploitation des différents résultats.....	72
	Introduction.....	73
4.1.	Détermination de la fenêtre d'électroactivité de l'EPCE.....	73
4.2.	Caractérisation de l'oxyde d'or (Au_2O_3).....	74
4.2.1.	Réduction électrochimique de l'oxyde d'or en milieu HCl 2 M.....	74
4.2.2.	Réduction électrochimique de l'oxyde d'or en milieu H_2SO_4 2 M.....	75
4.2.3.	Etude de la cinétique à la surface de l'électrode.....	77
4.2.4.	Effet du milieu d'étude sur les courbes du système de l'or.....	80

4.3.	Etude du minerai par XRF	81
4.4.	Comportement électrochimique du fer.....	82
4.4.1.	Oxydation des ions ferreux dans le sulfate de fer en milieu HCl.	82
4.4.2.	Oxydation des ions ferreux dans le sulfate de fer en milieu H ₂ SO ₄	84
4.4.3.	Effet du milieu d'étude sur les courbes du système du fer.	85
4.4.4.	Caractérisation du fer au moyen d'une EPCE modifiées avec l'orthophénanthroline	85
4.5.	Etude de l'échantillon de minerai géologique par Voltammétrie.....	87
4.5.1.	Comportement électrochimique du minerai sur EPC en milieu HCl.....	87
4.5.2.	Comportement électrochimique du minerai sur EPC en milieu H ₂ SO ₄	88
4.5.3.	Effet de l'électrolyte support sur la morphologie des courbes du minerai	89
4.5.4.	Comparaison du signal du minerai avec ceux de FeSO ₄ et Au ₂ O ₃	90
4.5.5.	Caractérisation du minerai sur électrode à pâte de carbone modifiée (EPCEM) avec l'orthophénanthroline.....	93
4.5.6.	Attaque du minerai par l'acide nitrique	97
4.5.6.1.	Analyse du résidu (boues séchées) de la filtration.	97
4.5.6.2.	Analyse du filtrat	100
4.5.7.	Extraction de l'or à l'eau régale.....	103
4.5.7.1.	Analyse du résidu en milieu HCl.....	103
4.5.7.2.	Analyse du résidu en milieu H ₂ SO ₄	104
4.5.7.3.	Analyse du filtrat en milieu H ₂ SO ₄	105
4.5.7.4.	Analyse du filtrat en milieu HCl.....	106
	Conclusion.....	107
	Références bibliographiques.	108
	Conclusion générale	110
	Annexes : Valorisation du travail.....	111

Glossaire des abréviations et des symboles

Carb. Lorr. : Carbone Lorraine,

EPC : Electrode à Pâte de Carbone,

EPCE : Electrode à Pâte de Carbone Electroactive,

EPCEM : Electrode à Pâte de Carbone Electroactive Modifiée,

EPCM : Electrode à Pâte de Carbone Modifiée,

JM: John Matthey,

LI : Liquide Ionique,

PC : Pâte de Carbone,

PCE : Pâte de Carbone Electroactive,

PCM : Pâte de carbone Modifiée,

PGP : Poudre de Graphite Pur,

Phen ou o-phen : Orthophenanthroline,

SPG : Graphite Spectralement Pur,

UPC : Carbone Ultra Pur (Ultra Pure Carbone),

UPG : Graphite Ultra Pur (Ultra Pure Graphite),

XRF : Fluorescence de rayon X,

a : Activité des substances redox,

A : Affinité chimique,

\tilde{A} : Affinité électrochimique,

C : Concentration Molaire,

D : Coefficient de diffusion (cm^2/s),

e : Charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb),

E_p : Potentiel de pic,

E° : Potentiel normal (ou standard) vrai à force ionique nulle,

$E^{\circ'}$: Potentiel normal apparent pour une force ionique donnée,

F : Charge d'une mole d'électrons ou Faraday (96.484,56 Coulomb),

G : Enthalpie libre,

i : Densité de courant,
i_p : Densité de courant de pic,
J : Flux de particules arrivant à l'électrode (mol/cm²/s),
K : Constante de Boltzmann,
k : Constante de vitesse de transfert,
N_A : Nombre d'Avogadro,
O_x : oxydant,
Q : Chaleur échangée
R : Constante des gaz parfaits,
R_{ed} : réducteur,
d_iS : Variation d'entropie interne,
T : Température,
t : Temps,
V : Volume de la solution (L ou cm³),
v_b : Vitesse de balayage du potentiel,
v_{tm} : Vitesse de transfert de matière,
γ : Coefficient d'activité,
α : Coefficient de transfert,
ξ : Degré d'avancement d'une réaction,
x : Distance entre l'espèce réactive et l'électrode,
δ_j : Longueurs caractéristiques de transport des espèces *j*,
χ : potentiel de surface,
φ : potentiel interne,
ψ : potentiel externe,
 $\mu_e^M = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P}$: potentiel chimique,
μ̃ : Potentiel électrochimique,
η : surtension,

Liste des figures

Figure 1. 1 - Poudre de carbone	8
Figure 1. 2 - activation électrolytique de la surface de l'EPC.....	17
Figure 1. 3 - Corps d'électrode en forme de J. 1 : Silice, 2 : Pâte, de carbone, 3 : Carbone vitreux, 4 : Mercure	24
Figure 1. 4 - Corps d'électrode en forme de J. 1 : Couche de électroactive, 2 : Pâte de carbone, 3 : Tige de platine, 4 : tube en téflon, 5 : Jonction Pt/Cu, 6 : Tube en verre, 7 : Bouchon en caoutchouc, 8 : Tige en cuivre	24
Figure 1. 5 - Corps d'électrode en forme de tube droit	26
Figure 1. 6 - Corps d'électrode en forme de piston. a :couche électroactive, b : tube en plastique, c : fil en platine, d : jonction en argent, e : fil en cuivre	27
Figure 1. 7 - Electrode à avec une pâte de carbone solide. 1 : Tige en bronze, 2 : Pâte de carbone, 3 : grains de l'analyte, 4 : Ruban en téflon	28
Figure 3.1 - Variation du potentiel en fonction du temps, en voltammétrie cyclique.....	59
Figure 3.2 - Voltampérogramme expérimental obtenu avec une EPG	60
Figure 3.3 - Electrodes plongées dans la cellule électrolytique	63
Figure 3.4 - Unité de travail	64
Figure 3.5 - (a) : Corps d'électrode ; (b) : Electrode préparée	69
Figure 4. 1 - Courbe de courant résiduel: Carbone 40 mg; Electrolyte HCl 2M, $v = 1$ mV/s .	73
Figure 4. 2 – Voltammogramme, oxyde d'or : Carbone (1:19) ; milieu HCl 2M ; $v = 1$ mV/s	74
Figure 4. 3 – Voltammogramme d'oxyde d'or ; ratio oxyde :carbone (1:19) ;milieu H ₂ SO ₄ 2 M ; $v = 1$ mV/s	76
Figure 4. 4 - Voltammogramme d'oxyde d'or, ratio oxyde :carbone (1:19);milieu H ₂ SO ₄ 2 M ; $v = 1$ mV/s.....	76
Figure 4. 5 - Voltammogramme d'oxyde d'or, ratio oxyde : carbone (1:19);milieu H ₂ SO ₄ 2 M ; $v = 1-4$ mV/s.....	78
Figure 4. 6 - Courant de pic en fonction des potentiels de pic.....	79
Figure 4. 7 - Courant de pic en fonction de la vitesse.....	80
Figure 4. 8 - Comparaison des voltammogrammes de Au ; Electrolytes : HCl (bleu), H ₂ SO ₄ (rouge) ; $v = 1$ mV/s.	81
Figure 4. 9 - Spectre du minerai par XRF.	82
Figure 4. 10 - Voltammogramme de FeSO ₄ ; ratio fer/carbone (1 :19) ; Electrolyte HCl 2 M ; $v = 1$ mV/s.....	83
Figure 4. 11 - Voltammogramme de FeSO ₄ , ratio fer/carbone (1:19) ; Electrolyte H ₂ SO ₄ 2 M ; $v = 1$ mV/s.....	84
Figure 4. 12 - Comparaison des voltammogrammes de Fe ; Electrolytes : HCl (bleu), H ₂ SO ₄ (rouge) ; $v = 1$ mV/s.	85
Figure 4. 13 - Voltammogramme de FeSO ₄ 5,8 %; carbone 76,8 % ; phen 17,4 % ; Electrolyte HCl 2 M ; $v = 1$ mV/s.	87
Figure 4. 14 - Voltammogramme du minerai, ratio minerai/carbone (1:19); Electrolyte HCl 2 M ; $v = 1$ mV/s.	88
Figure 4. 15 - Voltammogramme du minerai, ratio minerai/carbone (1:19); Electrolyte H ₂ SO ₄ 2 M ; $v = 1$ mV/s.	89
Figure 4. 16 - Comparaison des Voltammogrammes du minerai; Electrolyte H ₂ SO ₄ 2 M (rouge) ; HCl (Bleu) ; $v = 1$ mV/s.	90
Figure 4. 17 - (A) – Comparaison des courbes de Au ₂ O ₃ , FeSO ₄ et du minerai ; Electrolyte HCl 2 M ; $v = 1$ mV/s.....	90

Figure 4. 18 - Voltammogramme du minerai (-) et FeSO ₄ (....) 5,8 % ; carbone 76,8 % ; phen 17,4 % ; electrolyte HCl 2 M ; v = 1 mV/s.....	93
Figure 4. 19 - Voltammogrammes du fer à différentes vitesses de balayage, 1 – 5 mVs ⁻¹	96
Figure 4. 20 - Courants de pic de la ferroïne en fonction de la vitesse de balayage.....	96
Figure 4. 21 - Courants de pic du fer en fonction de la vitesse de balayage.....	97
Figure 4. 22 - Voltammogramme du résidu, ratio résidu/carbone (1:19); Electrolyte HCl 2 M ; v = 1 mV/s.....	98
Figure 4. 23 - Voltammogramme du résidu, ratio résidu/carbone (1:19); Electrolyte H ₂ SO ₄ 2 M ; v = 1 mV/s.....	99
Figure 4. 24 - Electroanalyse du filtrat du minerai (HNO ₃) 40 μL ; carbone 57 mg ; Electrolyte HCl 2 M ; v = 1 mV/s.....	101
Figure 4. 25 - Electroanalyse du filtrat (HNO ₃) 40 μL ; carbone 57 mg ; Electrolyte H ₂ SO ₄ 2 M ; v = 1 mV/s.....	102
Figure 4. 26 - Electroanalyse du résidu (Eau régale) 3 mg; carbone 57 mg; liant 40 μL HCl 2 M ; v = 1 mV/s.....	104
Figure 4. 27 - Electroanalyse du résidu (Eau régale) 3 mg ; carbone 57 mg; liant 40 μL H ₂ SO ₄ 2 M ; v = 1 mV/s.....	104
Figure 4. 28 – Electroanalyse du filtrat (Eau régale) 40 μL; carbone 57 mg; Electrolyte H ₂ SO ₄ 2M ; v = 1 mV/s.....	105
Figure 4. 29 – Electroanalyse du filtrat (eau régale) 40 μL; carbone 57 mg; Electrolyte HCl 2 M ; v = 1 mV/s.....	106

Liste des tableaux

Tableau 1. 1 - Nature et ratio des composants de la pâte.	13
Tableau 1. 2 - Nature et ratios des constituants d'une pâte électroactive.	21
Tableau 2. 1 - Variations de la masse de l'or en fonction du temps de chauffage (200° C)...	37
Tableau 2. 2 - Propriétés de l'or.	38
Tableau 2. 3 - Minerais de fer	41
Tableau 2. 4 - Propriétés du fer	42
Tableau 4. 1 - Potentiels de pic de Au ₂ O ₃ dans les deux électrolytes utilisés.....	78
Tableau 4. 2 - Courants de pic de Au ₂ O ₃ dans les deux électrolytes utilisés.	79
Tableau 4. 3 - Comparaison des potentiels des pics du minerai avec ceux de Au ₂ O ₃ et FeSO ₄	91
Tableau 4. 4 - Comparaison des courants de pic de Au ₂ O ₃ , FeSO ₄ et du minerai.	92
Tableau 4. 5 - Variations des potentiels de pic du minerai sur EPCEM avec le ligand phen. .	94
Tableau 4. 6 - Rapports des courants de pic du minerai sur EPCEM avec phen.	95
Tableau 4. 7 - Comparaison des potentiels de pic des différents substrats.	107

Introduction générale

Introduction générale

Avec les progrès industriels, nous notons, d'une part, une demande croissante en matières premières et, d'autre part, une génération accrue de déchets et les législations environnementales deviennent de plus en plus contraignantes. Dans ce contexte, la recherche et le développement d'outils et de techniques analytiques adaptés, à même de permettre l'analyse sélective d'une substance en faible proportion et sous forte interférence dans une matrice, sont apparus comme une nécessité. Parmi ces techniques, les méthodes électrochimiques d'analyse occupent une bonne place. En effet, ces outils d'investigation font partie aujourd'hui des méthodes les plus utilisées dans des domaines aussi divers que la médecine avec la détection ou le dosage de substances d'intérêts pharmaceutique [1–3], l'environnement [4] et la recherche fondamentale avec l'étude des réactions et la caractérisation des matériaux [5,6]. Elles permettent d'aborder toutes sortes d'analyses, qu'elles soient de nature qualitative ou quantitative. Elles interviennent aussi dans l'étude de la cinétique des transformations.

Ces techniques constituent des outils attrayants en raison de la mise en œuvre aisée, du faible coût et de la grande sensibilité. Leur champ d'application s'est considérablement diversifié depuis l'introduction de l'électrode à pâte de carbone (EPC) en 1958 par R.N. Adams [7]. Ce capteur a supplanté l'utilisation de l'électrode à gouttes de mercure grâce à une fenêtre électrochimique plus vaste, qui s'étend dans des zones de potentiel anodiques, ce que l'électrode de mercure ne peut pas permettre de faire, pour des raisons thermodynamiques. Ce métal liquide s'oxyde en effet autour de 0 V/ECS et est par ailleurs reconnu pour sa toxicité.

Dans les premières applications, les pâtes de carbone étaient constituées uniquement d'un mélange intime entre la poudre de carbone (graphite) et un liquide qui joue le rôle de liant. En 1964, six ans après son introduction, Kuwana et ses collaborateurs ont développé l'électrode de pâte de carbone à composé électroactif incorporé (EPCE). Ils ont incorporé dans la pâte une substance électroactive (analyte), qui peut être un solide inorganique mais aussi un composé organique insoluble ou très peu soluble [8]. Ce dispositif permet de pallier aux difficultés de mise en contact efficace à l'interface électrochimique lors de l'analyse des substrats solides insolubles.

Les premières utilisations d'une telle méthode pour étudier des oxydes minéraux (minerais de fer) remontent à la décennie 70 [9]. Depuis cette époque, son emploi pour l'analyse des substrats solides (métaux, oxydes métalliques, minerais, etc.) n'a cessé de se diversifier et demeure toujours d'un grand intérêt. Le recours à la technique de l'électrode à pâte de carbone trouve sa pertinence dans le fait de pouvoir étudier des composés électroactifs dans

du substrat solide, sans procéder à une mise en solution préalable. Le procédé permet en effet de connaître le degré d'oxydation du composé présent dans la matrice étudiée. Cette connaissance constitue une information importante pour la formulation adéquate des solutions de lixiviation des minerais. En effet, ces solutions d'attaque doivent avoir, entre autres propriétés, des capacités oxydantes et/ou complexantes selon le degré d'oxydation du composé ciblé, pour le faire passer en solution.

Beaucoup de travaux réalisés avec cette électrode sur échantillons solides ont déjà permis de montrer, par un choix judicieux du liant conducteur, que le comportement des éléments métalliques étudiés était complètement compatible avec les prévisions, au regard du comportement électrochimique de ces éléments en solution.

Ce capteur électrochimique présente donc un avantage certain, comparé à la plupart des méthodes utilisées dans le domaine de la détection et de la caractérisation de minerais.

La perspective de réaliser une étude de la composition d'un substrat solide, qui s'affranchit d'un passage en solution, donc en réduisant au strict minimum le recours à des solutions et techniques qui sont hors de portée dans notre environnement immédiat, nous a conduits, au laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires de l'Ecole Supérieure Polytechnique de l'Université Cheikh Anta Diop, à recourir au développement d'un procédé basé sur «*la méthode de l'électrode à pâte de carbone à composé électroactif incorporé*» pour la caractérisation de l'or à partir d'un minerai aurifères, provenant du Sénégal Oriental.

Pour ce faire, nous avons d'abord procédé à l'étude d'échantillons synthétiques d'or et de fer, qui sont les métaux à forte valeur ajoutée présents dans ces minerais. Le tracé des courbes intensité-potential de ces éléments a été réalisé dans différentes solutions, complexantes comme l'acide chlorhydrique et non complexantes tel que l'acide sulfurique, avec à la fois une EPCE simple et une EPCE modifiée. Le but est de maîtriser leurs comportements électrochimiques dans ces milieux avant de procéder à la caractérisation du minerai.

L'ensemble des travaux réalisés fait l'objet de ce manuscrit, qui comporte quatre chapitres.

Le premier chapitre traite de la revue bibliographique relative à l'électrode à pâte de carbone. Nous avons répertorié des données essentielles à la compréhension du fonctionnement de ce dispositif analytique, incluant les caractéristiques de ses différents composants, son mode de préparation et ses propriétés, mais aussi les différents types d'électrodes à pâte de carbone.

Le deuxième chapitre présente d'une part les généralités sur l'or et le fer, d'autre part l'essentiel des techniques électrochimiques et leur apport comme outils d'investigation. Les processus fondamentaux ainsi que les principes de l'analyse électrochimique seront déclinés afin de mieux comprendre le mode de fonctionnement des méthodes électro-analytiques.

Le chapitre 3 traite de la méthodologie. Le matériel ainsi que tous les produits utilisés ont été répertoriés, le fonctionnement ou le rôle de chacun d'eux est exposé. Les différentes étapes de la préparation de l'électrode à pâte de carbone ont fait l'objet d'une description détaillée.

Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux. Ceux-ci incluent d'une part les résultats obtenus avec les échantillons synthétiques des dérivés de l'or et du fer dans les différents électrolytes supports employés et d'autre part ceux obtenus avec l'échantillon géologique. L'analyse et l'interprétation des données obtenues permettent de vérifier certaines hypothèses relatives à la composition du minerai et aux processus à la surface de l'électrode.

Références bibliographiques.

- [1] Marcolino-Junior, L.H.; Bonifácio, V.G.; Vicentini, F.C.; Janegitz, B.C.; Fatibello-Filho, O. Amperometric Determination of Captopril Using a Carbon Paste Electrode in Flow Analysis. *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, 2009, 54, 45–51.
- [2] Zayed, S.I.; Arida, H.A. Preparation of Carbon Paste Electrodes and Its Using in Voltammetric Determination of Amiloride Hydrochloride Using in the Treatment of High Blood Pressure. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, 8, 1340–1348.
- [3] Apetrei, I.M.; Apetrei, C. Voltammetric Determination of Melatonin Using a Graphene-Based Sensor in Pharmaceutical Products. *Int. J. Nanomedicine*, 2016, 11, 1859–1866.
- [4] Feng, Y.; Yang, L.; Liu, J.; Logan, B.E. Electrochemical Technologies for Wastewater Treatment and Resource Reclamation. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2016, 2, 800–831.
- [5] Fernández-Sánchez, C.; Tzanov, T.; Gübitz, G.M.; Cavaco-Paulo, A. Voltammetric Monitoring of Laccase-Catalysed Mediated Reactions. *Bioelectrochemistry*, 2002, 58, 149–156.
- [6] De Guzman, R.N.; Shen, Y.F.; Shaw, B.R.; Suib, S.L.; O'Young, C.L. Role of Cyclic Voltammetry in Characterizing Solids: Natural and Synthetic Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves. *Chem. Mater.*, 1993, 5, 1395–1400.
- [7] Adams, R.N. Carbon Paste Electrode. *Anal. Chem.*, 1958, 30 (9), 1576–1576.
- [8] Kuwana, T.; French, W.G. Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode. *Anal. Chem.*, 1964, 36, 241–242.
- [9] Bauer, D.; Gaillochet, M.P. Etude Du Comportement de La Pate de Carbone a Compose Electroactif Incorpore. *Electrochim. Acta*, 1974, 19, 597–606.

Chapitre 1 :

Généralités sur les électrodes à pâte de carbone

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter le dispositif de l'électrode à pâte de carbone, notamment ce qu'elle apporte par rapport à l'électrode à gouttes de mercure. Cette revue littéraire établira en premier l'historique de l'électrode à pâte de carbone et les différentes évolutions qu'a connu ce capteur de sa conception jusqu'à nos jours. Cette étude va englober la description des différents types de carbones, la nature des liants utilisés dans la préparation des pâtes, ainsi que leurs propriétés intrinsèques. Elle va répertorier les différents types d'électrode à pâte de carbone, selon leur mode de fabrication et leur finalité.

1.1. Historiques des électrodes à pâte de carbone

C'est en 1958 que Ralph Norman Adams (Université de Kansas à Lawrence, USA) a eu l'idée de concevoir un dispositif analytique pour pallier les limites des électrodes à base de mercure [1]. Les méthodes électrochimiques à base de mercure ont construit leur renommée sur leur capacité à réaliser des études sélectives, sensibles et reproductibles de cations métalliques dans des plages de potentiels inférieurs à 0,789 V/ENH (pour le couple Hg^{2+}/Hg), le mercure n'étant plus thermodynamiquement stable au-delà de ce potentiel. D'où l'idée de remplacer ce métal par des électrodes à même de s'affranchir de cette limitation. Le carbone est un bon composé pour cet objectif, parce qu'il est à la fois bon conducteur électronique et quasi inerte électrochimiquement. Il permettrait par conséquent d'obtenir des domaines d'électroactivité largement plus étendus.

Le concept originel, inspiré de l'électrode à gouttes de mercure tombantes (DME), prévoyait de préparer une suspension en mélangeant de la poudre de carbone (graphite) avec un liquide organique approprié dans un réservoir. Ce dernier serait relié à un capillaire permettant d'obtenir des gouttes de carbone et par conséquent de renouveler aisément la surface de l'électrode en changeant de goutte, comme c'est le cas avec le mercure. Toutefois, la mise en œuvre de cette idée de départ n'a pas fourni les résultats escomptés, et l'une des causes avancées pour expliquer cet échec est la présence d'une grande quantité de liquide, entraînant une résistance électrique élevée [2]. Néanmoins, les travaux poursuivis par l'équipe du fondateur, ont conduit à l'obtention d'une pâte dont les caractéristiques sont en adéquation avec les propriétés initialement souhaitées par Adams : c'est la naissance de la pâte de carbone comme matériau d'électrode telle que nous la connaissons de nos jours. Elle est en fait constituée d'un mélange de poudre de carbone (ou graphite) et d'un liquide organique appelé liant, suivant un ratio adéquat.

Depuis lors, beaucoup de travaux ont été entrepris pour, d'une part, la caractérisation de la pâte et, d'autre part, son utilisation à des fins analytiques. Il en a résulté que les deux constituants de base de la pâte, à savoir la poudre de carbone et le liant doivent posséder un certain nombre de qualités et de propriétés intrinsèques.

1.2. La poudre de carbone et ses propriétés

Grâce à sa structure électronique particulière [$1s^2_2s^2_2p^2$] et ses orbitales atomiques capables de s'hybrider avec d'autres atomes de carbone ou des hétéroatomes, le carbone, élément essentiel à la vie, se trouve dans beaucoup de combinaisons chimiques ou biochimiques. La seule forme thermodynamiquement stable du carbone est le graphite hexagonal [3]. Il est obtenu par pyrolyse du carbone à 3000°C . L'une des propriétés intrinsèques qui motive le choix du carbone pour concevoir des électrodes est sa capacité à conduire des charges électriques.



Figure 1. 1 - Poudre de carbone

Les poudres de carbone utilisables dans la préparation de la pâte sont diverses. La poudre de graphite spectroscopique est la plus répandue, Švancara *et al* [4] l'estiment entre 80-90% des types de carbone utilisés dans les pâtes pour électrode. D'autres variétés sont également recensées, dont certaines sont parfois employées comme agent de modification de la pâte. Il s'agit, entre autres, de la poudre de carbone vitreux [5] qui a été introduite en 2001 [6], du noir de carbone (*acetylene black*) [7–9], du fullerène [10,11], des nano-fibres de carbone [12] ainsi que les nanotubes de carbone (CNTs). Ces derniers se subdivisent en deux variantes, les

nanotubes multifeuillets ou multiparois (Multi-Wall Carbon-Nanotubes, MWCNT), découverts en 1991 et les nanotubes monofeuillets ou monoparois (Single-Wall Carbon-Nanotubes, SWCNT), découverts en 1993. Ils suscitent un grand intérêt grâce à leurs propriétés uniques [13]. Outre leur haute finesse (diamètre de l'ordre du nanomètre) et leurs très bonnes stabilités chimique et mécanique, les nanotubes ont une conductivité électrique comparable à celle des métaux, des semi-conducteurs et même des supraconducteurs [13,14]. Ils ont également une grande surface spécifique (large rapport surface/volume) et une forte capacité d'adsorption [15]. Autant de propriétés qui permettent d'améliorer considérablement les performances analytiques des électrodes à base de carbone.

Toutes les variétés de graphite susmentionnées, disponibles chez les fournisseurs spécialisés dans les produits chimiques, peuvent se distinguer par le diamètre des grains qui constituent la poudre. En fait pour être utilisée comme matériel d'électrode, la poudre doit être constituée de particules très fines. Généralement le diamètre de particule varie entre 5 et 20 μm . Outre la taille des particules, la poudre de graphite doit satisfaire aux exigences suivantes [2]:

- ✓ distribution uniforme des graines ;
- ✓ faible capacité d'adsorption pour l'oxygène et les impuretés électroactives ;
- ✓ haute pureté chimique.

C'est dire que toute poudre de carbone n'est pas nécessairement un bon matériau d'électrode.

1.3. Les Liants

Dans le contexte du présent travail relatif aux EPC, un liant peut être défini comme une substance spécifique dont le rôle principal est de lier mécaniquement les graines de poudre de graphite en les humidifiant, pour former une pâte.

Ces substances très souvent liquides, sont répertoriées en plusieurs catégories :

1.3.1. Les liants organiques ou non conducteurs

Les liants non-conducteurs sont les premiers à être utilisés et les plus répandus. Parmi ceux-ci, figurent les huiles de silicone [16,17] et les huiles minérales ou de paraffine [18,19] qui représentent à elles seules plus de 70% des liants utilisés pour préparer des pâtes de carbone [4]. L'huile de silicone est fabriquée à partir de polymères à base de silicium (siloxane : Si-O-Si), alors que celle de paraffine est obtenue lors des opérations de raffinage

du pétrole. Le mot paraffine (du latin « *parum affinis* ») signifie, qui a peu d'affinité. C'est dire que ces huiles n'ont pas de réactivité électrochimique ou chimique, ce qui est l'une des propriétés fondamentales pour être utilisables comme liant. Toutes ces huiles ont les principales propriétés répertoriées par Švancara *et al.* [4] pour un bon liant organique.

Pour ces auteurs, le liant doit :

- être inerte du point de vue chimique et électrochimique, du moins dans la zone d'électroactivité de l'analyte ;
- avoir une faible volatilité, pour éviter qu'il ne s'évapore complètement avant de finir l'homogénéisation de la pâte ;
- avoir une très faible solubilité en milieu aqueux ;
- être non miscible avec les solvants organiques ;
- avoir une viscosité élevée.

Toutefois, le critère de viscosité élevée doit être relativisé. En effet, dans un article [20] où les effets de la viscosité et de la composition du liant sur la performance d'une EPC ont été examinés, les auteurs ont utilisé une huile de silicone avec des viscosités qui varient sur la plage 10-60000 mPa.s⁻¹ à 25°C. Ils ont rapporté que la viscosité avait un effet non désirable sur l'oxydation directe des phénols et catéchols et que la valeur optimale dans ce cas est de 100 mPa.s⁻¹. Il est également démontré qu'une certaine viscosité pouvait impacter négativement le transfert d'électrons au sein de la pâte.

La liste des liants organiques n'est pas exhaustive. A côté de ceux précités, disponibles dans les catalogues des différents fournisseurs, d'autres produits sont utilisés dans des cas rares comme liant [2] : il s'agit des hydrocarbures aliphatiques (hexane, octane, décane, dodécane, hexadécane), des composés aromatiques (benzène, naphthalène, triméthylbenzène, diphenyl éther) et des esters (tricrésylphosphates, phtalate de dioctyle). Certains de ces liants ont la propriété de former des complexes avec la substance à analyser.

Une catégorie bien particulière de liants organiques est celle des liants « solidifiant » qui se présentent à l'état solide à température ambiante.

1.3.2. Les liants solidifiants

Ce type de liants se présente dans un état solide à température ambiante et ont des températures de fusion relativement basses. Lorsqu'ils sont chauffés à la température de fusion, ils passent à l'état liquide et peuvent dès lors être utilisés avec la poudre de graphite

pour former la pâte. Lorsque le mélange se refroidit, il devient compact et donne une « pâte solide» [4].

Certains auteurs homogénéisent la poudre de carbone et le liant solide avant le chauffage du mélange pour obtenir la pâte [21]. Les plus courants de ces liants solides sont : la paraffine solide (*paraffin wax*) [21,22] et le phénanthrène [23]. Le phénanthrène est un composé formé de trois cycles aromatiques (C₁₄H₁₀). Très peu soluble dans l'eau, il est extrait de l'huile d'anthracène produite par distillation du goudron de houille. Il participe à la formulation des substances conductrices d'électricité utilisées dans les batteries et les cellules solaires [24,25].

1.3.3. Les liants électrolytiques ou conducteurs

Les liants conducteurs sont des solutions électrolytiques, souvent employées dans le cas des pâtes avec un solide électroactif incorporé. Ils peuvent avoir la faculté ou pas de former des complexes avec les ions des éléments incorporés dans la pâte. Le présent travail constitue une illustration des résultats obtenus avec ces types de liant. L'étude détaillée des liants que nous avons utilisés fera l'objet d'un paragraphe spécifique. Ces liquides ont la capacité d'inter-agir (attaquer) et parfois de former des complexes stables avec les ions des métaux incorporés. C'est la raison pour laquelle nous avons travaillé avec des concentrations relativement élevées pouvant aller jusqu'à 2 M. Ces liants sont obtenus par dilution de solutions commerciales d'acides et de bases. Ils sont très adaptés à l'analyse des solides inorganiques (minerais).

On utilise essentiellement les acides inorganiques comme l'acide chlorhydrique [26,27], l'acide sulfurique [27,28] et l'acide nitrique [16], mais aussi les solutions basiques telles que l'hydroxyde de sodium [29] ou l'hydroxyde de potassium [30].

Aujourd'hui, une nouvelle gamme particulière de liants conducteurs, qui apporte de nouvelles propriétés est largement investiguée, ce sont les liquides ioniques.

1.3.4. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques (LI) sont des sels organiques liquides à la température ambiante, avec une basse température de fusion (< 100°C). Ils sont formés d'un large cation organique asymétrique associé à un anion organique ou inorganique. Connus en chimie comme des solvants prometteurs pour remplacer ceux organiques et pollués, les LI sont aussi utilisés en électrochimie dans la conception des batteries. Toutefois, leur première utilisation en électroanalyse, soit comme électrolyte soit comme composante d'une électrode à pâte de

carbone remonte à 2005 avec les travaux de Lui *et al* [31,32] qui montrent que la présence du cation et de l'anion du LI, augmente considérablement la surface spécifique de l'EPC et qu'il se forme également une troisième couche entre la double couche électrochimique électrode/électrolyte. Bien que leur usage comme liant soit récent, les liquides ioniques suscitent beaucoup d'intérêt grâce à leurs propriétés prometteuses dont une haute stabilité chimique et thermique, une faible pression de vapeur, une bonne conductivité électrique et une large fenêtre d'électroactivité. La caractérisation électrochimique des propriétés intrinsèques des LI indique que ces derniers ont une large zone d'électroactivité pouvant atteindre 4,5 V, ce qui représente plus de deux fois celle de la plupart des électrolytes aqueux qui tourne en moyenne autour de 1,2 V [33], voir 2 V dans certains cas [4,26]. Les composés les plus utilisés sont ceux à base du cation imidazolium tels que 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate [BMIM][PF₆], 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate [BMIM][BF₄], 1-octyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate [OMIM][PF₆] [31,32,34], et ceux formés par le cation organique pyridinium dont n-octylpyridinium hexafluorophosphate [OPy][PF₆] [34–37].

Le choix des LI a été motivé par le désir de trouver des liants conducteurs qui puissent conserver le critère de viscosité et qui permettent d'analyser sur une très large fenêtre électrochimique. Car, il faut le préciser, la viscosité est l'une des caractéristiques de ces liquides dites « solvants verts ».

1.4. Pâtes de carbone

Les pâtes de carbone (PC) peuvent être réparties en deux, voire trois catégories selon leur mode de préparation. On rencontre les pâtes classiques, les pâtes modifiées et celles dites électroactives.

1.4.1. Pâtes de Carbone Classiques

Les pâtes de carbone classiques sont aussi appelées pâtes nues ou vierges (*bare carbon paste*, en anglais). Elles constituent un mélange binaire de poudre de graphite et d'un liant. Les deux composants sont mélangés suivant des proportions appropriées, dans un récipient convenable (mortier d'agate) et malaxés à l'aide d'un pilon jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. L'homogénéisation peut durer quelques minutes et pourrait dépendre des proportions et de la nature des composants mélangés. Le premier ratio utilisé par Adams, le fondateur, était de 1 g de poudre de graphite pour 7 mL de liant [1]. Depuis, différents ratios sont mis en œuvre dans

de nombreuses publications. Kalcher *et al.* [2] ont répertorié deux catégories ; les « pâtes secs », réalisées avec 0,3 à 0,5 mL de liant pour 1 g de carbone et les « pâtes humides », obtenues avec 0,5 à 0,9 mL de liant pour 1 g de graphite. Ces ratios n'ont pas beaucoup changé de nos jours, malgré la diversité des usages. Le *tableau 1.1*, donne quelques exemples qui illustrent la composition des pâtes nues.

Tableau 1. 1 - Nature et ratio des composants de la pâte.

<i>Carbone</i>	<i>Liant</i>	<i>Ratio Carbone/Liant</i>	<i>Références</i>
Graphite	Huile de paraffine	5 g / 1,8 mL	[19,38]
Graphite pur	Huile de paraffine	1 g / 0,5 mL	[32]
Noir de Carbone	Huile de Silicone Nujol	72/28, w/w 73/27, w/w	[39]
Graphite "CR 5"	Huile de Paraffine ou Huile de Silicone	80/20, w/w	[40]
Graphite	[BMIM][PF ₆]	70/30, w/w	[41]
Graphite pur	[BMIM][PF ₆]	1 g / 0,5 mL	[32]
SW-CNT ou MW-CNT	Huile de Paraffine ou Huile de Silicone	50/50, w/w	[40]
Graphite "CR 5"	n-tétradécane tricrésyl phosphate	0,25 g / 0,1 mL	[42]
Graphite	Paraffine solide	65/35, w/w	[22,43]

Jusqu'à une période récente, ces pâtes classiques sont estimées à 75% des pâtes de carbone utilisées [44], même si ces dernières années l'emploi des pâtes modifiées a connu de fortes proportions.

1.4.1.1. Propriétés des pâtes classiques

La surface des pâtes de carbone à liant non conducteur constitue un ensemble hétérogène de zones à la fois conductrices (graine de carbone) et isolantes (liant). Cette caractéristique unique leur confère des propriétés intéressantes qui dépendent de la nature des composants de la pâte ainsi que de leur ratio. Ces propriétés d'ordre physico-chimique et électrochimique sont à la base du succès des EPC. Ces pâtes sont normalement destinées à des analyses qualitatives.

Les PC ont une haute conductivité qui se traduit par une faible résistance ohmique et ce, malgré la présence du liant à caractère isolant. Des résistances de 20 – 50 Ω pour les pâtes à base de paraffine et de 10 Ω pour celles à base de silicone ont été rapportées.

Pour expliquer ce phénomène de conductivité surprenant, les hypothèses avancées sont entre autres :

- ✓ la théorie de la percolation relative au mouvement des fluides à travers un matériau poreux ;
- ✓ l'effet tunnel pour des semi-conducteurs.

Toutefois, l'usage d'une poudre de graphite ou d'un liant non approprié entraîne une augmentation de la résistance ohmique. De la même manière, plus le ratio du liant est élevé et/ou que ce dernier soit trop lipophile, plus la surtension augmente. Ce qui engendre un transfert de charges lent (système irréversible) [4].

Les PC à liant conducteur (liant électrolytique ou liquide ionique) ont une résistance ohmique plus faible grâce à la conductivité du liant.

Outre la faible résistance ohmique, les PC facilitent l'extraction des espèces lipophiles grâce au liant organique qui leur confère une surface hydrophobe. Elles favorisent aussi un phénomène d'adsorption supérieur à celui observé avec les électrodes solides et permettent une discrimination entre l'extraction et l'adsorption. Certains liants offrent la possibilité de formation de complexes avec l'analyte, à la surface des électrodes à pâte de carbone. Contrairement aux autres senseurs, les EPC permettent un renouvellement de surface aisé [2].

Sur le plan électrochimique, les EPC ont un courant résiduel faible comparées aux électrodes solides de carbone et celles à base des métaux nobles (Au, Pt,...). Le courant de fond peut être défini comme le signal du courant résiduel moyen enregistré dans la plage de potentiel considérée, lors de l'analyse dans l'électrolyte en l'absence d'analyte. Pour les EPC, le courant de fond (résiduel) est en général au-dessus de 1 μA , qui est recommandée comme la valeur utilisable pour définir les limites anodique et cathodique ainsi que la zone de potentiel. La valeur du courant résiduel est difficile à fixer avec exactitude, car elle dépend non seulement de la composition de la pâte de graphite, mais aussi de la technique analytique mise en œuvre. La principale méthode pour rabaisser le courant de fond est de se débarrasser ou réduire l'oxygène adsorbé dans la masse de la pâte [4,45]. Les pâtes réalisées avec poudres de carbone de très fines particules ($\leq 1 \mu\text{m}$) produisent des courants résiduels très bas [46].

Les EPC sont par ailleurs polarisées sur une large fenêtre de potentiel. Ce paramètre est fortement lié à la nature de l'électrolyte support. Ainsi, une zone de -1,0 V – +1,5 V vs Ag/AgCl est obtenue en milieu acide, alors qu'en milieu neutre elle s'étend entre -1,3 V et +1,4 V. Cet intervalle se réduit à -1,2 V – +1,2 V si l'électrolyte est alcalin [45]. Certains électrolytes (phosphates de tricrésyle) permettent un balayage de potentiel jusqu'à des valeurs anodiques plus élevées (+1,85 V vs ECS) et des valeurs cathodiques plus basses (-2 V vs Ag/AgCl) [4]. Les liquides ioniques ont des propriétés permettant d'étendre la fenêtre d'électroactivité des EPC. Celle-ci peut atteindre 4,5 V, comme indiqué plus haut dans le paragraphe se rapportant aux LI.

De ce qui précède, on voit bien que l'un des avantages des EPC, qui se trouve être l'étendue du domaine d'électroactivité n'est pas limité par des valeurs de potentiels fixes comme c'est le cas avec le mercure, mais peut s'étendre en fonction des propriétés des composants de l'EPC, dont le liant.

Cet avantage comparatif est valable pour toutes les électrodes solides, y compris celles à base de métaux nobles, dont la limite anodique de la fenêtre électrochimique dépend du potentiel d'oxydation du métal constitutif de l'électrode.

Malgré ces nombreux avantages, il faudra quand même relever que les EPC peuvent être instables en milieu organique, quelquefois, la pâte peut se désintégrer notamment quand la réaction électrochimique produit un dégagement du gaz. Selon leur conception, les EPC ont une durée qui peut varier d'une manipulation à des semaines voire quelques mois. La durée de vie peut dépendre entre autres des conditions de stockage de la pâte et de la volatilité du liant. La présence d'oxygène adsorbé dans la masse de la pâte peut créer des interférences par l'apparition de pics de O₂ lors des mesures voltampérométriques dans les zones de potentiel négatives, proches des potentiels de réduction de l'oxygène (entre -0,8 et -0,3 V/ECS). Cette présence peut s'expliquer de deux manières, soit l'oxygène est initialement adsorbé dans les pores des particules de graphite, soit il y est piégé lors de l'homogénéisation manuelle du mélange de la pâte.

Processus et Interactions à la Surface de la pâte de carbone classique

Les réactions à la surface de la pâte de carbone classique se réalisent soit suite à une adsorption de l'analyte, soit par extraction, ou encore suite à une formation de complexe[45].

1.4.2. Pâtes de Carbone Modifiées

Une pâte modifiée comporte, en plus des constituants du mélange binaire classique (graphite et liant), un troisième composant. Cette substance dont la présence modifie globalement les propriétés de la pâte est appelée modificateur.

L'objectif visé dans cette opération qui consiste à modifier la pâte est l'amélioration des performances analytiques de l'électrode, soit par une augmentation de la sensibilité et de la sélectivité, soit par une protection de la surface de l'électrode contre d'éventuelles réactions indésirables. Selon Kalcher [46], l'action d'un agent de modification produit l'un des effets suivants, dressés en quatre catégories :

- *préconcentration préférentielle des espèces de l'analyte objets de l'étude.*

Cette accumulation des espèces électroactives se fait à l'aide de modificateurs dont les principaux sont : les échangeurs d'ions, les adsorbants et les ligands.

- *effet catalytique sur la réponse électrochimique.*

L'agent de modification qui a des propriétés catalytiques (médiateur redox immobilisé à la surface de l'électrode) facilite le transfert de charges avec l'analyte.

- *Immobilisation des molécules mises en jeu dans les réactions électrochimiques.*

Cette fonction consiste en l'immobilisation du modificateur qui servira de site à la réaction. C'est le cas des électrodes modifiées avec des enzymes qui agissent sur l'analyte pour donner des espèces facilement mesurables.

- *Altération des caractéristiques de la surface de l'électrode.*

Dans ce cas, le modificateur, sans avoir a priori des interactions directes avec les espèces étudiées, altère les propriétés physicochimiques de la surface de l'électrode, de manière à pouvoir déplacer dans le but de séparer des signaux voltammétriques qui se chevauchent.

Excepté le cas des applications catalytiques, le composé servant de modificateur, doit être choisi de manière à ne pas subir une transformation électrochimique dans la zone de potentiel explorée [46].

En général un seul modificateur est ajouté, mais il est mentionné dans la littérature quelques cas où plusieurs substances sont utilisées concomitamment pour modifier la pâte. Le processus de modification peut se faire de diverses manières. Soit le modificateur est dissout dans le liant, soit il est directement mêlé à la pâte (ou même, à la poudre de graphite avant

l'ajout du liant) et malaxé manuellement [46–49]. Dans ce dernier cas, l'homogénéisation requiert une attention particulière dans la mesure où la substance modificatrice est souvent sous forme d'un solide pulvérulent et qu'homogénéiser des solides (poudres) n'est pas facile. Une autre façon apparentée à celle-ci, consiste à imbiber la poudre de carbone avec une solution contenant le modificateur, puis à laisser évaporer le solvant avant d'y rajouter le liant pour former la pâte. Outre les faisabilités précitées, il y a la modification in situ qui est pratiquée ainsi que l'activation électrolytique de la surface de l'EPC. La modification in situ repose non pas sur l'ajout direct de la substance modificatrice, mais sur un procédé qui permet d'adsorber à la surface de l'électrode, le produit de la réaction avec le modificateur qui est dissout dans la solution électrolytique [46,50]. De son côté, l'activation électrolytique consiste à soumettre l'électrode à un potentiel élevé (oxydation/réduction), de manière à générer à sa surface, des groupements hydrophiles qui repoussent les molécules hydrophobes et brisent la couche de liant organique au-dessus de la surface de la pâte. La *figure 1.2* [4] illustre le phénomène d'activation électrolytique de la surface de l'électrode.

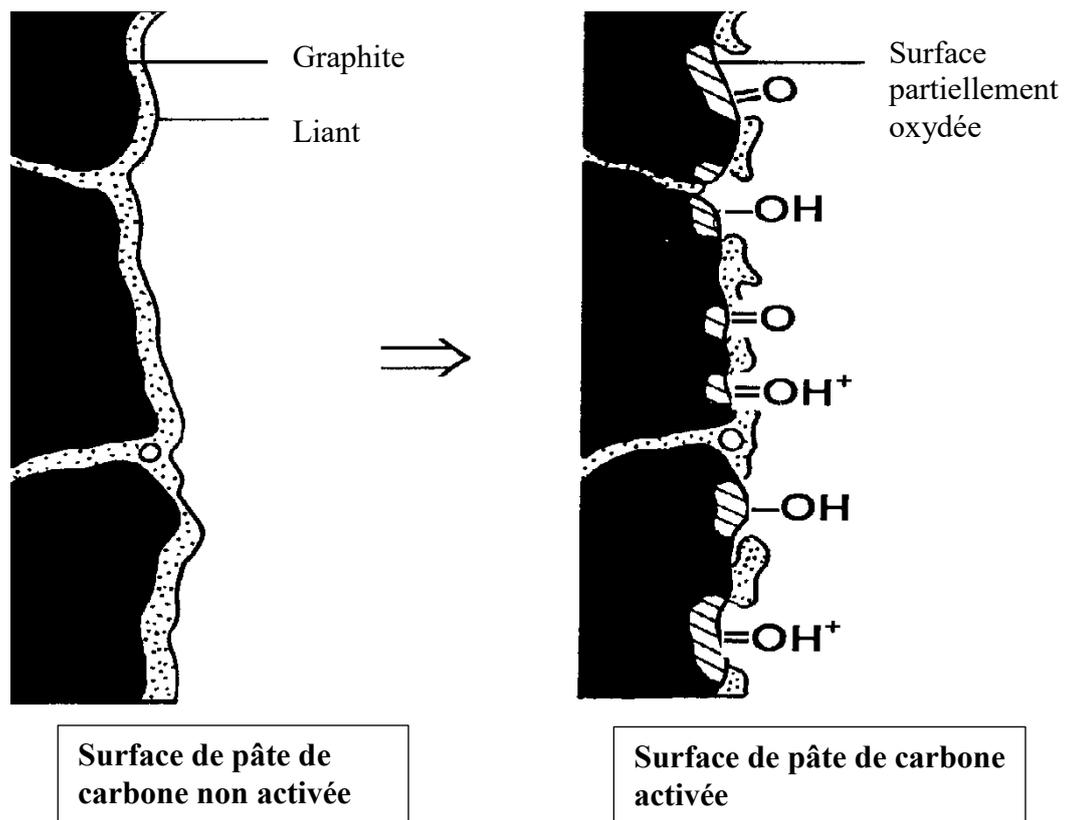


Figure 1. 2 - activation électrolytique de la surface de l'EPC

Comme pour les autres composants (liant et graphite), le composé servant de modificateur doit avoir une proportion bien déterminée dans la pâte modifiée. Dans des articles (reviews)

[4,46] bien documentés à ce propos, les auteurs ont recensé des travaux ayant utilisé des proportions situées dans les intervalles suivants 1 – 5 % et 10 – 50 %. Toutefois ces ratios dépendraient du caractère du modificateur et de sa capacité à former assez de sites actifs dans la pâte, ainsi que de la nature des autres composés mis en jeu. La gamme des agents de modification est diverse et ne cesse de croître. Les différentes variétés utilisées sont :

Produits et réactifs chimiques: ces composés (organiques ou inorganiques) peuvent agir comme ligands par la formation de complexes, ou former avec les métaux des produits insolubles, ou encore promouvoir des effets catalytiques. On peut citer entre autres, la dithiodianiline [51], les dérivés de la phénylènediamine [52], des pigments comme le bleu de Prusse (*Prussian blue*) [53], les nanotubes de carbone [54,55], l'orthophénantroline [56], la bipyridine [57], etc.

Les échangeurs d'ions et les adsorbants : ils permettent de préconcentrer (accumuler) l'analyte par la formation de paires d'ions. Les argiles minéralogiques dont les zéolites font partie de cette classe de modificateurs [58], l'acide humique et certains de ses dérivés peuvent servir d'échangeurs d'ions [59–61] et les polymères (ou résines) échangeurs d'ions sont utilisés pour la modification des PC [62–64].

Agents biologiques et substances dérivées des organismes vivants : les EPCM obtenues avec ces substances sont dénommées biocapteurs ou bio-senseurs (*Carbon Paste Biosensors* : *CP-biosensors*, en anglais). Elles ont des effets catalytiques remarquables dus à une interaction biochimique spécifique entre l'analyte et le composé biologique actif servant de modificateur. Elles incluent certaines substances telles que les enzymes (Glucose oxydase) [65], les algues [66], les tissus ou extraits végétaux et/ou animaux [67–70] qui sont des sources naturelles d'enzymes et les bactéries [71]. Ces biocapteurs ont des applications dominées par la détection des glucoses, de l'éthanol, des composés phénoliques et d'autres molécules biologiques (par exemple la dopamine) ou organiques.

C'est Kuwana qui a introduit pour la première fois la notion d'électrode à pâte de carbone modifiée en 1964 [72]. Il avait ajouté au mélange binaire un troisième composant organique dissous dans le liant. Ce troisième élément était en fait, la substance à analyser. Par la suite, les pâtes « modifiées » dont l'agent modificateur constitue l'analyte, sont dénommées pâte de carbone électroactive.

1.4.3. Pâte de Carbone Electroactive (PCE)

Appelée également pâte de carbone à composé électroactif incorporé, cette catégorie de pâte est un mélange formé de poudre de graphite, d'un liant et d'une substance électroactive [73]. Considérées comme un cas particulier de pâtes de carbone modifiées (PCM) du fait de la présence du composant électroactif, les pâtes de carbone électroactives (PCE) se démarquent de ces dernières par le fait que la substance électroactive constitue l'analyte. Elle ne joue donc pas les mêmes rôles que les modificateurs classiques.

Les électrodes à pâte de carbone électroactive sont très adaptées à l'électroanalyse des composés insolubles ou très peu solubles. Depuis l'initiative de Kuwana [72], beaucoup d'autres études ont suivi concernant toujours l'analyse de composés organiques incorporés dans la pâte. Lecuire [74] est l'un des pionniers de l'incorporation d'une matière inorganique dans la pâte. Dès lors, ces matrices se sont révélées très pratiques pour la caractérisation des solides inorganiques dont les minerais. Bauer et Gaillochot [73] ont déterminé les paramètres qui influent sur la forme des courbes intensités-potentiel par l'étude du comportement de la pâte à composé électroactif, en incorporant divers oxydes (oxydes de tungstène, de vanadium, de titane, de fer, de manganèse et d'antimoine). La chalcopirite, principal minerai du cuivre, ainsi que la chalcocite ont été analysées avec succès dans plusieurs solutions [16,75–77]. L'équipe de D. Bauer a pu étudier avec succès, avec la thèse de M. Diaw et par cette méthode, le devenir de certains métaux précieux incorporés, à des fins catalytiques d'oxydation poussée des NO_x, dans les catalyseurs de post combustion automobile [78]. Le comportement électrochimique de la magnétite a été examiné en relation avec sa structure cristallographique [79]. L'utilisation de l'électrode à pâte de carbone électroactive (EPCE) a permis d'élucider beaucoup de phénomènes et de paramètres électrochimiques ou physico-chimiques par l'étude de nombreux substrats solides tels que les oxydes et autres dérivés du fer [80–84], les oxydes de plomb [29,85], les oxydes de manganèse [84,86], le ferrocène et l'oxyde de vanadium [87].

Comme on le remarque avec les travaux y afférents, les PCE peuvent être réparties en deux catégories selon que le liant soit conducteur ou non. Dans le cas des liants organiques, donc non conducteurs [16,17,75], seules les particules de l'analyte situées sur la couche externe de la pâte réagissent. Le processus de transfert d'électrons se produit par conséquent uniquement à l'interface pâte de carbone/électrolyte et le courant mesuré est faible [88]. A l'opposé, avec les PCE à liant électrolytique [79,81,89], toute la matière électroactive incorporée est impliquée dans la réaction. Les transformations électrochimiques se produisent même dans la

masse de la pâte (à l'intérieur) et les signaux électriques enregistrés sont beaucoup plus importants [73,87]. Ainsi, avec les électrodes à pâte de carbone électroactive à liant électrolytique, il est possible de réaliser des analyses quantitatives des substrats solides surtout lorsque la transformation au sein de la pâte est totale. En effet, l'intensité de courant mesurée (dont dépend l'aire du pic de la réaction) est corrélée à la quantité de matière ayant subi la transformation électrochimique.

Il faut noter que l'utilisation des LI comme liants dans les PCE n'est pas encore très répandue. C'est dû au fait que, d'une part, leur usage en électroanalyse est relativement récent comme énoncé dans un paragraphe antérieur, et que, d'autre part, ces composés sont encore trop chers sur le marché. Ces liants bien que conducteurs, n'interagissent pas avec l'analyte de manière semblable à ceux électrolytiques (acides, bases). De ce fait, ils seront pratiques pour des études où il n'est pas souhaitable une réaction chimique sur le substrat solide servant d'analyte et peuvent dans ce genre de situation servir de substituants aux liants électrolytiques.

L'efficacité du transfert de charge dans une EPCE dépend de sa composition, mais surtout de la quantité et de la nature de l'analyte incorporé. Outre le phénomène de passivation, une valeur élevée de la taille des particules et du ratio de l'analyte affectent le rendement de la réaction par une diminution de l'efficacité du transfert de charges [90]. Ainsi, le choix du bon ratio est important pour avoir une bonne performance analytique. Le tableau suivant illustre différentes proportions employées dans la préparation des PCE ainsi que la manière dont les auteurs ont présenté ces ratios.

Tableau 1. 2 - Nature et ratios des constituants d'une pâte électroactive.

Types de Carbone	Analyte	Liants	Références
Ref. 990, Carb. Lorr. 95 mg	Oxydes de Fe(II) 5mg	HCl (1 M) 50 µL	[80]
UPC 100 mg	CuO, Cu ₂ O, Fe ₂ O ₃ , FeCl ₂ 0,5 – 2 mg	HCl, 1M 50 mg	[82]
UPC 100 mg	MnCl ₂ , MnO ₂ , Fe ₃ O ₄ , 0,5 – 2 mg	HCl, 0,01 M ou 1 M 50 µL	[79,84]
JM, UPG 40 – 50 mg	Au ₂ O ₃ , Minerai d'or 0,1 – 3 mg	HCl, 2 M ou H ₂ SO ₄ , 2 M 30 – 50 µL	[91]
JM, grade II 50 mg	Ilménite (FeTiO ₃) 0,5 – 5 mg	H ₂ SO ₄ 40 µL	[28]
PGP 0,995 g	Ferrocène : Fe(C ₅ H ₅) ₂ 0,005 g	H ₂ SO ₄ , 2 M 0,35 – 0,65 mL	[17]
UPC 80 mg	Fe ₃ O ₄ ou Bi ₂ O ₃ 0,2 – 3 mg	HCl, 5M ou KOH, 10M 50 µL	[81]
UPC 80 mg	Cu ₂ O, CuO : 0,2 – 2 mg YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} : 4 mg	KOH, 10 M 60 µL	[30]
UPC, grade II 80 mg	PbO ₂ , Pb ₃ O ₄ , PbO 1 – 5 mg	NaOH, 0,1 M 40 µL	[29]
Graphite – 0,8 g	CuFeS ₂ 0,2 g	Silicone oil 0,8 mL	[16]
BDH 5 g	Minerai de Mn, MnO ₂ , Fe ₂ O ₃ 10%	Paraffine 2 cm ³	[86]
SPG, grade 'C-2' 1 g	Fe ₃ O ₄ 0,05 – 0,2 g	phtalate de dibutyle 0,3 mL/1g('C-2'+ Fe ₃ O ₄)	[92]

1.4.3.1. Mécanisme dans la pâte (pour les EPCE)

Il est connu que la fraction de la pâte impliquée dans la réaction électrochimique est étroitement liée à la nature du liant qui est caractérisé, par ailleurs, par son degré d'hydrophobicité [90]. Ainsi, pendant très longtemps le processus réactionnel au sein de l'EPCE, c'est-à-dire la nature du transfert de charge entre l'électrode et le composé incorporé,

a fait l'objet de nombreuses interrogations. De ce fait, beaucoup de travaux ont été entrepris en vue d'élucider le mécanisme de transfert de charge au sein de l'EPCE à liant conducteur et qui est censé participer aux réactions qui se produisent dans la pâte. Il s'agit principalement d'apporter des éléments de réponse aux hypothèses suivantes :

- la première hypothèse stipule que l'échange des charges se produit directement entre le solide et l'électrode,
- alors que la deuxième hypothèse considère que seule la fraction soluble du solide participe à la réaction électrochimique. Cette dernière est modélisée par la théorie de la couche mince. Ce modèle stipule que le solide passe progressivement en solution via une solubilisation induite de façon électrochimique, puis les espèces en solution échangent des charges suivant une oxydation ou une réduction.

Bauer et Gaillochet [73] ont réalisé des études voltampérométriques avec une EPCE à liant électrolytique (H_2SO_4), en incorporant divers composés insolubles, organiques et inorganiques, dont le férrocène, les oxydes de tungstène, de vanadium, de titane, de fer, de manganèse et d'antimoine. Les courbes expérimentales intensité-potentiel obtenues ont fait l'objet d'une comparaison avec celles établies par le calcul de l'équation relative au modèle de la couche mince dans laquelle le composé électroactif préalablement sous forme solide se dissout progressivement. Il résulte de cette comparaison que l'échange électronique a lieu directement entre le solide et les grains de carbone au moment de la caractérisation de ces substances insolubles.

Par ailleurs, Lamache et Bauer [87] et Mouhandess *et al.* [93] ont obtenu des résultats qui sont en accord avec le même modèle. Ils tirent la conclusion selon laquelle le solide incorporé dans la pâte subit d'abord une dissolution chimique (ou une solubilisation électrochimique) avant que le transfert de charges n'intervienne entre la fraction passée en solution et les grains de carbone. Ce qui est une confirmation de l'hypothèse proposée au paravant par Laviron [94].

Toutefois des travaux ont montré le scénario où d'une part le solide échange directement des charges électroniques, et d'autre part subit la solubilisation électrochimique ou chimique suivie de la réduction et/ou de l'oxydation des espèces dissoutes [29]. Encinas Bachiller *et al.* [81] ont étudié l'oxyde magnétique (Fe_3O_4) en milieu HCl 5 M comme électrolyte et liant. Ce solide a par ailleurs été dissout dans un tube contenant la même solution acide et le filtrat fut utilisé à la fois comme liant et analyte incorporé. La comparaison des résultats obtenus a permis d'interpréter les dissemblances comme des signaux liés au transfert de charges direct

entre le solide et le carbone. Le phénomène de dissolution chimique observé dans la pâte électroactive s'explique dans certain cas par la présence de particule très fine de l'analyte qui solubilisent facilement en milieu acide [80]. L'interaction électrochimique directe d'un solide dépendrait de la conductivité de ce dernier. Elle n'intervienne que lorsque cette conductivité est supérieure à $10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$ [95,96]. Si cette condition n'est pas satisfaite, le transfert de charges n'aura lieu qu'à la suite d'une solubilisation progressive (modèle de la couche mince).

Ces hypothèses permettent donc de comprendre les interactions entre l'analyte et le carbone au sein de l'EPCE qui peut être le siège de l'une des différentes réactions décrites ci-dessous et regroupées en quatre catégories [97]:

- ✓ Oxydation ou réduction d'une substance solide suivie de la formation de produits solubles qui diffusent dans la solution ou s'engagent dans des réactions chimiques subséquentes pour donner des produits également solubles ;
- ✓ Oxydation ou réduction de substances solides suivie de la formation de nouveaux substrats solides ;
- ✓ Réduction de l'oxygène adsorbé soit dans la solution ou adsorbé dans la pâte ;
- ✓ Transformation électrochimique des produits de décharge de l'électrolyte qui sont adsorbés à la surface de l'analyte.

1.5. Dispositifs d'électrode

Pour former la dite électrode, la pâte de carbone préparée comme précédemment décrite, est insérée dans un dispositif appelé corps de l'électrode (*holder* ou *electrode body*, en anglais). Plusieurs designs ont été mis en œuvre par différents auteurs, en relation avec la spécificité de leurs études. En général il s'agit de tiges creuses en téflon, de tubes en verre et de seringues en polyéthylène [47].

Les figures ci-dessous, illustrent quelques-uns de ces dispositifs d'électrodes.

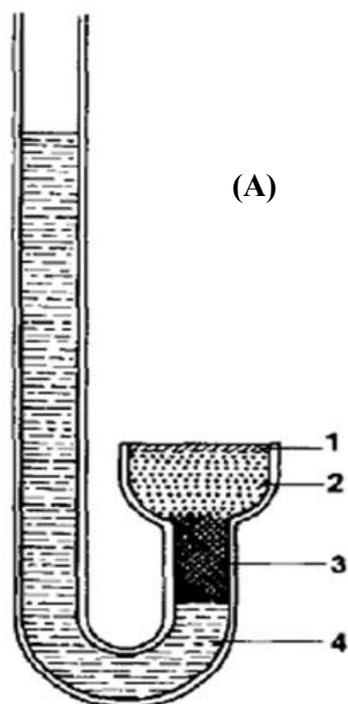


Figure 1. 3 - Corps d'électrode en forme de J. 1 : Silice, 2 : Pâte de carbone, 3 : Carbone vitreux, 4 : Mercure [98]

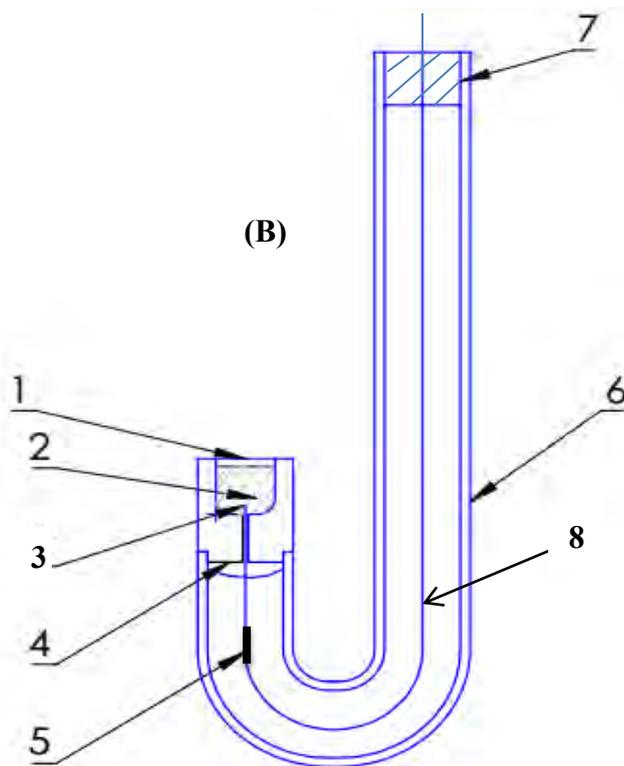


Figure 1. 4 - Corps d'électrode en forme de J. 1 : Couche électroactive, 2 : Pâte de carbone, 3 : Tige de platine, 4 : tube en téflon, 5 : Jonction Pt/Cu, 6 : Tube en verre, 7 : Bouchon en caoutchouc, 8 : Tige en cuivre [75]

L'électrode à pâte de carbone, comme celle que nous avons utilisée pour ce travail et dans la plupart des laboratoires, est de construction artisanale. Elle est formée d'un tube en verre

ayant la forme de la lettre J. Elle comporte à la partie inférieure du J, une cavité de faible profondeur, destinée à recevoir la pâte. Cette cavité est séparée de l'orifice de la partie supérieure par une courte tige de carbone vitreux qui est en contact avec la pâte et assure le transfert de charge. La continuité de ce contact électrique est réalisée grâce au mercure introduit dans le tube via l'orifice de la partie supérieure. Un dernier élément (non représenté sur la *figure 1.3*) est un fil métallique (souvent en cuivre) dont l'une des extrémités est enfoncée dans le mercure et l'autre est liée au circuit électrique extérieur (potentiostat/galvanostat). Pour empêcher que la pâte ne se disperse dans l'électrolyte support, elle est recouverte d'une fine couche de gel de silice [98]. Certains auteurs utilisent à cet effet un verre fritté pour couvrir la pâte [96]. La *figure 1.4* illustre une autre variante du même dispositif. Dans cette variante schématisée par ailleurs par Elsherief [75], le contact avec la pâte est assuré, non pas par la tige de carbone vitreux, mais par une tige de platine qui réalise une jonction à sa deuxième extrémité avec un fil métallique (plomb) assurant le contact électrique avec le circuit électrique extérieur. Cela donne la possibilité d'éviter le mercure qui est de plus en plus prohibé à cause de sa toxicité qui représente une menace pour l'environnement et la santé humaine. Il est bon de noter également que pour ce corps d'électrode, la cavité devant recevoir la pâte est réalisée sur un petit morceau de téflon, le quel est en jonction avec le tube en verre.

La couche électroactive mentionnée à la *figure 1.4* est due au fait que l'auteur a inséré dans la cavité une pâte nue (classique) puis l'a recouverte d'une couche de pâte électroactive. Cette pratique est souvent employée dans le cas des pâtes électroactives avec un liant organique, lequel ne permet pas aux particules de l'analyte présentes dans la masse de la pâte de subir des réactions électrochimiques. Seules celles situées à l'interface électrolyte/couche électroactive produisent un signal électrique mesurable. Cette méthode a l'avantage d'économiser la quantité d'échantillon électroactive incorporée.

Ce type de dispositif représenté à la *figure 1.3* et *1.4* propose une surface d'électrode (cavité) dirigée vers le haut. Cette orientation s'avère pratique surtout dans le cas des pâtes de graphite électroactives à liant électrolytique, donc de consistance faible.

C'est cette catégorie d'électrode qui est utilisée pour les travaux de recherche relatifs à la présente thèse de doctorat.

La *figure 1.5* ci-dessous, décrit une autre catégorie de corps d'électrode, apparentée à celle décrite initialement par Adams, l'inventeur de l'EPC. Elle consiste en un tube droit en

verre, avec un embout en téflon sur lequel est réalisée la cavité permettant d'incorporer la pâte. Un fil de platine obstrue l'intérieur de la cavité et est lié par sa deuxième extrémité à un autre fil métallique (cuivre, plomb, inox) traversant l'intérieur du tube et permettant d'assurer le contact électrique avec l'extérieur. Ce type d'électrode est le plus utilisé [4], mais son domaine d'électroactivité est limité par le potentiel d'oxydation du platine.

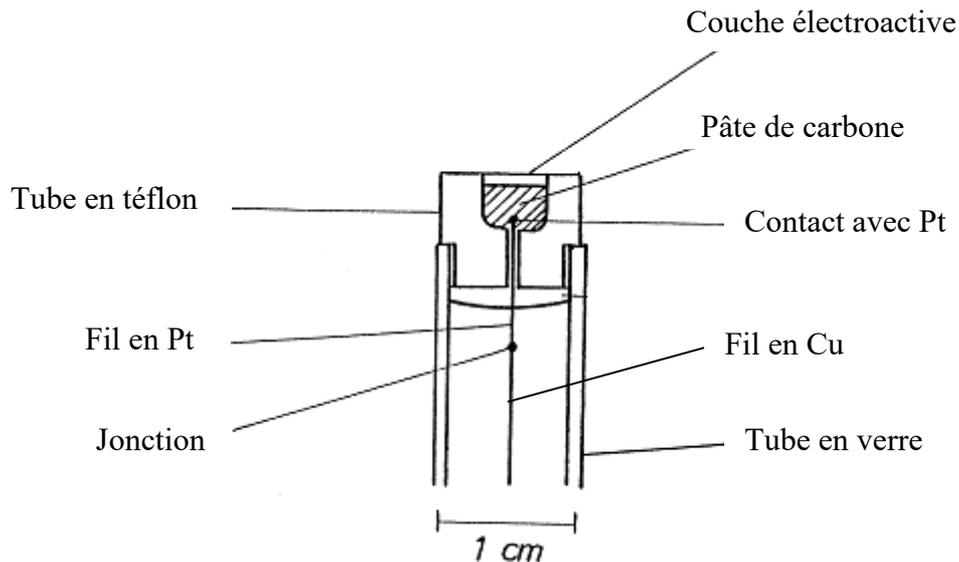


Figure 1. 5 - Corps d'électrode en forme de tube droit [4].

Sur la *figure 1.6* est représenté un autre genre d'électrode[16]. Elle est sous forme d'un tube de guidage d'un piston. Le tube (en plastique) est rempli de la pâte de carbone, une tige métallique pouvant coulisser à l'intérieur à la manière d'un piston, assure d'une part le contact électrique entre la pâte et le circuit extérieur, et d'autre part, permet de propulser la pâte vers la sortie de l'orifice inférieur où se réalise l'interface électrochimique formée du contact, électrolyte/surface de graphite. Son usage avec une pâte de carbone électroactive n'est pertinent que lorsque le liant est organique [16]. Elle offre l'avantage de pouvoir renouveler aisément la surface de l'électrode en propulsant la pâte à l'aide du piston.

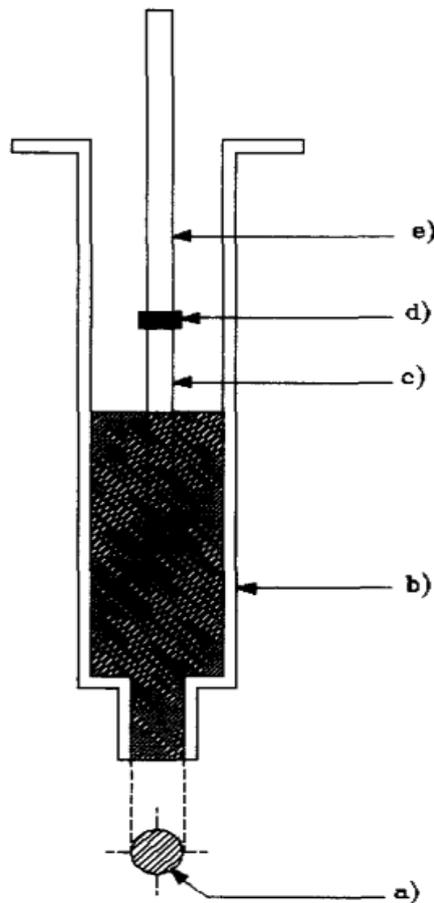


Figure 1. 6 - Corps d'électrode en forme de piston. a :couche électroactive, b : tube en plastique, c : fil en platine, d : jonction en argent, e : fil en cuivre [16]

Schématisé par Almeida et Giannetti [21], la *figure 1.7* représente un cas spécial d'électrode à pâte de carbone. Ce capteur réalisé à base de liant solide s'apparente aux électrodes composites (solides). Elle est obtenue en malaxant de la poudre de graphite avec un liant solide (paraffine wax, phénanthrène), le mélange est ensuite porté à une température proche de celle de fusion du liant, jusqu'à l'obtention d'une pâte onctueuse. Un fil métallique rigide (en laiton ou en bronze) de faible diamètre (~ 3 mm) est immergé dans la pâte obtenue. L'extrémité du fil recouverte de la pâte chaude est pressée sur les grains de l'analyte déposés au fond d'un moule en téflon dont la cavité cylindrique a un diamètre légèrement supérieur à celui de fil métallique (~ 4,5 mm). Après refroidissement et durcissement, le fil retiré du moule présente une extrémité enrobée d'un cylindre de pâte avec une section recouverte des particules solides de l'analyte qui y ont bien adhéré. Enfin, les parties latérales de l'électrode sont garnies d'un ruban en téflon afin d'éviter leur contact avec la solution d'électrolyte support. Ce type de capteur est particulièrement employée pour l'analyse des solides tels que les minerais [99].

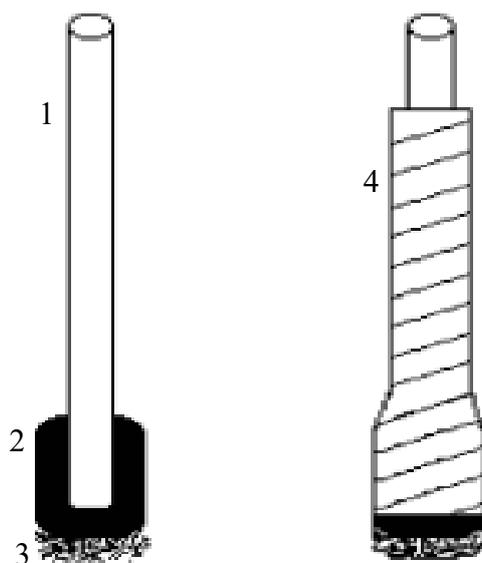


Figure 1. 7 - Electrode à avec une pâte de carbone solide. 1 : Tige en bronze, 2 : Pâte de carbone, 3 : grains de l'analyte, 4 : Ruban en téflon [21]

Il a l'avantage d'éviter les effets indésirables causés par les liants organiques les plus utilisés tels que les huiles de paraffine ou de silicone. Dans un cas spécifique où le phénomène d'oxydation chimique préliminaire qui survient parfois lors de l'usage des liants électrolytiques, n'est pas souhaité, ce dispositif pourrait être une alternative.

1.6 Domaine d'application de l'EPC

Les applications des EPC sont diverses. Sur le plan électro-analytique, ces électrodes sont employées aussi bien dans le domaine inorganique que dans le domaine organique. Elles sont ainsi utilisées pour la détermination des composés inorganiques (ions, complexes et molécules), des produits organiques et polluants environnementaux, mais aussi pour l'étude des composés d'intérêt pharmaceutique et des substances d'importance biologiques [4]. Et toutes ces applications des EPC se font essentiellement à l'aide des techniques électrochimiques d'analyse dont les principales sont :

- ✓ Voltammétrie ;
- ✓ ampérométrie et coulométrie ;
- ✓ potentiométrie et conductimétrie ;
- ✓ redissolution électrochimique.

Les méthodes voltammétriques et ampérométriques sont les techniques instrumentales les plus employées pour l'électrochimie en phase solide (*solid state electrochemistry*, en anglais) avec une électrode à pâte de carbone électroactive [90].

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons pu dresser les différents aspects de l'électrode à pâte de carbone, à savoir les types d'électrodes à pâte de carbone, leurs principes de fonctionnement et les modes de préparation.

Cette étude bibliographique montre que la technique de l'électrode à pâte de carbone à composé électroactif incorporé et à liant conducteur est une technique maîtrisée et éprouvée pour analyser directement du substrat solide. C'est pourquoi nous l'avons choisie, en raison de sa facilité de mise en œuvre et de sa capacité d'étudier des métaux nobles pour analyser des minerais aurifères.

Références Bibliographiques :

- [1] Adams, R.N. Carbon Paste Electrode. *Anal. Chem.*, **1958**, *30*, 1576.
- [2] Kalcher, K.; Kauffmann, J.-M.; Wang, J.; Švancara, I.; Vytřas, K.; Neuhold, C.; Yang, Z. Sensors Based on Carbon Paste in Electrochemical Analysis: A Review with Particular Emphasis on the Period 1990–1993. *Electroanalysis*, **1995**, *7*, 5–22.
- [3] Bernard, C. Propriétés Mécaniques Des Nanotubes de Carbone En Tant Que Nanosondes et Leur Fonctionnalisation Par Bio-Nanoparticules, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, **2007**.
- [4] Švancara, I.; Vytřas, K.; Kalcher, K.; Walcarius, A.; Wang, J. Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. *Electroanalysis*, **2009**, *21*, 7–28.
- [5] Chien, H.-C.; Chou, T.-C. Glassy Carbon Paste Electrodes for the Determination of Fructosyl Valine. *Electroanalysis*, **2010**, *22*, 688–693.
- [6] Wang, J.; Anik Kirgöz, Ü.; Mo, J.-W.; Lu, J.; Nasser Kawde, A.; Muck, A. Glassy Carbon Paste Electrodes. *Electrochem. Commun.*, **2001**, *3*, 203–208.
- [7] Deng, P.; Xu, Z.; Li, J.; Kuang, Y. Acetylene Black Paste Electrode Modified with a Molecularly Imprinted Chitosan Film for the Detection of Bisphenol A. *Microchim. Acta*, **2013**, *180*, 861–869.
- [8] Wei, X.; Zhao, Q.; Wu, W.; Zhou, T.; Jiang, S.; Tong, Y.; Lu, Q. Zwitterionic Surfactant Modified Acetylene Black Paste Electrode for Highly Facile and Sensitive Determination of Tetrabromobisphenol A. *Sensors*, **2016**, *16*, 1539.
- [9] Zhang, X.; Cui, Y.; Lv, Z.; Li, M.; Ma, S.; Cui, Z.; Kong, Q. Carbon Nanotubes, Conductive Carbon Black and Graphite Powder Based Paste Electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2011**, *6*, 6063–6073.
- [10] Miranda-Hernández, M.; Rincón, M.E.; González, I. Characterization of Carbon–fullerene–silicone Oil Composite Paste Electrodes. *Carbon*, **2005**, *43*, 1961–1967.
- [11] Lokesh, S.V.; Sherigara, B.S.; Jayadev, A.T.; Mahesh, H.M.; Mascarenhas, R.J. Electrochemical Reactivity of C (60) Modified Carbon Paste Electrode by Physical Vapor Deposition Method. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2008**, *3*, 578–587.
- [12] Zheng, D.; Liu, X.; Zhu, S.; Cao, H.; Chen, Y.; Hu, S. Sensing Nitric Oxide with a Carbon Nanofiber Paste Electrode Modified with a CTAB and Nafion Composite. *Microchim. Acta*, **2015**, *182*, 2403–2410.
- [13] Wang, J. Carbon-Nanotube Based Electrochemical Biosensors: A Review. *Electroanalysis*, **2005**, *17*, 7–14.
- [14] Antiochia, R.; Lavagnini, I.; Magno, F.; Valentini, F.; Palleschi, G. Single-Wall Carbon Nanotube Paste Electrodes: A Comparison with Carbon Paste, Platinum and Glassy Carbon Electrodes via Cyclic Voltammetric Data. *Electroanalysis*, **2004**, *16*, 1451–1458.
- [15] March, G.; Nguyen, T.; Piro, B. Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis. *Biosensors*, **2015**, *5*, 241–275.
- [16] Lazaro, I.; Martinez-Medina, N.; Rodriguez, I.; Arce, E.; Gonzalez, I. The Use of Carbon Paste Electrodes with Non-Conducting Binder for the Study of Minerals: Chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, **1995**, *38*, 277–287.
- [17] Martínez, R.; Ramírez, M.T.; González, I. Voltammetric Characterization of Carbon Paste Electrodes with a Nonconducting Binder. Part I: Evidence of the Influence of Electroactive Species Dissolution into the Paste on the Voltammetric Response. *Electroanalysis*, **1998**, *10*, 336–342.
- [18] Hernández-Santos, D.; González-García, M.B.; Costa-García, A. Electrochemical Determination of Gold Nanoparticles in Colloidal Solutions. *Electrochimica Acta*, **2000**, *46*, 607–615.
- [19] Zayed, S.I.; Arida, H.A. Preparation of Carbon Paste Electrodes and Its Using in Voltammetric Determination of Amiloride Hydrochloride Using in the Treatment of High Blood Pressure. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2013**, *8*, 1340–1348.

- [20] Rogers, K.R.; Becker, J.Y.; Cembrano, J.; Chough, S.H. Viscosity and Binder Composition Effects on Tyrosinase-Based Carbon Paste Electrode for Detection of Phenol and Catechol. *Talanta*, **2001**, *54*, 1059–1065.
- [21] Almeida, C.; Giannetti, B.F. A New and Practical Carbon Paste Electrode for Insoluble and Ground Samples. *Electrochem. Commun.*, **2002**, *4*, 985–988.
- [22] Mersal, G.A.M.; Ibrahim, M.M. Preparation of Modified Electrode in Situ Carbon Paste Electrode Supported by Ni(II) Complex for the Electrochemical Removal of Nitrate from Drinking Water. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2011**, *6*, 761–777.
- [23] Diewald, W.; Kalcher, K.; Neuhold, C.; Švancara, I.; Cai, X. Voltammetric Behaviour of Thallium (III) at a Solid Heterogeneous Carbon Electrode Using Ion-Pair Formation. *Analyst*, **1994**, *119*, 299–304.
- [24] Runsheng, Y.; Zuyu, L.; Zhizhong, W. Study of Purification of Phenanthrene from Phenanthrene Waste. *Indian J. Sci. Technol.*, **2010**, *3*, 1148–1150.
- [25] Mi, D.; Park, J.B.; Xu, F.; Kim, H.U.; Kim, J.-H.; Hwang, D.-H. Synthesis and Characterization of Phenanthrene-Substituted Fullerene Derivatives as Electron Acceptors for P3HT-Based Polymer Solar Cells," *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 35, No. 6, Pp. 1647-1653, 2014. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2014**, *35*, 1647.
- [26] Diédhiou, M.B.; Diaw, M.; Koïta, D.; Kane, C.; Mar Diop, C.G. Étude Comparative Du Comportement Électrochimique de L'or et Du Fer Par Voltammétrie Cyclique Sur Électrode de Pâte de Carbone En Vue de L'analyse D'un Minerai. *Afr. Sci.*, **2016**, *12*, 36–44.
- [27] Adekola, F.A.; Diaw, M.; Colin, C.; Bauer, D. Electrochemical Study of Some Palladium Compounds at a Carbon Paste Electrode—application to the Determination of Palladium in Oxidation Automotive Catalysts. *Electrochimica Acta*, **1992**, *37*, 2491–2495.
- [28] Andriamanana, A.; Lamache, M.; Bauer, D. Etude électrochimique de différentes ilménites. *Electrochimica Acta*, **1984**, *29*, 1051–1054.
- [29] Centeno, B.; Tascón, M.L.; Vázquez, M.D.; Sánchez Batanero, P. Electrochemical Study of PbO₂ at a Carbon Paste Electrode with Electrolytic Binder. *Electrochimica Acta*, **1991**, *36*, 277–282.
- [30] San José, M.T.; Espinosa, A.M.; Tascón, M.L.; Vázquez, M.D.; Sánchez Batanero, P. Electrochemical Behaviour of Copper Oxides at a Carbon Paste Electrode. Application to the Study of the Superconductor YBaCuO. *Electrochimica Acta*, **1991**, *36*, 1209–1218.
- [31] Liu, H.; He, P.; Li, Z.; Liu, Y.; Li, J.; Zheng, L.; Li, J. The Inherent Capacitive Behavior of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids at Carbon Paste Electrode. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**, *8*, J17.
- [32] Liu, H.; He, P.; Li, Z.; Sun, C.; Shi, L.; Liu, Y.; Zhu, G.; Li, J. An Ionic Liquid-Type Carbon Paste Electrode and Its Polyoxometalate-Modified Properties. *Electrochem. Commun.*, **2005**, *7*, 1357–1363.
- [33] Wei, D.; Ivaska, A. Applications of Ionic Liquids in Electrochemical Sensors. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, *607*, 126–135.
- [34] Maleki, N.; Safavi, A.; Tajabadi, F. High-Performance Carbon Composite Electrode Based on an Ionic Liquid as a Binder. *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 3820–3826.
- [35] Ping, J.; Ru, S.; Fan, K.; Wu, J.; Ying, Y. Copper Oxide Nanoparticles and Ionic Liquid Modified Carbon Electrode for the Non-Enzymatic Electrochemical Sensing of Hydrogen Peroxide. *Microchim. Acta*, **2010**, *171*, 117–123.
- [36] Chagnes, A.; Diaw, M.; Carre, B.; Willmann, P.; Lemordant, D. Imidazolium-Organic Solvent Mixtures as Electrolyte. *J. Power Sources*, **2005**, *145*, 82–88.
- [37] Diaw, M.; Chagnes, A.; Carré, B.; Willmann, P.; Lemordant, D. Mixed Ionic Liquid as Electrolyte for Lithium Batteries. *J. Power Sources*, **2005**, *146*, 682–684.
- [38] Abdel-Galeil, M.M.; Ghoneim, M.M.; El-Desoky, H.S.; Hattori, T.; Matsuda, A. Anodic Stripping Voltammetry Determination of Lead Ions Using Highly Sensitive Modified Electrodes Based on Multi-Walled Carbon Nanotube. *J. Chem. Biochem.*, **2014**, *2*, 25–43.

- [39] Martínez-Alvarez, O.; Miranda-Hernández, M. Characterization of Carbon Pastes as Matrices in Composite Electrodes for Use in Electrochemical Capacitors. *Carbon – Sci. Technol.*, **2008**, *1*, 30–38.
- [40] Mikysek, T.; Stočes, M.; Švancara, I.; Ludvík, J. The Ohmic Resistance Effect for Characterisation of Carbon Nanotube Paste Electrodes (CNTPEs). *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 3684.
- [41] Wang, Z.Q.; Liu, G.; Zhang, L.N.; Wang, H. A Bismuth Modified Hybrid Binder Carbon Paste Electrode for Electrochemical Stripping Detection of Trace Heavy Metals in Soil. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, *7*, 12326–12339.
- [42] Papp, Z.; Švancara, I.; Guzsvány, V.; Vytřas, K.; Gaál, F. Voltammetric Determination of Imidacloprid Insecticide in Selected Samples Using a Carbon Paste Electrode. *Microchim. Acta*, **2009**, *166*, 169–175.
- [43] Mersal, G.A.M.; Hessien, M.M.; Ibrahim, M.M. A New Pseudo-Carbon Paste Microsensor Modified by Nanocrystalline Barium Hexaferrite (BaFe₁₂O₁₉) for the Electrochemical Determination of Ascorbic Acid. *Internati Onal J. Chem. Eng.*, **2013**, *34*, 1103–1109.
- [44] Švancara, I.; Walcarius, A.; Kalcher, K.; Vytřas, K. Carbon Paste Electrodes in the New Millennium. *Cent. Eur. J. Chem.*, **2009**, *7*, 598–656.
- [45] Švancara, I.; Schachl, K. Testing of Unmodified Carbon Paste Electrodes. *Chem. Listy.*, **1999**, *93*, 490–499.
- [46] Kalcher, K. Chemically Modified Carbon Paste Electrodes in Voltammetric Analysis. *Electroanalysis*, **1990**, *2*, 419–433.
- [47] Vytřas, K.; Svancara, I.; Metelka, R. Carbon Paste Electrodes in Electroanalytical Chemistry. *J. Serbian Chem. Soc.*, **2009**, *74*, 1021–1033.
- [48] Esfandiari Baghbamidi, S.; Beitollahi, H.; Karimi-Maleh, H.; Soltani-Nejad, S.; Soltani-Nejad, V.; Roodsaz, S. Modified Carbon Nanotube Paste Electrode for Voltammetric Determination of Carbidopa, Folic Acid, and Tryptophan. *J. Anal. Methods Chem.*, **2012**, *2012*, e305872.
- [49] Gadhari, N.S.; Sanghavi, B.J.; Srivastava, A.K. Potentiometric Stripping Analysis of Antimony Based on Carbon Paste Electrode Modified with Hexathia Crown Ether and Rice Husk. *Anal. Chim. Acta*, **2011**, *703*, 31–40.
- [50] Shreenivas, M.T.; Kumara Swam, B.E.; Chandra, U.; Sherigara, B.S. Cyclic Voltammetric Investigation of Dopamine at Poly-(Gabapentin) Modified Carbon Paste Electrode. *Int. J. Electrochem.*, **2011**, *2011*, 5 p.
- [51] Gholivand, M.B.; Geravandi, B.; Parvin, M.H. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Iron(II) at a Carbon Paste Electrode Modified with Dithiodianiline (DTDA) and Gold Nanoparticles (GNP). *Electroanalysis*, **2011**, *23*, 1345–1351.
- [52] Ravichandran, K.; Baldwin, R.P. Phenylenediamine-Containing Chemically Modified Carbon Paste Electrodes as Catalytic Voltammetric Sensors. *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 1586–1591.
- [53] Najafi, M.; Sobhanmanesh, B. Prussian Blue-Carbon Paste Modified Electrode as Hydrazin a Sensor. *Iran. Sci. Assoc. Energ. Mater.*, **2012**, *7*, 3–11.
- [54] Stojanović, Z.S.; Mehmeti, E.; Kalcher, K.; Guzsvány, V.; Stanković, D.M. SWCNT-Modified Carbon Paste Electrode as an Electrochemical Sensor for Histamine Determination in Alcoholic Beverages. *Food Anal. Methods*, **2016**, *9*, 2701–2710.
- [55] Gheibi, S.; Karimi-Maleh, H.; Khalilzadeh, M.A.; Bagheri, H. A New Voltammetric Sensor for Electrocatalytic Determination of Vitamin C in Fruit Juices and Fresh Vegetable Juice Using Modified Multi-Wall Carbon Nanotubes Paste Electrode. *J. Food Sci. Technol.*, **2015**, *52*, 276–284.
- [56] Hynes, C.J.; Bonakdar, M.; Mottola, H.A. Carbon Paste Electrode Chemically Modified by Direct Admixing of tris[4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline]iron(II). *Electroanalysis*, **1989**, *1*, 155–160.
- [57] El-Maali, N.A.; Wang, J. Tris(2,2'-Bipyridyl)dichloro-ruthenium(II) Modified Carbon Paste Electrodes for Electrocatalytic Detection of DNA. *Sens. Actuators B Chem.*, **2001**, *76*, 211–214.
- [58] Tonle, I.K.; Ngameni, E.; Tchieno, F.M.M.; Walcarius, A. Organoclay-Modified Electrodes: Preparation, Characterization and Recent Electroanalytical Applications. *J. Solid State Electrochem.*, **2015**, *19*, 1949–1973.

- [59] Crespilho, F.N.; Rezende, M.O.O. Carbon Paste Electrodes Modified with Humic Acids: Study and Determination of Metals in Aqueous Solution. *Quím. Nova*, **2004**, *27*, 964–969.
- [60] Silva, L.S.; Oliveira, T.N.; Ballin, M.A.; Peixoto, C.R.M. Ascorbic Acid Determination Using a Carbon Paste Electrode Modified with iron(III) Ions Adsorbed on Humic Acid. *Eclética Quím.*, **2006**, *31*, 39–43.
- [61] Thobie-Gautier, C.; da Silva, W.T.L.; Rezende, M.O.O.; El Murr, N. Sensitive and Reproducible Quantification of Cu²⁺ by Stripping with a Carbon Paste Electrode Modified with Humic Acid. *J. Environ. Sci. Health Part A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, **2003**, *38*, 1811–1823.
- [62] Hernández, L.; Melguizo, J.M.; Blanco, M.H.; Hernández, P. Determination of cadmium(II) with a Carbon Paste Electrode Modified with an Ion-Exchange Resin. *Analyst*, **1989**, *114*, 397–399.
- [63] Hernández, L.; Hernández, P.; Blanco, M.H.; Sanchez, M. Determination of copper(II) with a Carbon Paste Electrode Modified with an Ion-Exchange Resin. *Analyst*, **1988**, *113*, 41–43.
- [64] Labuda, J.; Hudáková, M. Hexacyanoferrate-Anion Exchanger-Modified Carbon Paste Electrodes. *Electroanalysis*, **1997**, *9*, 239–242.
- [65] Gorton, L. Carbon Paste Electrodes Modified with Enzymes, Tissues, and Cells. *Electroanalysis*, **1995**, *7*, 23–45.
- [66] Kooh, M.R.R.; Santos, J.H.; Dahri, M.K. Preparation and Evaluation of Acetabularia-Modified Carbon Paste Electrode in Anodic Stripping Voltammetry of Copper and Lead Ions. *J. Chem.*, **2013**, *2013*, 1–9.
- [67] Lima, A.W.O.; Vidsiunas, E.K.; Nascimento, V.B.; Angnes, L. Vegetable Tissue from *Latania Sp.*: An Extraordinary Source of Naturally Immobilized Enzymes for the Detection of Phenolic Compounds. *Analyst*, **1998**, *123*, 2377–2382.
- [68] Garcia, L.F.; Benjamin, S.R.; Antunes, R.S.; Lopes, F.M.; Somerset, V.S.; Gil, E. de S. Solanum Melongena Polyphenol Oxidase Biosensor for the Electrochemical Analysis of Paracetamol. *Prep. Biochem. Biotechnol.*, **2016**, *46*, 850–855.
- [69] Lupetti, K.O.; Zanotto-Neto, G.; Fatibello-Filho, O. Sweet Potato Tissue-Epoxy Resin Composite Biosensor for Hydroquinone Determination in Photographic Process Wastewater. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, *17*, 1329–1333.
- [70] Rajawat, D.S.; Srivastava, S.; Satsangee, S.P. Electro Chemical Determination of Pb (II) Ions by Carbon Paste Electrode Modified with Coconut Powder. In *Chemistry of Phytopotentials: Health, Energy and Environmental Perspectives*; Khemani, L.D.; Srivastava, M.M.; Srivastava, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, **2012**; pp. 293–297.
- [71] Hu, R.; Zhang, W.; Fu, J.; Zhang, W.; Liu, Y. Determination of Trace Amounts of gold(III) by Cathodic Stripping Voltammetry Using a Bacteria-Modified Carbon Paste Electrode. *Anal. Commun.*, **1999**, *36*, 147–148.
- [72] Kuwana, T.; French, W.G. Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode. *Anal. Chem.*, **1964**, *36*, 241–242.
- [73] Bauer, D.; Gaillochet, M.P. Etude Du Comportement de La Pate de Carbone a Compose Electroactif Incorpore. *Electrochimica Acta*, **1974**, *19*, 597–606.
- [74] Lecuire, J.M. *Analysis*, **1973**, *2*, 489.
- [75] Elsherief, A.E. The Influence of Cathodic Reduction, Fe²⁺ and Cu²⁺ Ions on the Electrochemical Dissolution of Chalcopyrite in Acidic Solution. *Miner. Eng.*, **2002**, *15*, 215–223.
- [76] Horta, D.G.; Bevilaqua, D.; Acciari, H.A.; Garcia Júnior, O.; Benedetti, A.V. Optimization of the Use of Carbon Paste Electrodes (CPE) for Electrochemical Study of the Chalcopyrite. *Quím. Nova*, **2009**, *32*, 1734–1738.
- [77] Sauber, M.; Dixon, D.G. Electrochemical Study of Leached Chalcopyrite Using Solid Paraffin-Based Carbon Paste Electrodes. *Hydrometallurgy*, **2011**, *110*, 1–12.
- [78] Diaw, M. Détermination et Dosage Des Métaux Précieux Contenus Dans Les Catalyseurs de Post-Combustion Automobile Par Voie Électrochimique, Université de Paris 6, **1990**.
- [79] Encinas, P.; Lorenzo, L.; Tascón, M.L.; Vázquez, M.D.; Sánchez-Batanero, P. Electrochemical Study of iron(II) and iron(III) Compound Mixtures in the Solid State. Application to Magnetite Characterization. *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *371*, 161–166.

- [80] Sharara, Z.Z.; Vittori, O.; Durand, B. Electrochemical Oxidation of Divalent Iron Mixed Oxides Using Carbon Paste Electrodes. *Electrochimica Acta*, **1984**, *29*, 1689–1693.
- [81] Bachiller, P.E.; Garcia, M.L.T.; Vázquez Barbado, M.D.; Sánchez Batanero, P. Voltammetric Method for Distinguishing between Electrochemical Reactions Involving Solid or Dissolved Analytes within Carbon Paste Electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, *424*, 217–220.
- [82] Encinas Bachiller, P.; Tascon Garcia, M.L.; Vazquez Barbado, M.D.; Sanchez-Batanero, P. Electroanalytical Study of Copper and Iron Compounds in the Solid State: Application to Copper Ferrite Characterization. *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *367*, 99–108.
- [83] Mouhandess, M.T.; Chassagneux, F.; Vittori, O. Electrochemical Behaviour of α -Fe₂O₃ Using Carbon Paste Electrodes: Influence of Particle Size. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1982**, *131*, 367–371.
- [84] Lorenzo, L.; Encinas, P.; Tascón, M.L.; Vázquez, M.D.; Francisco, C. de; Sánchez-Batanero, P. Electrochemical Study of Manganese and Iron Compounds at Carbon Paste Electrodes with Electrolytic Binder. Application to the Characterization of Manganese Ferrite. *J. Solid State Electrochem.*, **1997**, *1*, 232–240.
- [85] Zakharchuk, N.; Meyer, S.; Lange, B.; Scholz, F. A Comparative Study of Lead Oxide Modified Graphite Paste Electrodes and Solid Graphite Electrodes with Mechanically Immobilized Lead Oxides. *Croat. Chem. Acta*, **2000**, *73*, 667–704.
- [86] Elsherief, A.E. A Study of the Electroleaching of Manganese Ore. *Hydrometallurgy*, **2000**, *55*, 311–326.
- [87] Lamache, M.; Bauer, D. Etude, Par Chronoampérométrie, de l'Electrode À Pâte de Carbone À Liant Electrolytique et Solide Electroactif Incorporé. *J Electroanal Chem*, **1977**, *79*, 359–364.
- [88] Doménech-Carbó, A.; Labuda, J.; Scholz, F. Electroanalytical Chemistry for the Analysis of Solids: Characterization and Classification (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **2013**, *85*, 609–631.
- [89] Ramírez, M.T.; Palomar, M.E.; González, I.; Rojas-Hernández, A. Carbon Paste Electrodes with Electrolytic Binder: Influence of the Preparation Method. *Electroanalysis*, **1995**, *7*, 184–188.
- [90] Grygar, T.; Marken, F.; Schröder, U.; Scholz, F. Electrochemical Analysis of Solids. A Review. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **2002**, *67*, 163–208.
- [91] Diaw, M.; Lemordant, D.; Sock, O.; Sarr, O. Electrochemical Behaviour of Gold at the Carbon Paste Electrode: Application to the Gold Ore Analysis. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **2001**, *15*, 1–8.
- [92] Fetisov, V.B.; Ermakov, A.N.; Belysheva, G.M.; Fetisov, A.V.; Kamyshev, V.M.; Brainina, K.Z. Electrochemical Dissolution of Magnetite in Acid Solutions. *J. Solid State Electrochem.*, **2004**, *8*, 565–571.
- [93] Mouhandess, M.T.; Chassagneux, F.; Vittori, O.; Accary, A.; Reeves, R.M. Some Theoretical Aspects of Electrodissolution of Iron Oxide (α -Fe₂O₃) in Carbon Paste Electrodes with Acidic Binder. *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *181*, 93–105.
- [94] Laviron, E. Theory of I-T Curves at Constant Potential in the Case of a Solid Whose Reduction or Oxidation Is Preceded by Its Dissolution. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1978**, *90*, 33–47.
- [95] Dausheva, M.R.; Songina, O.A. Electrode Behaviour of a Suspension of Insoluble Material. *Russ. Chem. Rev.*, **1973**, *42*, 136–146.
- [96] Lamache, M. Electrode À Pâte de Carbone a Liant Electrolytique et Composés Electroactifs Peu Solubles Incorporés: Aspects Quantitatifs. *Electrochimica Acta*, **1979**, *24*, 79–84.
- [97] Brainina, K.Z.; Vydrevich, M.B. Stripping Analysis of Solids. *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, *121*, 1–28.
- [98] Fréour, R. Etude de L'Oxydo-Reduction Des Oxydes de Fer Fe₂O₃y et Fe₃O₄ et de Poudre de Fer Incorpores Dans Une Pâte de Carbone. Influence de La Nature Du Liant Electrolytique. *Electrochimica Acta*, **1985**, *30*, 795–798.
- [99] Almeida, C.; Giannetti, B. Comparative Study of Electrochemical and Thermal Oxidation of Pyrite. *J. Solid State Electrochem.*, **2002**, *6*, 111–118.

Chapitre 2 :

Généralités sur l'or et le fer, et notions d'électrochimie

Introduction

Etant donné que l'étude porte sur la caractérisation des composés de fer et d'or, il est essentiel de répertorier quelques données bibliographiques relatives à ces éléments chimiques.

La première partie de ce chapitre donne quelques généralités sur l'or et le fer. Elle permet de dresser les propriétés chimiques et électrochimiques de ces éléments, mais aussi l'état de l'art sur la caractérisation de ces éléments par les méthodes électrochimiques.

Ainsi, l'appropriation des notions fondamentales qui sous-tendent la théorie de l'électrochimie sera d'un grand apport pour la compréhension et l'interprétation des résultats fournis par ces méthodes d'analyse. De ce fait, les concepts et les principes des méthodes d'analyse électrochimique seront traités dans la deuxième partie de ce chapitre. Nous n'aborderons que les notions essentielles.

2.1. Généralités sur l'or

Les minerais étudiés étant censés contenir de l'or, il nous paraît nécessaire de donner un aperçu des connaissances sur ce métal et sur son oxyde (Au_2O_3) qui fait aussi l'objet d'analyse.

L'or naturel est jaune, très brillant. C'est un métal précieux, très malléable. Le mot or a été tiré du latin *Aurum*, c'est probablement le premier élément que l'homme a connu (utilisé depuis le V^e millénaire avant J.-C.).

L'or est un métal rare, on le trouve dans la croûte terrestre dans des proportions d'environ 0,005 ppm. L'eau de mer contient de 1 à 10 mg d'or /m³ sous forme d'ions AuCl_4^- [1].

Nous rencontrons l'or dans les veines de quartz, et à l'état libre ou combiné dans les sédiments alluvionnaires secondaires. Il est presque toujours associé à des quantités variables d'argent (électrum). Nous le retrouvons sous forme combinée avec le tellure (Te) dans les minerais de calavérite ((Au,Ag)Te₂) et de sylvanite (AuAgTe₄) avec l'argent. Ses autres minerais contiennent aussi du cuivre [2].

Au-delà de sa rareté, l'or doit sa réputation à ses propriétés remarquables notamment son inaltérabilité et son inertie.

2.1.1. Propriétés physiques de l'or

Les propriétés mécaniques varient selon les impuretés résiduelles et les traitements que l'or a subis avant le test, mais il demeure le métal le plus malléable et le plus ductile. Citons pour exemple qu'avec 1 gramme d'or il est possible de faire un fil de 2 km et qu'on réalise des films d'or d'épaisseur inférieure à 10^{-5} mm. Avec 30g on peut faire une feuille de 30 m². Comme pour les métaux mous, l'or a une structure cristallographique de type cubique à faces centrées.

Si sa conductibilité (électrique et thermique) est inférieure à celle de l'argent et du cuivre, l'or est tout de même un bon conducteur électrique et thermique. Les expériences montrent que sa *volatilité* est élevée : un chauffage de quelques heures à 300°C par exemple, provoque une baisse considérable du poids de l'or ; voilà pourquoi il est recommandé de ne jamais le chauffer à une température au-dessus de 200°C sans le recouvrir. Après un long chauffage à une température moyenne de 200°C, les baisses de poids enregistrées en fonction de la durée du chauffage sont illustrées dans le **tableau 2.1** [1] :

Tableau 2. 1 - Variations de la masse de l'or en fonction du temps de chauffage (200° C).

<i>Durée de chauffage (mn)</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>45</i>	<i>60</i>	<i>75</i>	<i>90</i>	<i>105</i>
Quantité d'or évaporée (g)	0,5981	0,7401	0,7736	0,7969	0,7999	0,901	0,8045

Après une période de chauffage de plusieurs heures à une température dépassant son point de fusion (1063°C), l'or perdu peut atteindre 5 à 20 % de son poids [1].

2.1.2. Propriétés chimiques

L'or est qualifié de métal noble de par sa très grande inertie chimique face aux acides ou face à l'oxydation, notamment celle de l'air (dioxygène) ou de l'eau. Les potentiels standards associés aux couples de l'or Au(I)/Au et Au(III)/Au sont en effet très élevés, expliquant cette inertie chimique face aux oxydants [3]. Les acides pris séparément et à froid n'attaquent pas l'or. L'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO₃), et l'acide sulfurique (H₂SO₄) ne le dissolvent pas. Ce dernier s'il est concentré et bouillant, contenant une petite dose d'acide nitrique, le dissout légèrement [1]. Cependant, les conditions dans lesquelles un métal peut être oxydé ne dépendent pas uniquement du potentiel pour produire l'ion métallique hydraté. Nous devons considérer aussi que l'ion métallique peut être stabilisé

en solution par la formation d'un ion complexe. C'est la raison pour laquelle la présence simultanée de l'acide nitrique : (l'oxydant) et de l'acide chlorhydrique : (l'agent complexant), est requise dans l'eau régale pour dissoudre l'or [4]. De ce fait, l'eau régale (25% de HNO₃ et 75% de HCl) est son principal dissolvant avec le mercure qui s'amalgame, l'eau de chlore qui le dissout en donnant des chlorures d'or, l'eau de brome qui forme avec lui des bromures d'or et les cyanures de potassium et de calcium qui, dans des solutions contenant de l'or donnent naissance à des cyanures auriques. Le soufre ainsi que les bases n'ont aucun effet sur le métal jaune.

Le tableau ci-dessous résume les autres propriétés physiques et chimiques de l'or [5] :

Tableau 2. 2 - Propriétés de l'or.

Masse atomique		196,967
Point de fusion		1063° C
Chaleur massique		3,030 kcal/g atome
Point d'ébullition		2660° C
Densité d'or solide		17,0 ¹⁰⁶³ g/cc
Gravité spécifique		19,36 (20° C)
Conductivité thermique	à 0° C	0,74 Cal cm/cm ² s °C
Résistivité	à 0° C	2,35 μΩ.cm
Potentiel standard E ₀ pour	[AuCl ₄] ⁻ + 3e ⁻ → Au + 4Cl ⁻	+ 0,994 V
Section efficace de capture	(élément naturel)	98 × 10 ⁻²⁴ cm ²
Rayon ionique,	Au(I) - Au(III)	1,34 – 0,85 Å
Chaleur spécifique,		0,0308 cal/g deg C
Structure cristalline		Cubique à face centrée
Longueur liaison Au-Au,	(Au naturel)	1,339 Å

2.1.3. Comportement analytique

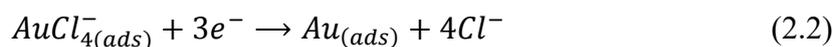
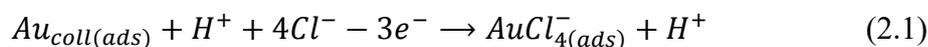
L'or est généralement détecté aux moyens d'agents réducteurs, lesquels entraînent un dépôt d'or métallique. A l'état compact, l'or est immédiatement reconnaissable par sa couleur jaune. Si la réduction est effectuée, dans des solutions très diluées, l'or dans la dispersion colloïdale, et, à condition que des agents de réduction appropriés aient été utilisés (par exemple, sulfate de Fer(II)), est alors détectable même dans des quantités minimales, par la couleur du sel colloïdal. Si le chlorure d'étain(II) est utilisé pour la réduction, une dispersion

colloïdale intensément colorée et particulièrement stable est obtenue ('pourpre (violet) de Cassius'). Dans cette réaction, l'hydrate de dioxyde d'étain, formé dans la réaction, sert de colloïde protecteur [6].

Diverses analyses électrochimiques montrent une gamme de valeurs de potentiel normal d'une électrode d'or en contact avec une solution d'ions monovalents ($Au \rightarrow Au^+ + e^-$). Ces valeurs qui diffèrent légèrement selon les auteurs, notamment la teneur en or dans l'échantillon d'analyse, sont cohérentes. Elles sont répertoriées par Remy dans le traité de chimie inorganique [6] : Abegg indique $E_0 = 1,46$ V, Grabe, Helfer et Luz donnent $E_0 = 1,475$ V pour une concentration en or d'un ion-gramme par litre et selon Hildebrand, Latimer et Conway, cette valeur a été estimée à 1,68 V pour une teneur en or d'un ion-gramme pour 1000 gramme d'eau.

A la réaction $Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^-$ correspond pour une solution d'un ion-gramme par litre, un potentiel normal de 1,39 V selon Jirsa et Jelinek, 1,36 V d'après Van Duijn, alors que Latimer l'évalue à 1,5 V pour une concentration d'une mole par litre [2]. La tendance de l'or à se déposer (réduire) sous son état zérovalent (métallique) est dû au potentiel de réduction positif et très élevé des ions Au^{3+} ($E_{Au^{3+}/Au}^\circ = 1,5$ V) [7]. L'or est souvent utilisé comme électrode indicatrice (électrode massive ou film déposé sur substrat solide comme par exemple du carbone vitreux) pour la réduction cathodique de l'oxyde d'or par VC en milieu H_2SO_4 0,5 M, à un potentiel de 1,28 V [8], pour la détection électrochimique des ions nitrates [9]. La détection des ions Au(III) a été étudiée par voltammétrie à redissolution cathodique (AdCSV : Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetric) sur une électrode de carbone vitreux modifiée avec de la biomasse (mannane de levure : polysaccharide), il s'est produit d'abord la formation d'un complexe entre Au(III) et le modificateur suivie de l'accumulation du complexe à la surface de l'électrode et en fin la réduction des ions de l'or durant l'étape de la redissolution. La réduction des ions Au(III) complexés, en Au(0), est obtenue à 0,33 V/Ag/AgCl, tandis que celle des ions Au(III) non complexés a lieu à 0,29 V/Ag/AgCl. Dans le même travail, il est reporté la formation de Au^+ (suite à la réduction à 2 électrons de Au^{3+}) qui s'est réduit à -0,09 V alors que son complexe avec le même ligand, voit son potentiel cathodique déplacé vers une valeur plus négative, -0,15 V. Le décalage du potentiel de réduction informe sur la stabilité du complexe formé. Ici, le complexe formé avec les ions monovalents est plus stable car il donne un potentiel cathodique plus négatif, donc plus difficile à réduire [10]. Le comportement électrochimique de l'or colloïdal a été observé par la

même méthode sur une électrode à pâte de carbone [11,12] et sur une microélectrode [13]. Les nanoparticules d'or sont oxydées à 1,25 V/Ag/AgCl en $AuCl_4^-$ suivant la réaction (1). Ce complexe chloraurate subit ensuite une réduction à 0,34 V (par DPV) [12] ou à 0,43 V [11], selon le mécanisme (2.2) :



Des travaux rapportent la tendance de l'or à s'accumuler sous forme de complexes $AuCl_4^-$ à la surface de l'électrode suivie de leur réduction électrochimique [11,14].

Le comportement électrochimique de l'or caractérisé par VC sur EPC classique, en milieu HCl 0,0075 M, montre un potentiel cathodique de 0,32 V /ECS correspondant au passage de l'état trivalent à Au(0) et une valeur anodique de 1,05 V pour la transformation inverse, alors que sur la même EPC modifiée avec du thiobenzanilide (TBA, $C_6H_5-CS-NH-C_6H_5$), on n'obtient que la réduction à -0,25 V / ECS dans la zone de potentiel -0,5 – 0,5 V [15]. Par ailleurs, en milieu tampon acétate et NaCl 0,1 M, sur une électrode de carbone vitreux simple d'une part et modifiée d'autre part, Turyan *et al*, [16] ont obtenu la réduction des ions trivalents à 0,45 V/ Ag/AgCl et 0,15V respectivement.

2.1.4. Composés de l'or

D'habitude, l'or se trouve aux états d'oxydation +III et +I dans ses composés. Les composés de l'or monovalent les plus importants sont les sulfures d'or(I), Au_2S , les halides AuX , et divers complexes anioniques. Les sels dérivés de Au(III) sont caractérisés par une forte tendance à former des complexes. Des complexes stables sont formés particulièrement avec les halogènes, les cyano et les groupes de thiocyno [6]. Cependant, l'or trivalent est plus stable.

En effet, les dérivés non complexes de l'or monovalent sont difficiles à préparer à l'état pur. Le fluorure est inconnu, l'oxyde et le sulfate, douteux. Chlorure et bromure sont obtenus mélangés aux sels trivalents, ou souillés de métal. Quoique très peu solubles, ces composés ne sont pas stables en présence d'eau. Ils subissent une dismutation régie par l'équilibre :

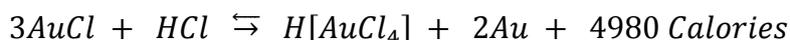


Il y a à la fois oxydation à l'état trivalent et réduction au stade métallique. La présence en solution d'ions susceptibles de complexer l'or trivalent accélère la réaction de décomposition par déplacement de l'équilibre [2].

De manière similaire, le monochlorure monovalent est décomposé en or métallique et en trichlorure soluble. L'action est rapide à chaud et à la lumière :



L'acide chlorhydrique donne une réaction analogue [2] :



Ainsi, les acides (HNO₃, H₂SO₄, HCl) dismutent d'autant plus rapidement le monochlorure qu'ils sont plus dilués.

2.2. Généralités sur le fer

Avec 5 %, le fer (${}^{56}_{26}Fe$) représente le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre. Du fait de son comportement réducteur, il existe rarement à l'état natif, sous forme de masses ressemblant à des morceaux de fer rouillés (fer au nickel, fer basaltique) [17]. On le retrouve dans la nature sous forme oxydée (Fe²⁺ ou Fe³⁺), incorporé dans des minerais dont les principaux sont les oxydes : la magnétite (Fe₃O₄), l'hématite (Fe₂O₃) [6,18]. Ce dernier est le plus abondant sur terre mais sa teneur en fer (70%) est inférieure à celle de la magnétite (72.4%). Les autres minerais de fer sont : la limonite, la goethite, la pyrite, etc.

Tableau 2. 3 - Minerais de fer [6,18].

Minéral	Formule chimique	Contenu en fer (en %)
hématite	Fe ₂ O ₃	69,96
magnétite	Fe ₃ O ₄	72,4
magnésioferrite	MgO·Fe ₂ O ₃	56-65
goethite	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	62,9
hydrogoëthite	3Fe ₂ O ₃ ·4H ₂ O	60,9
limonite	2Fe ₂ O ₃ ·3H ₂ O	60
sidérite	FeCO ₃	48,3
pyrite	FeS ₂	46,6
pyrrhotite	Fe _{1-x} S	61,5
ilménite	FeTiO ₃	36,8

On s'en rend compte que les minerais de fer sont pour la plupart des oxydes, à l'exception des sulfures (pyrite, pyrrhotite, ...), de la lollingite (FeAs₂), et de la ferroselite (FeSe₂) [17].

2.2.1. Propriétés physiques et chimiques du Fer

Le fer existe sous deux formes cristallines, la forme cubique centrée (fer α , stable dans les conditions normales de température et de pression et le fer δ , existant au-delà de 1390° C jusqu'au point de fusion) et la forme cubique à face centrée (fer γ , entre 190° C et 1390° C).

Les degrés d'oxydation les plus courants sont +II et +III. Avec sa structure électronique externe de 8 électrons, le fer peut présenter théoriquement tous les degrés d'oxydation compris entre 0 et +VIII. Cependant, le degré d'oxydation maximal observé est +VI. Des composés où le fer porte une ou deux charges négatives sont également connus.

Les états d'oxydation +II et +III sont les plus stables et les plus courants. On les rencontre dans les différents oxydes (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) et dans les ferrites, dans les sels simples tels que FeSO₄, FeCl₂, Fe₂(SO₄)₃ et dans de nombreux composés où le fer intervient à l'état d'ions complexes : [Fe(CN)₆]K₄ ; [FeF₆]K₃ ; sel de Mohr : [Fe(H₂O)₆](NH₄)₂(SO₄)₂. [6,17]

Les cations Fe²⁺ et Fe³⁺ sont les seuls ions du fer connus à l'état libre. L'ion Fe²⁺ se forme plus facilement que Fe³⁺ puisque le potentiel de deuxième ionisation (16,18 V) est plus faible que celui de troisième ionisation (30,64 V). Mais la stabilité de Fe³⁺ est supérieure à celle de Fe²⁺ ; ce fait correspond à l'existence d'une couche 3d à demie-saturée pour l'ion Fe³⁺. Le fer présente une grande tendance à passer de l'état d'oxydation Fe²⁺ à Fe³⁺ [17].

Le fer est le seul métal de la première série de transition qui subit une corrosion importante dans l'air atmosphérique.

Le fer est parfois utilisé pour ces propriétés catalytiques.

Tableau 2. 4 - Propriétés du fer [19].

Numéro atomique	26
Masse atomique	55.847
Température de fusion	1,538° C (2,800° F)
Température d'ébullition	3,000° C (5,432° F)
Gravité spécifique	7.86 (20° C)
Etats d'oxydation	+2, +3, +4, +6
Configuration électronique	[Ar]3d ⁶ 4s ²

2.2.2. Comportement analytique du fer

La présence ainsi que la quantité de fer peuvent être déterminées dans divers échantillons (biologique, environnemental, géologique) au moyen de plusieurs techniques analytiques.

Le fer a été souvent caractérisé par des méthodes physiques telles que la spectrométrie UV-visible [20], la spectrophotométrie [21], la spectrométrie d'absorption atomique [22], la spectrométrie de fluorescence X (XRF) [23,24], la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) [25].

La caractérisation du fer et de ses composés a fait l'objet de nombreux travaux basés sur les méthodes électrochimiques d'analyse. McKenzie et Marken [26] ont investis les propriétés électrochimiques des nanoparticules de l'oxyde de fer Fe_2O_3 adsorbés sur une électrode d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) et ont pu détecter ces nanoparticules en milieu aqueux.

Le comportement électrochimique du fer a été étudié par Encinas et al. [27]. Ces derniers ont mis en œuvre en milieu HCl 1M, des EPCE conçues avec d'une part les mélanges $Fe_2O_3 + FeCl_2$, $Fe_3O_4 + FeCl_2$ et $Fe_2O_3 + Fe_3O_4$ comme substances électroactives et d'autre part avec ces substrats pris individuellement. Ils ont obtenu des pics d'oxydation (0,50 V et 0,40 V) et des pics de réduction (0,350 V et 0,320 V) qu'ils ont attribué aux interactions électroniques entre les ions du couple redox fer, Fe^{3+} / Fe^{2+} , suivant la réaction :



La présence de fer(II) dans l'ilménite a pu être déterminée par voltammétrie cyclique avec une EPCE, en milieu H_2SO_4 , par l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} qui s'est produite à un potentiel proche de 0,6 V [28]. La détection du fer dans l'hématite (Fe_2O_3) a également été effectuée sur EPCE avec H_2SO_4 comme liant [29].

2.3. Notions de base d'électrochimie

Un processus électrochimique est constitué par *l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charges électriques à travers l'interface* formée par la mise en contact d'une «*électrode*» avec un «*électrolyte*» c'est-à-dire d'un conducteur électronique (métal, graphite, etc.) avec un conducteur ionique (conducteur par migration d'ion : solution

ionique aqueuse ou non aqueuse, sels fondus ionisés, certains solides ioniques). On désigne, par conséquent, ce type d'interface par l'appellation *d'interface électrochimique*.

Un tel transfert de charge, qui correspond au passage d'un courant électrique à travers l'interface électrochimique a pour principal effet de produire une transformation chimique appelée *réaction électrochimique* (ou réaction d'électrode) [30].

Le traitement de ce type de réaction fait appel à la notion de couple (ou système) *oxydant-réducteur*, appelé couramment couple *redox*. Les oxydants (ox) sont les accepteurs d'électrons, les réducteurs (R) sont les donneurs d'électrons.



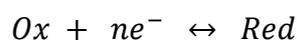
Les substances (oxydant ou réducteur) qui réagissent de cette manière sont dites *électroactives*.

Le passage de la forme réduite à la forme oxydée d'un système (oxydation) ou inversement (réduction) correspond à un changement du *degré (ou état) d'oxydation* de la substance transformée, dont la variation du nombre d'oxydation (N.O.) est égale au nombre d'électrons perdus (pour une oxydation : variation positive, élévation du degré d'oxydation) ou gagnés (pour une réduction : variation négative, abaissement du degré d'oxydation) [31].

L'étude des systèmes électrochimiques peut se faire soit dans un état d'équilibre thermodynamique soit dans une situation où il y a création d'entropie et de surtension ; cas des systèmes hors équilibres.

2.3.1 Caractéristiques des états électrochimiques a l'équilibre

Un système électrochimique, considéré isolément peut donner lieu à un équilibre qui est représenté par :



ou pour un couple cation métallique/métal ; par :



La présence de tous les constituants du système rend possible, dans les deux sens, le transfert de charges à l'interface électrochimique. L'état d'équilibre correspond à la compensation exacte des transferts dans les deux sens, de sorte que le transfert de charge net soit nul (pas d'évolution chimique du système, en conséquence) [30].

L'électrochimie est généralement abordée en associant réaction d'oxydo-réduction et thermodynamique des états d'équilibre. Cette approche conduit à la loi de Nernst qui relie le potentiel d'une électrode à la concentration des espèces impliquées [32].

2.3.1.1 Potentiel redox

L'analyse des propriétés redox en solution fait appel à une grandeur nommée *potentiel redox* représentée par la lettre E.

Il s'agit en effet d'une différence de potentiel électrique (exprimée en volt : V). *C'est la différence de potentiel existant entre une électrode métallique (plus généralement un conducteur électronique) en équilibre avec la solution considérée et une électrode de référence* (c'est-à-dire une seconde électrode en équilibre avec une solution particulière dans un état d'oxydoréduction fixé) [31].

E représente le *potentiel de galvanie* $\Delta\varphi$, qui est une différence de potentiel interne φ

$$\varphi = \chi + \Psi$$

χ : potentiel de surface ;

ψ : potentiel externe (c'est la tension entre l'extérieur de la surface d'un objet chargé et le vide) [33].

Le potentiel électrique interne φ est la différence de potentiel minimale nécessaire pour amener du vide un électron du bas de la bande de conduction. La position du bas de la bande de conduction par rapport au vide vaut donc : $-q_e\varphi$ dans l'échelle particulière (si q_e est la charge d'un électron) et $-F\varphi$ dans l'échelle molaire [34].

Ainsi l'expression du *potentiel électrochimique* des électrons libres d'une électrode (travail pour amener une mole d' e^- du vide vers une phase) devient :

$$\tilde{\mu}_e^M = \mu_e^M - F\varphi^M \quad (2,1)$$

φ^M : potentiel électrique interne du métal ;

$\mu_e^M = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P}$: potentiel chimique d'un électron de celui-ci (invariable à T, P constant, et caractéristique de l'état chimique du métal) [31].

$F = N_A \cdot e = 96.484,56$ Coulomb (c'est la charge d'une mole d'e⁻ ou faraday).

Il vient donc, pour deux conducteurs constitués du même métal M (donc ayant même valeur de μ_e) :

$$E = \Delta\varphi^M = -\frac{\Delta\tilde{\mu}_e^M}{F} = -\frac{\tilde{\mu}_e^{EL} - \tilde{\mu}_e^{ER}}{F} \quad (2,2)$$

$\tilde{\mu}_e^{EL}$: potentiel électrochimique des électrons libres de l'électrode

$\tilde{\mu}_e^{ER}$: potentiel électrochimique des électrons libres de l'électrode de référence.

2.3.1.2 Relation de Nernst

La thermodynamique des solutions montre qu'on peut relier $\tilde{\mu}_e^{EL}$ à la différence de potentiel électrochimique des constituants du système redox en solution, et donc au rapport des activités de ces constituants :

$$\tilde{\mu}_e^{EL} = \frac{\tilde{\mu}_{Red} - \tilde{\mu}_{ox}}{n} \quad (2,3)$$

En tenant compte de la relation : $\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln a_j$, pour les constituants en solution, nous en déduisons la relation appelée *formule de Nernst* [31] :

$$E = E_{eq}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \quad (2,4)$$

$a = \gamma C$: Activité ; γ : coefficient d'activité ; C : concentration molaire.

2.3.2 Systemes hors equilibres

La notion de potentiel d'électrode est intimement liée à celle d'équilibre. Les conditions *hors équilibre* se caractérisent (deuxième principe de la thermodynamique) par la production constante d'*entropie interne*. En électrochimie, cette croissance d'entropie est caractérisée par des **surtensions**, c'est à dire par l'écart qui apparaît entre le potentiel d'abandon ($i=0$) donné par la loi de Nernst et le potentiel de fonctionnement ($i \neq 0$).

Une partie importante de l'électrochimie fondamentale essaie de modéliser le phénomène de surtension. Nous verrons dans la suite que cela fait intervenir un grand nombre de processus différents et complexes qui se superposent les uns aux autres: cinétique de transfert électronique, effet joule, transfert de matière, effets non faradiques [32], liés à l'existence de la double couche, au point de contact entre l'électrode et la solution, effets qui sont responsables du courant capacitif.

2.3.2.1 Entropie et surtension

Lorsqu'un courant circule dans la cellule galvanique, le système est nécessairement hors équilibre.

La tension d'équilibre est $E_r = -A/nF$. Hors équilibre la tension sera E .

L'affinité électrochimique s'écrit, $\tilde{A} = A + nF E$, c'est-à-dire $\tilde{A} = nF(E - E_r)$ (Puisque l'affinité chimique $A = -nFE_r$).

A l'équilibre $E = E_r$ et $\tilde{A} = 0$. L'affinité électrochimique est donc directement liée à la différence entre le potentiel en fonctionnement (un courant circule) et le potentiel de repos. Cette *différence* $E - E_r$ est appelée **surtension**. On la note η .

Il peut être maintenant démontré sans difficulté que η est directement associée à la création d'entropie interne par l'équation:

$$\tilde{A} = nF (E - E_r) = nF\eta = \frac{dQ}{d\xi}$$

D'où

$$\eta = \frac{\tilde{A}}{nF} = \frac{\delta_i Q}{nF d\xi} = \frac{T}{nF} \cdot \frac{\delta_i S}{d\xi} \quad (3,1)$$

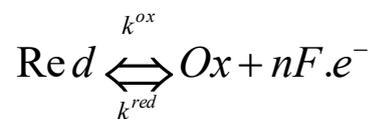
$\delta_i S$ est toujours positive (2nd principe de la thermodynamique), η est de même signe que $d\xi$, qui lui est de même signe que le courant i . $d\xi > 0$ en charge (fonction électrolyseur), $d\xi < 0$ en décharge (fonction générateur).

2.3.2.2 Cinétique d'un processus électrochimique simple

La vitesse des réactions électrochimiques est directement reliée au courant i . Sachant aussi qu'une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel, il doit donc exister une relation entre la vitesse et le potentiel, ou entre le courant et le potentiel. C'est sur l'étude des courbes intensité/potentiel qu'une très grande partie de l'électrochimie repose.

Cinétique homogène

Considérons la réaction ci-après :



A l'équilibre la vitesse nette (ou globale) est nulle, donc : $v^{\text{ox}} = v^{\text{red}} = v_0$.

v_0 est la vitesse d'échange (très importante en électrochimie).

Les constantes de vitesse sont thermiquement activées (modèle du complexe activé). On a ainsi :

$$k_x = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{\text{act}}}{KT}\right)$$

où ΔG^{act} est la variation d'enthalpie libre entre l'état initial et l'état activé.

(NB : cette expression dérive en réalité de la loi d'action de masse)

Eléments de cinétique électrochimique.

Le potentiel d'équilibre de la réaction décrite plus haut est donné par la relation de Nernst :

$$E_r = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a^{ox}}{a^{red}} \right)$$

L'objectif de cette démarche est de voir : *comment i varie avec le potentiel ($\eta \neq 0$; $E \neq E_r$) appliqué à l'électrode?* Pour y arriver, il sera nécessaire de faire les hypothèses suivantes ;

D'abord nous considérons que le courant n'est pas limité par les phénomènes de transport de matière au sein de la solution (concentration faible et agitation de la solution). Alors le courant i ne sera limité que par les phénomènes interfaciaux, c'est à dire par la cinétique de la réaction redox considérée. Pour cela il faut en d'autres termes l'existence d'un sel de fond (électrolyte support) à une concentration relativement importante.

Ce qui nous amène à la relation empirique selon laquelle le courant croît en fonction de la surtension :

$$\eta = a + b \ln i$$

Cette relation est connue sous le nom de loi de TAFEL (1905). Les constantes a et b sont des paramètres caractéristiques de la réaction et de l'électrode. Elle est analogue à la loi d'Ohm ($\eta = Ri$) qui relie aussi la surtension ($\eta = E$, puisque dans ce cas $E_r = 0$) au courant i .

La densité $i(t)$ de courant traversant l'électrode est la somme de la densité $i_f(t)$ de *courant faradique* lié au déroulement de la réaction électrochimique et de la densité $i_{dc}(t)$ de courant de charge de la capacité de double couche interfaciale C_{dc} supposée indépendante de la tension d'électrode (courant capacitif) :

$$i(t) = i_f(t) + i_{dc}(t) = i_f(t) + C_{dc} \frac{dE(t)}{dt}$$

Considérant l'hypothèse d'une cinétique de premier ordre. Alors, si $a^{ox}(x, t)$ est l'activité de l'oxydant au temps t et à la distance x de l'électrode, la vitesse de réduction s'écrit :

$$v^{red} = \frac{da^{ox}}{dt} = k^{red} \cdot a^{ox}(0,t) = \frac{i^{red}}{nF}$$

$x=0$ car on considère que seule les espèces présentes à la surface de l'électrodes réagissent.

Expression analogue pour la vitesse d'oxydation :

$$v^{ox} = \frac{da^{red}}{dt} = k^{ox} \cdot a^{red}(0,t) = \frac{i^{ox}}{nF}$$

Où i^{red} est aussi appelé courant cathodique (il est par définition négatif), i^{ox} courant anodique (par définition positif).

Le courant global sera :

$$i = i_f(t) = i^{ox} + i^{red}$$

La vitesse nette ou vitesse globale sera :

$$v^{net} = v^{ox} - v^{red}$$

D'où :

$$i = nFv^{net} = nF(k^{ox} \cdot a^{red}(0,t) - k^{red} \cdot a^{ox}(0,t))$$

si la forme réduite est un métal, $a^{red} = 1$ et si la forme oxydée est un ion en solution diluée idéale ($a^{ox} = c^{ox}$) :

$$i = nFv^{net} = nF(k^{ox} - k^{red} \cdot c^{ox}(0,t))$$

Ce courant est le courant maximum délivré à l'électrode. Rien ne le limite sinon la cinétique propre de la réaction.

2.3.2.3 Modèle fondé sur la représentation de l'enthalpie libre.

Si le potentiel E imposé est différent de E_r , l'enthalpie libre des électrons devient nFE si bien que la nouvelle enthalpie libre du système $ox+nFe^-$ devient :

$$G^{ox+nFe^-} = G_r^{ox+nFe^-} + nF(E - E_r) = G_r^{ox+nFe^-} + nF\eta$$

et celle du système red n'est pas modifiée : $G^{red} = G_r^{red}$

Nous posons un paramètre α telle que l'enthalpie libre du complexe activé G^{act} devient :

$$G^{act} = G_r^{act} + (1-\alpha)nF\eta$$

α est appelé coefficient de transfert. Il caractérise la symétrie des puits de potentiel. Il n'a pas de signification physique particulière. C'est un paramètre phénoménologique.

Les barrières d'énergie libre correspondant à l'activation de la réaction sont donc :

$$\begin{aligned} \Delta G^{act}(red) &= G^{act} - G^{ox+nFe^-} = G^{act} - G_r^{ox+nFe^-} - nF\eta \\ &= G_r^{act} + (1-\alpha)nF\eta - G_r^{ox+nFe^-} - nF\eta \end{aligned}$$

d'où,

$$\Delta G^{act}(red) = \Delta G_r^{act} - \alpha nF\eta$$

De la même manière on démontre:

$$\Delta G^{act}(ox) = \Delta G_r^{act} + (1-\alpha)nF\eta$$

L'expression des constantes de vitesse de transfert électronique devient alors :

$$k^{ox} = k_r^{ox} \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right]; \quad \text{et} \quad k^{red} = k_r^{red} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right]$$

où k_r^{ox} et k_r^{red} , en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ sont des paramètres cinétiques de transfert électronique dans le sens de l'oxydation et de la réduction.

Et le courant i associé à la réaction redox ($i = i^{ox} + i^{red}$), devient :

$$i = nF \left\{ k_r^{ox} \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \cdot a^{red}(0,t) - k_r^{red} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] \cdot a^{ox}(0,t) \right\}$$

Pour le cas d'un système maintenu à l'équilibre ($i = 0$) dans les conditions standards et homogènes telle que $a^{red}(0,t) = a^{ox}(0,t) = 1$ et $E = E_r = E_0$, alors il vient

$$k_r^{ox} - k_r^{red} = 0 \quad \text{d'où} \quad k_r^{ox} = k_r^{red} = k_0$$

Ce qui emmène à ré-écrire l'expression du courant en fonction du nouveau potentiel E :

$$i = nFk_0 \left\{ a^{\text{red}}(0,t) \cdot \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] - a^{\text{ox}}(0,t) \cdot \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \right\}$$

Ceci est l'une des formes de l'équation de **Butler-Volmer** [32].

k_0 est directement relié à la vitesse de transfert des électrons entre le réducteur et l'oxydant ;

Pour les couples rapides (réaction élémentaire), k_0 prend des valeurs élevées ($1 ; 10^{-1} \text{ cm.s}^{-1}$) et pour les couples lents (mécanisme complexe), k_0 prend des valeurs faibles ($10^{-10} \text{ cm.s}^{-1}$).

Sous agitation énergique et lorsque les concentrations sont faibles, alors l'équation précédente se réduit à la forme la plus usitée de la relation de Butler-Volmer :

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

Avec $i_0 = nFk_0$

Cette expression est constituée du terme cathodique (i^{red}) et du terme anodique (i^{ox}).

Elle permet de vérifier que lorsque η tend vers 0, i tend vers zéro aussi. Pour les valeurs de $\eta > 0$, c'est le terme anodique qui est prépondérant ($i > 0$), et inversement pour $\eta < 0$, le terme cathodique ($i < 0$).

La détermination mathématique des constantes a et b de l'équation de Tafel se fait aisément à partir de cette équation ; considérons le cas où le terme anodique domine (En effet pour les valeurs de η plus importantes, l'un des termes i^{ox} ou i^{red} domine l'autre) :

$$i \approx i_0 \cdot \exp \left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right)$$

$$\ln(i) = \ln(i_0) + \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \quad \text{d'ou} \quad \eta = \frac{RT \ln(i)}{(1-\alpha)nF} - \frac{RT \ln(i_0)}{(1-\alpha)nF}$$

Par identification avec l'équation de Tafel : $\eta = a + b \ln i$; ce la conduit à :

$$a = -\frac{RT \ln i_0}{(1-\alpha)nF} \quad \text{et} \quad b = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

L'examen des courbes de Tafel permet donc de déterminer les deux paramètres fondamentaux qui caractérisent la réaction redox : α le coefficient de transfert et i_0 le courant d'échange. Le premier caractérise le comportement hors d'équilibre, l'autre l'équilibre.

2.3.2.4 Processus faradique et non faradique.

Un processus faradique est un processus qui fait intervenir un transfert d'électron entre l'électrode et l'espèce réactive : il y a réaction redox. Par opposition, un processus non faradique ne correspond à aucun transfert d'électron à l'interface. (*Attention : il peut y avoir transfert de charge et création d'un courant sans transfert d'électron*).

Si le système étudié ne présentait aucun processus non faradique, il n'y aurait aucune surtension due au phénomène d'interface et l'électrode serait alors *idéalement non polarisée*. La cinétique serait alors uniquement gouvernée par la réaction redox : celle que nous avons déjà vue plus haut (lois de Tafel, Butler-Volmer).

En absence de processus Faradique, l'électrode sera dite *idéalement polarisée* [32]. Le système se comporte alors comme un circuit qui associe un condensateur et une résistance.

Les méthodes d'analyse exploitent les courbes courant-potential étudiées plus haut. L'application expérimentale de la voltampérométrie fera l'objet de nos travaux de recherche.

Conclusion

Les propriétés chimiques et physiques des éléments sujets de cette étude, à savoir l'or et le fer, sont passées en revue dans ce chapitre. L'état de l'art sur la caractérisation électrochimique de ces éléments électroactifs nous permet de comprendre leurs comportements électrochimiques. Ceci nous permettra de bien choisir nos conditions d'étude et de pouvoir mieux interpréter nos résultats. Les notions de base de l'électrochimie fournies dans cette partie, donnent une compréhension approfondie des processus de transfert électronique.

Références bibliographiques

- [1] Fargeon, M. Technologie des métaux précieux : Identification et récupération des métaux nobles à partir des déchets industriels; Masson: Paris, 1992.
- [2] Hagenmuller, P.; Collongues, R.; Hackspill, L.; Pascal, P. Or. In Nouveau traité de chimie minérale. Tome, Groupe Ia (suite): Rubidium - Césium - Francium. Groupe Ib: Généralités - Cuivre - Argent - Or; Masson: Paris, 1957; Vol. 3, p. 647–822.
- [3] Lévy, N.; Baudin, J.-B. L'Or - Cyanuration : dissolution de l'or par l'eau ? | CultureSciences-Chimie <http://culturesciences.chimie.ens.fr/lor-cyanuration-dissolution-de-lor-par-leau> (accessed Dec 31, 2016).
- [4] Harris, H.H. Is It Real Gold. *J. Chem. Educ.*, 1999, 76, 198–199.
- [5] Johnson, B.F.G.; Davis, R.; Trotman-Dickenson, A.F. Gold. In *Inorganic Chemistry*; Pergamon Texts; Oxford, 1973; Vol. Volume12, pp. 129–186.
- [6] Remy, H. *Treatise on Inorganic Chemistry*. Vol. 2, Sub-Groups of the Periodic Table and General Topics.; Elsevier: Amsterdam, 1956; Vol. 2.
- [7] Süzer, S.; Dag, Ö. Reductive Deposition of Au³⁺(aq) on Oxidized Silicon Surfaces. *Can. J. Chem.*, 2000, 78, 1–4.
- [8] Juodkakis, K.; Juodkazyt, J.; Sebek, B.; Lukinskas, A. Cyclic Voltammetric Studies on the Reduction of a Gold Oxide Surface Layer. *Electrochem. Commun.*, 1999, 1, 315–318.
- [9] Liu, T.-S.; Kang, T.-F.; Lu, L.-P.; Zhang, Y.; Cheng, S.-Y. Au-Fe(III) Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode for Electrochemical Nitrite Sensor. *J. Electroanal. Chem.*, 2009, 632, 197–200.
- [10] Lack, B.; Duncan, J.; Nyokong, T. Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetric Determination of gold(III) in the Presence of Yeast Mannan. *Anal. Chim. Acta*, 1999, 385, 393–399.
- [11] González Garcia, M.B.; Costa Garcia, A. Adsorptive Stripping Voltammetric Behaviour of Colloidal Gold and Immunogold on Carbon Paste Electrode. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1995, 38, 389–395.
- [12] Pumera, M.; Aldavert, M.; Mills, C.; Merkoçi, A.; Alegret, S. Direct Voltammetric Determination of Gold Nanoparticles Using Graphite-Epoxy Composite Electrode. *Electrochimica Acta*, 2005, 50, 3702–3707.
- [13] Brossier, P.; Authier, L.; Dequaire, M.; Grossiord, C.; Vienney, F. Les Colloïdes D'or et Leur Détection Electrochimique : Interet En Immu-Noanalyse et En Biologie Oculaire. *LigandAssay*, 2004, 9, 176–181.
- [14] Bergamini, M.F.; Santos, D.P.; Zanoni, M.V.B. Screen-Printed Carbon Electrode Modified with Poly-L-Histidine Applied to Gold(III) Determination. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2009, 20, 100–106.
- [15] Cai, X.; Kalcher, K.; Neuhold, C.; Diewald, W.; Magee, R.J. Voltammetric Determination of Gold Using a Carbon Paste Electrode Modified with Thiobenzanilide. *Analyst*, 1993, 118, 53–57.
- [16] Turyan, I.; Mandler, D. Chemically Modified Electrode for the Determination of Gold — an Electrochemical and Spectrophotometric Study. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1994, 349, 491–496.
- [17] Pascal, P.; Chaudron, G.; Massiot, H.; Michel, A.; Mondange, H.; Talbot-Besnard, S. Nouveau traité de chimie minérale. Tome XVII. Premier fascicule, Fer; Masson et Cie: Paris, 1967.
- [18] Wildermuth, E.; Stark, H.; Friedrich, G.; Ebenhöch, F.L.; Kühborth, B.; Silver, J.; Rituper, R. Iron Compounds. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [19] Pallardy, R. iron (Fe) | chemical element | Britannica.com <https://www.britannica.com/science/iron-chemical-element> (accessed Nov 23, 2016).
- [20] Garcia Rodriguez, A.M.; Garcia de Torres, A.; Cano Pavon, J.M.; Bosch Ojeda, C. Simultaneous Determination of Iron, Cobalt, Nickel and Copper by UV-Visible Spectrophotometry with Multivariate Calibration. *Talanta*, 1998, 47, 463–470.
- [21] Ramanjaneyulu, G.; Reddy, P.R.; Reddy, V.K.; Reddy, T.S. Spectrophotometric Determination of Iron in Trace Amount Using 5-Bromo-Salicylaldehyde Thiosemicarbazone. *IJC- Vol41A07 July 2002*, 2002.

- [22] Giokas, D.L.; Paleologos, E.K.; Tzouwara-Karayanni, S.M.; Karayannis, M.I. Single-Sample Cloud Point Determination of Iron, Cobalt and Nickel by Flow Injection Analysis Flame Atomic Absorption Spectrometry—application to Real Samples and Certified Reference Materials. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16, 521–526.
- [23] Feret, F. Routine Analysis of Iron Ores by X-Ray Spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 1982, 37, 349–357.
- [24] Lankosz, M.; Węgrzynek, D.; Rybińska-Gracek, M.; Marchut, A. Correction of Interelement Effects in X-Ray Fluorescence Analysis of Iron Ore. *Int. J. Rad. Appl. Instrum. [A]*, 1986, 37, 1205–1207.
- [25] Lee, S.; Kang, H.; Kwak, M.; Lee, Y.-J. Identification of Spinel Iron Oxide Nanoparticles by ^{57}Fe NMR. *J. Anal. Sci. Technol.*, 2011, 2, A84–A87.
- [26] McKenzie, K.J.; Marken, F. Direct Electrochemistry of Nanoparticulate Fe_2O_3 in Aqueous Solution and Adsorbed onto Tin-Doped Indium Oxide. *Pure Appl. Chem.*, 2009, 73, 1885–1894.
- [27] Encinas, P.; Lorenzo, L.; Tascón, M.L.; Vázquez, M.D.; Sánchez-Batanero, P. Electrochemical Study of iron(II) and iron(III) Compound Mixtures in the Solid State. Application to Magnetite Characterization. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 371, 161–166.
- [28] Andriamanana, A.; Lamache, M.; Bauer, D. Etude électrochimique de différentes ilménites. *Electrochimica Acta*, 1984, 29, 1051–1054.
- [29] Lamache, M. Electrode À Pâte de Carbone a Liant Electrolytique et Composés Electroactifs Peu Solubles Incorporés: Aspects Quantitatifs. *Electrochimica Acta*, 1979, 24, 79–84.
- [30] Trémillon, B. Electrochimie Analytique et Réaction En Solution - Tome 2 : Réactions et Méthodes Électrochimiques.; Masson: Paris, 1993; Vol. 2.
- [31] Trémillon, B. Electrochimie analytique et réactions en solution - Tome 1, Réactions en solution : Traitement analytique en vus de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation; Masson, 1993; Vol. 1.
- [32] Henn, F. Electrochimie – L3 Chimie-Physique et M1 Matériaux, 2006.
- [33] Girault, H.H. Electrochimie physique et analytique; Presses Polytechniques et Universitaires Romandes: Lausanne, 2001.
- [34] Desportes, C.; Duclot, M.; Fabry, P.; Fouletier, J.; Hammou, A.; Kleitz, M.; Siebert, E.; Souquet, J.-L. Electrochimie des solides; Grenoble sciences; Presses Universitaires de Grenoble: Grenoble, 1994.

Chapitre 3 :

Techniques expérimentales, matériaux de l'étude et méthodologie

Introduction.

Le présent chapitre comporte un aspect théorique (état de l'art sur la technique expérimentale mise en œuvre) et un aspect pratique, expérimental. La mise en œuvre de la partie expérimentale a nécessité la mobilisation d'une logistique comprenant du matériel et des produits chimiques.

Dans un premier temps, nous décrirons la technique expérimentale employée dans cette étude, à savoir la voltampérométrie cyclique. Ainsi, son principe de base sera exposé et les paramètres permettant l'exploitation des résultats seront décrits.

Ensuite, nous présenterons les matériels employés ainsi que les produits utilisés. Le rôle de chacun d'eux, sera clairement défini.

Pour terminer, les méthodologies ou procédures analytiques seront décrites. Cela inclut les conditions expérimentales, la préparation des différentes électrodes à pâte de carbone électroactive et les traitements appliqués au minerai géologique en vue de l'extraction du fer et/ou de l'or.

3.1. La voltammétrie cyclique

La voltampérométrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [1].

Pour une même réaction, la forme de la réponse voltampérométrique (voltamogramme) dépend d'un facteur essentiel qui est le *régime de transport diffusionnel* des espèces électroactives en solution, régime déterminé par les modalités instrumentales employées. Il y a ainsi plusieurs méthodes voltampérométriques se distinguant par des modalités différentes sur le plan instrumental : dispositif d'électrode indicatrice, mode de balayage du potentiel d'électrode, etc.

Avec un dispositif d'électrode indicatrice permettant d'opérer en régime de diffusion convective stationnaire, la méthode est dénommée *voltampérométrie en régime stationnaire*

ou *voltampérométrie hydrodynamique*. Le balayage de potentiel doit être relativement lent pour assurer une diffusion stationnaire.

En l'absence de toute convection, c'est-à-dire en régime de diffusion naturelle pure (dispositif d'électrode immobile ainsi que la solution électrolytique) ce sera la *voltampérométrie en régime de diffusion naturelle*. Elle a pour caractéristique principale de dépendre de la vitesse de balayage du potentiel, la quelle peut être rendue très élevée.

Par ailleurs, la réalisation de balayages aller et retour donne naissance à des figures présentant un tracé différent au retour et à l'aller. La méthode correspondante à cette procédure est la *voltampérométrie cyclique* [1].

Dans la suite, il sera question de la voltammétrie cyclique (ou cyclovoltammétrie).

3.1.1. Description de la voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une méthode d'analyse permettant de détecter et caractériser des composés oxydables et/ou réductibles en solution. C'est probablement la technique électroanalytique la plus universelle pour l'étude des propriétés redox des composés électroactives [2].

Dans une expérience de voltammétrie, un potentiel est appliqué au système, et le courant faradique de réponse est mesuré. La réponse au courant sur un intervalle de potentiels (une fenêtre de potentiels) est mesurée, partant d'une valeur initiale et avec une variation linéaire du potentiel jusqu'à une valeur limite pré-définie. À ce potentiel (parfois indiqué comme potentiel d'inversion ou de commutation), le sens du balayage de potentiel est inversé, et la même fenêtre de potentiel est balayée dans le sens opposée (d'où le terme cyclique). Ceci signifie que, par exemple, les espèces formées par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent être réduites lors du second balayage (inverse).

Pour la majorité des expériences, les espèces électroactives se trouvent sous la forme d'une solution. Mais dans notre cas, les espèces électroactives sont pour la plupart des analytes employés à l'état solide, sauf dans le cas des filtrats résultant de la lixiviation du minerai. La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure. La méthode utilise une *électrode de référence*, une *électrode de travail* (ou électrode indicatrice), une *contre-électrode* (aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire), et un *potentiostat* (générateur particulier permettant de maintenir automatiquement le

potentiel de l'électrode de travail, même sous courant). Un *électrolyte support* est habituellement ajouté à la solution afin d'assurer une *conductivité* suffisante. La combinaison du solvant, de l'électrolyte et du matériel d'électrode spécifique utilisé détermine le *domaine d'électroactivité* (domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant, ou l'électrolyte support, ne subissent pas de réactions d'oxydoréduction ; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisée).

3.1.2. Principe de la voltampérométrie cyclique

La technique consiste imposer une excitation en faisant varier linéairement avec le temps le potentiel d'électrode entre deux limites (le potentiel initial E_{in} et le potentiel final E_f) et à mesurer la réponse en courant à cette excitation.

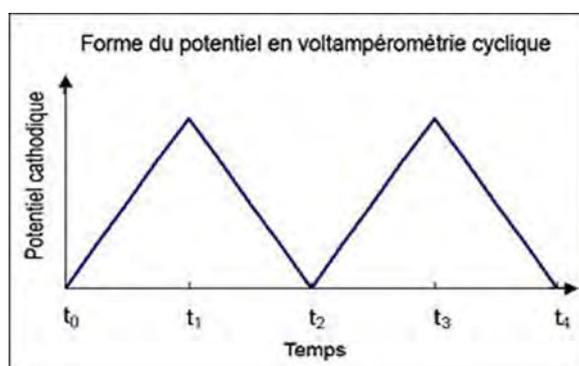


Figure 3.1 - Variation du potentiel en fonction du temps, en voltammétrie cyclique

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées sous forme de graphique donnant l'intensité (i) en fonction du potentiel (E). Le balayage qui s'en suit produit un *pic* (maximum de la caractéristique $i = f(E)$) de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. L'intensité du courant augmente lorsque le potentiel atteint la valeur du potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration de l'analyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra la valeur de potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation sera de manière usuelle, symétrique au pic de réduction. Nous connaissons par conséquent, l'information sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique [1].

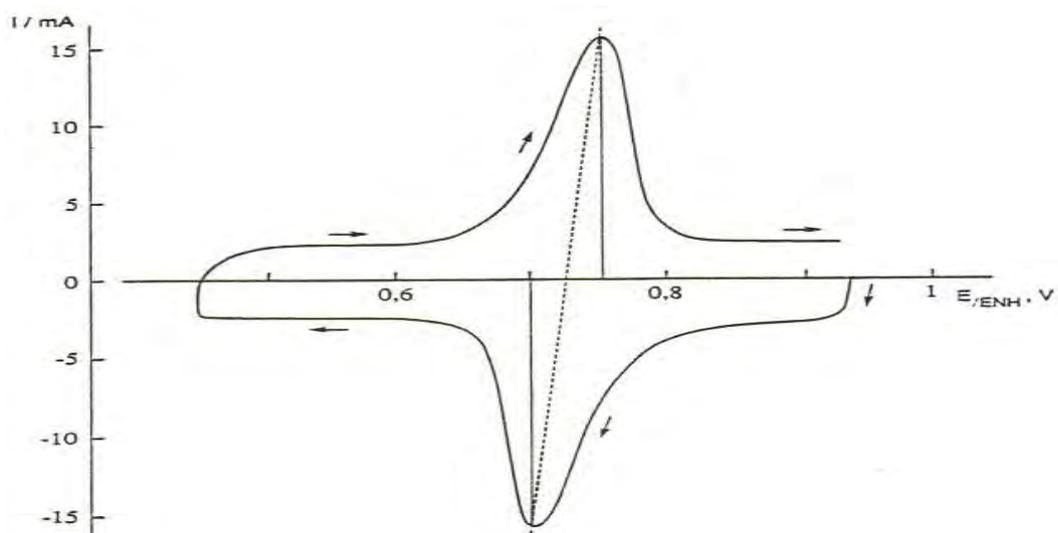


Figure 3.2 - Voltampérogramme expérimental obtenu avec une EPG, [1]

Etude théorique

En voltammétrie cyclique, le potentiel d'électrode $E(t)$ suit une loi affine de la variable t .

Dans le cas d'une oxydation, les équations sont respectivement pour les balayages aller et retour ;

$$E(t) = E_{in} + v_b t \quad \text{et} \quad E(t) = E_f - v_b t \quad (3.1)$$

Où v_b est la vitesse de balayage et peut varier de quelques millivolts par seconde à quelques millions de volts par seconde suivant les applications et la taille de l'électrode.

Les équations cinétiques se déduisent des équations générales en tenant compte de la loi de commande (3.1) et des *flux de convection nuls* pour les espèces électroactives volumiques puisque l'électrode est immobile et l'électrolyte au repos [3].

3.1.3. Effet de la complexation

La complexation des cations métalliques, par réaction des *ligands* (anions ou molécules porteurs de doublets électroniques libres, formant des liaisons de coordination avec les cations, accepteurs de doublets), a pour effet général d'abaisser la réactivité apparente des premiers vis-à-vis d'autres réactifs. Notamment, leur pouvoir oxydant devient plus faible et leur réduction (électrochimique ou chimique) par conséquent plus difficile à réaliser : des potentiels d'électrodes plus bas que lorsque les cations sont libres deviennent nécessaires pour déposer cathodiquement le métal.

Si, par complexation, le pouvoir oxydant d'un cation métallique est affaibli, le pouvoir réducteur du métal correspondant se trouve, corrélativement, renforcé par la présence d'un réactif complexant du cation (d'autant plus que le pouvoir de complexation de ce réactif est plus énergétique), et son oxydation anodique (comme son oxydation chimique) est ainsi facilitée c'est-à-dire se produit à partir de potentiels moins élevés.

Les éléments réduits à des potentiels redox négatifs sont généralement analysés sur une électrode de mercure (Hg), tandis que les éléments ayant un potentiel redox supérieur à 0,2 V sont analysés sur une électrode solide. Dans ce projet, nous utilisons une électrode à pâte de carbone, pour analyser des métaux (Au et Fe) ayant des potentiels redox supérieurs à 0,2 V.

3.1.4. Paramètres caractéristique d'un voltammogramme en VC

Les paramètres essentiels qui caractérisent un voltammogramme en voltammétrie cyclique sont les courants de pic anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}), et les potentiels de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) [2]. Ces paramètres permettent de déterminer, par des calculs, si le système redox est réversible (rapide), irréversible (lent) ou quasi-irréversible. Pour cela il est possible de procéder à la vérification des conditions suivantes [2,4-6]:

➤ Un *système réversible* (réaction contrôlée par la *diffusion*) est caractérisé par l'une des conditions suivantes :

✓ le potentiel formel du couple $E^{0'}$ est centré entre E_{pa} et E_{pc} . (la moyenne des pics)

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

✓ la séparation (ΔE_p) entre les potentiels de pic anodique et cathodique vérifie la relation ci-dessous pour toutes les vitesses de balayage ;

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059}{n} V = \frac{59}{n} mV$$

où n est le nombre d'électrons transférés durant la réaction. (NB : dans la réalité, la valeur mesurée de ΔE_p est généralement légèrement supérieure à 59 mV/n, du fait de la résistance ohmique non compensée de la solution)

✓ les potentiels de pic sont indépendants de la vitesse de balayage du potentiel ;
 ✓ les intensités des courants de pics anodique et cathodique sont identiques en valeur absolue et leur rapport reste égal à l'unité ;

$$|I_{pa}/I_{pc}| = 1$$

- ✓ les courants de pic sont proportionnels à la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel. Les tracés de I_p vs \sqrt{v} donnent des courbes linéaires ;
- Pour un système *irréversible* (réaction contrôlée par un *transfert de charge*) ou *quasi-irréversible*, les pics ont des amplitudes plus faibles et l'écart entre les potentiels anodique et cathodique est plus grand. Ces derniers dépendent de la vitesse de balayage et se déplacent avec la variation de la vitesse de balayage. Dans ces situations, les conditions suivantes sont vérifiées :
 - ✓ l'écart entre les pics est plus grand que le potentiel de Nernst : $\Delta E_p > \frac{59 \text{ mV}}{n}$;
 - ✓ ΔE_p est proportionnelle à la vitesse de balayage v (courbe $\Delta E_p/v$ est linéaire).
 - ✓ I_p croît linéairement en fonction de E_p (courbe I_p/E_p est linéaire)

Le processus réactionnel est une adsorption si les courants de pic sont proportionnels à la vitesse de balayage (la courbe I_p / v est linéaire).

3.2. Matériels et produits utilisés

3.2.1 Appareillage

La voltammétrie cyclique a été réalisée à l'aide d'un Potentiostat/Galvanostat Uniscan Instruments PG580. Et la méthode des trois électrodes a été utilisée :

- ✓ une électrode de référence ECS (Hg/Hg₂Cl₂/KCl,sat.) REF 421, fabriquée par Radiometer Analytical S.A., avec un potentiel de référence constant, $E_{ECS} = 241 \text{ mV}$;
- ✓ une électrode auxiliaire en platine assure le passage du courant dans la cellule et sa mesure ;
- ✓ une électrode à base de pâte de carbone réalisée au laboratoire a servi d'électrode de travail.

La figure ci-dessous présente la cellule électrolytique qui contient l'électrolyte support dans le quel plongent les trois électrodes.

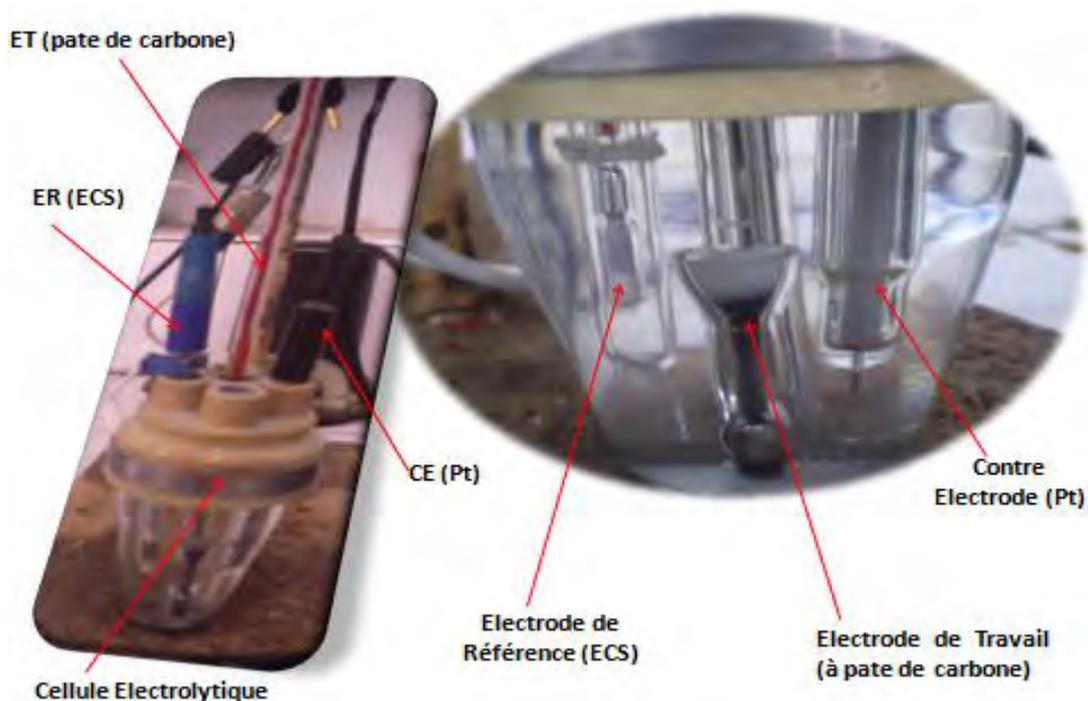


Figure 3.3 - Electrodes plongées dans la cellule électrolytique, [Photo ; M.B. Diédhiou]

Ces trois électrodes sont reliées à l'entrée du potentiostat décrit ci-dessus et qui fournit automatiquement la tension électrique V entre l'électrode de travail (ET) et la contre électrode (CE) nécessaire pour que la tension entre ET et l'électrode de référence (ER) (soit, $\Delta E = E_{ET} - E_{ER}$) soit maintenue égale à une valeur de consigne [1]. La sortie du potentiostat est reliée à un ordinateur de type Pentium (R) 4, CPU 2,60 GHz, RAM 256Mo de marque HP, sur lequel est installé le logiciel UiEchim Version 1.64. Ce dernier permettra à la fois de contrôler le potentiostat et de visualiser sur l'écran de l'ordinateur les courbes résultantes de l'analyse.

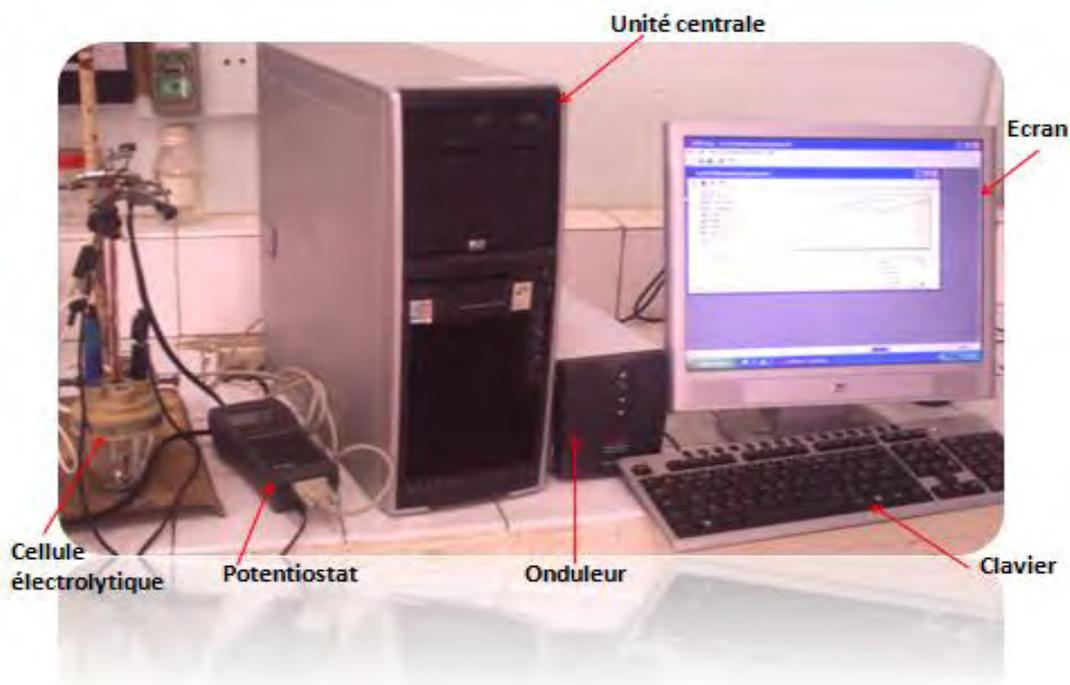


Figure 3.4 - Unité de travail [Photo ; M.B. Diédhiou]

Les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance de précision de type DENVER INSTRUMENT (Max 210g, $d = 0,1$ mg) et les prélèvements de solution sont faits à l'aide d'une micro pipette de type NICHIRYO, model 5000DG.

3.2.2 Produits et échantillons

Une solution de HCl (ou de H_2SO_4) 2 M, obtenue par dilution d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique (ou sulfurique) concentré avec de l'eau distillée a servi à la fois d'électrolyte support et de liant dans la pâte de carbone. Les solutions commerciales d'acide chlorhydrique (38 % ; $d = 1,19$) et d'acide sulfurique (95% ; $d = 1,84$) sont obtenues respectivement de Panreac et de Scharlau.

L'acide nitrique HNO_3 (62 % ; $d = 1,38$) est utilisé d'une part comme solvant d'extraction et d'autre part pour la préparation de l'eau régale.

La poudre de graphite pure (grade II), produite par JMC sera le composant de base dans la préparation des pâtes. Cette poudre de carbone renferme les caractéristiques requises pour un matériau d'électrode et qui sont décrites dans le *chapitre 1*.

L'oxyde d'or pur Au_2O_3 et le sulfate de fer(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ont servi d'analytes possédant respectivement les éléments Au et Fe comme substances électroactives. Ces produits ont donc permis de déterminer les comportements électrochimiques de l'or et du fer.

L'oxyde d'or utilisé contient jusqu'à 85-86 % de Au, et est un produit de Aldrich Chem.

Le sulfate de fer (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, mini. 99,5 % ; de qualité Pro analysis est obtenu de Merck.

L'échantillon de minerai est une matrice géologique provenant des sondages miniers du prospect de Massawa, région de Kédougou. Cette région située au Sud-Est du Sénégal abrite des gisements de mines exploités par divers opérateurs. Cet échantillon est le principal analyte qui fait l'objet de cette étude de caractérisation.

3.3. Extraction du fer dans le minerai

Afin de supprimer ou réduire les interférences du signal du fer sur celui de l'or, il a été procédé à l'extraction du fer dans la matrice géologique. Pour ce faire, nous avons utilisé un procédé d'extraction solide-liquide basé sur le principe de la lixiviation qui est une opération de séparation beaucoup appliquée dans le domaine minier. L'acide nitrique de par ses propriétés a été utilisé pour faire passer le fer en solution.

4 g du minerai sont pesés à l'aide de la balance mentionnée ci-dessus et introduits dans un bécher en verre. Un volume de 20 mL d'acide nitrique concentré (62 % ; $d = 1,38$) est prélevé à l'aide d'une éprouvette puis versé dans le bécher. Le mélange est ensuite soumis à une forte agitation à l'aide d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique. L'agitation est maintenue pendant 48 heures. Le mélange est ensuite laissé au repos pendant près d'un quart d'heure avant que le surnageant ne soit séparé de la boue par filtration. Le filtrat est recueilli dans un flacon sec et bien nettoyé. Quant à la boue, elle a été lavée avec l'acide nitrique suivi d'un deuxième lavage à l'eau distillée. Cette boue est ensuite séchée à l'étuve avant d'être finement broyée puis conditionnée dans un flacon.

Le filtrat recueilli et le résidu (boue séchée puis broyée) obtenu seront caractérisés par voltammétrie cyclique. Pour cela, on les utilisera dans la préparation de la pâte de carbone électroactive. Le premier sera utilisé comme liant susceptible de contenir le fer dissout

comme substance électroactive et le second sera directement mêlé à la poudre de carbone avant l'ajout du liant pour former la pâte.

Dans ces conditions, l'acide nitrique n'a aucun effet sur l'or. Par contre le fer sera totalement ou partiellement dissout et passera dans la phase liquide (filtrat)

3.4. Lixiviation du minerai avec l'eau régale

La lixiviation est un procédé d'extraction solide-liquide très utilisé dans le traitement des minerais. Elle consiste de manière schématique à mettre en contact l'échantillon avec une solution lixiviante qui permet de dissoudre et par conséquent d'extraire la substance ciblée.

La solution de lixiviation utilisée dans notre cas est l'eau régale. Cette solution est un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique concentrés (ratio 3:1, (v/v)) qui a un pouvoir oxydant puissant lui permettant de dissoudre les métaux précieux dont l'or [7–9]. Il faut préciser que l'eau régale a une durée de vie limitée, elle se décompose au fur du temps et perd ses propriétés après quelques jours de stockage. Il est donc conseillé de la préparer uniquement quand elle doit faire l'objet d'une utilisation dans un court délai.

Pour ce faire, nous avons prélevé 30 mL d'acide chlorhydrique concentré (38 % ; $d = 1,19$) et 10 mL d'acide nitrique concentré (62 % ; $d = 1,38$) à l'aide d'une éprouvette. Les volumes sont ensuite mélangés pour former l'eau régale. Les proportions respectent le ratio 3:1 [9].

Nous avons pesé 4 g du minerai dans un bécher en verre auquel on ajoute 20 mL de l'eau régale fraîchement préparée. Ce mélange est soumis à une forte agitation magnétique pendant 48 heures. Après quelques minutes de décantation (25 min) nous avons procédé à la filtration pour recueillir le surnageant dans un flacon sec et bien propre. La boue est lavée successivement avec l'acide chlorhydrique et l'eau distillée. Elle est ensuite sachée à l'étuve avant d'être finement broyée et conditionnée dans un flacon.

Ce filtrat est susceptible de contenir des espèces électroactives dissoutes. Ces dernières seront caractérisées par voltampérométrie cyclique en se servant du filtrat comme liant pour fabriquer des pâtes de carbone électroactives.

3.5. Préparation des électrodes à pâte de carbone électroactive

La confection des électrodes à pâte de carbone se fait en deux étapes. Dans un premier temps, il y aura la préparation de la pâte à partir de ses différents composants. Dans la deuxième étape, on procède à l'incorporation de la dite pâte dans le corps de l'électrode.

3.5.1. Electrode à pâte de carbone électroactive

La pâte de carbone a été préparée suivant un protocole classique [10,11], en mélangeant 57 mg de poudre de carbone graphite (95%) et une quantité de 3 mg de l'échantillon électroactif (finement broyé) (5%) dans un petit mortier en porcelaine. Après ajout du liant (40 μ L) au mélange binaire, l'ensemble est malaxé manuellement à l'aide d'un pilon d'agate, jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Les échantillons électroactifs employés sont successivement l'oxyde d'or Au_2O_3 , le sulfate de fer $FeSO_4$, le minerai géologique et les résidus issus de la lixiviation du minerai avec l'acide nitrique et l'eau régale. Pour chaque échantillon, deux types de pâte sont préparés, l'une avec l'acide chlorhydrique comme liant et l'autre où l'acide sulfurique fait office de liant. Dans cette catégorie, l'électrolyte support employé dans la cellule est à chaque fois de même nature que le liant.

La deuxième catégorie de pâte employée dans ce travail est celle obtenue avec les filtrats recueillis des opérations de traitement du minerai, décrites plus haut. Elle est constituée de 57 mg de la poudre de graphite auxquels nous avons ajouté 40 μ L du filtrat qui substitue les liants classiques utilisés dans la première catégorie. La substance électroactive est composée des espèces dissoutes dans le liant (Fe ou Au). Le mélange est ensuite bien malaxé pour former une pâte homogène.

3.5.2. Electrode à pâte de carbone électroactive modifiée

Du fait de la présence d'un composé électroactif dans la pâte, les EPCE étaient souvent considérées comme des électrodes à pâte de carbone modifiée (EPCM). De ce fait, peu d'étude sont rapportées sur la modification des EPCE. Toutefois, il est vraisemblable que l'ajout d'une substance modificatrice dans la pâte contenant déjà un composé électroactif pour obtenir une électrode à pâte de carbone modifiée à composé électroactif incorporé (EPCEM), pourrait considérablement améliorer les caractéristiques, par conséquent les performances analytiques de ce capteur.

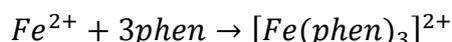
La substance utilisée dans ce travail pour la modification de la pâte est l'orthophénanthroline (1,10-phenanthroline) qui est un ligand bidentate beaucoup utilisé pour la détermination du fer [12]. Cette électrode a donc servi à la caractérisation du fer.

Le mélange est obtenu en associant 76,8 % de poudre de carbone graphite avec 17,4 % d'une poudre fine de la substance servant de modificateur et 5,8% de l'échantillon électroactif (FeSO₄ ou minerai). Après avoir bien malaxé, nous avons ajouté le liant HCl.

En effet, le ratio du ligand phen est calculé en fonction de la masse du cation selon la méthode de Job sur la variation continue. Considérant l'équation suivante, la méthode stipule que la quantité maximale de complexe est obtenu quand le rapport des quantités du ligand et du cation métallique est égal x/y .



Pour ce qui concerne le présent travail, l'équation de complexation qui pourrait avoir lieu dans la pâte modifiée est la suivante :



Le ratio des masses entre le ligand phen et le cation Fe²⁺ est 1/3. Le rapport des masses qui correspondent aux pourcentages mentionnés ci-dessus est conforme à cette règle. Toutefois, nous sommes sûr d'avoir un excès d'orthophénanthroline puisque le cation métallique, Fe²⁺, ne représente pas la totalité de la masse de l'échantillon électroactive (FeSO₄ ou minerai).

Chaque pâte est utilisée aussitôt après sa conception. Le temps d'homogénéisation peut durer de 5 à 10 minutes.

Par la suite, la pâte a été insérée manuellement dans la cavité cylindrique du corps de l'électrode en verre. Cette dernière est un tube en forme de la lettre J, scellé au fond par un disque en carbone vitreux, qui assure le contact électrique avec le circuit extérieur via le mercure introduit dans l'autre compartiment et le fil en cuivre qui y est inséré, et qui sera relié directement au câble du potentiostat. Pour éviter la diffusion des substances solubles hors de l'électrode, du gel de silice sera utilisé pour fermer la cavité contenant la pâte.

L'électrode à pâte de carbone à composé électroactif incorporé, ainsi obtenue est illustrée par la *figure 3.5*.

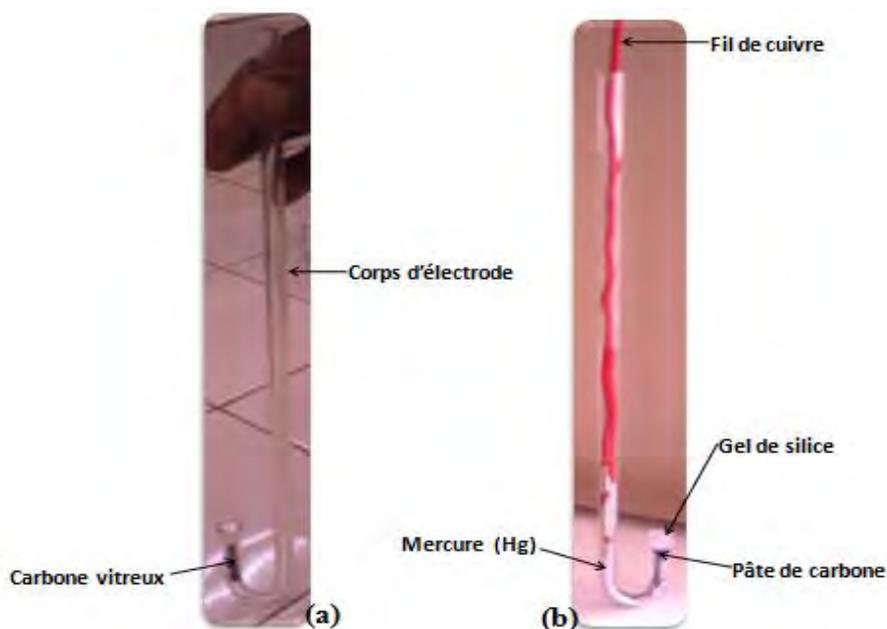


Figure 3.5 - (a) : Corps d'électrode ; (b) : Electrode préparée [Photo ; M.B. Diédhiou]

3.6. Procédure Analytique

Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante.

Les trois électrodes précédemment décrites sont immergées dans une cellule électrochimique de 150 ml de volume, contenant 2 M d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique comme électrolyte support.

Les paramètres opératoires du potentiostat (potentiels initial et final, vitesse de balayage, etc.) sont programmés à partir de l'interface du logiciel UiEchim. Après exécution, les variations du courant en fonction du potentiel peuvent y être également observées.

Avant de commencer l'analyse d'un échantillon, nous procédons à chaque fois au « nettoyage » de l'électrode. Pour cela une pâte formée uniquement de poudre de graphite et du liant (HCl ou H₂SO₄) est incorporée dans l'électrode. Cette dernière est plongée dans la cellule puis soumise à un potentiel de 1 volt pendant environ 30 min. Cette opération a pour effet de dissoudre les espèces qui se seraient déposées sur l'électrode au cours des manipulations antérieures. Elle permet donc un renouvellement de la surface du carbone vitreux situé au fond de la cavité.

Etant donné qu'on fait réagir directement un solide, on balaie lentement pour donner du temps à la diffusion et à la solubilisation des substances (pour ne pas influencer sur les réactions qui peuvent se produire). Ceci est en conformité avec les travaux antérieurs ayant

utilisés cette méthode avec des vitesses faibles comme 0,5 mV/s [13–15], 1 mV.s⁻¹ [16,17], 2 mV.s⁻¹ [11,18]. Les mesures sont donc réalisées pour la plupart, avec une vitesse de balayage de potentiel de 1 mV/s.

Conclusion

Cette partie a permis de s'approprier le principe de base de la voltammétrie cyclique et de comprendre l'utilisation des paramètres caractéristiques de cette technique instrumentale pour l'interprétation des voltampérogrammes. Elle nous a permis de maîtriser les conditions d'étude et de bien définir les modes opératoires qui incluent la conception des électrodes à pâte de carbone électroactive, les traitements d'extraction appliqués au minerai et la procédure analytique.

Références bibliographiques

- [1] Tremillon, B. *Electrochimie Analytique et Réactions En Solution Tome 2. Réactions et Méthodes Electrochimiques.*
- [2] Kissinger, P.T.; Heineman, W.R. *Cyclic Voltammetry. J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 702–706.
- [3] Girault, H.H. *Electrochimie physique et analytique; Presses Polytechniques et Universitaires Romandes: Lausanne, 2001.*
- [4] Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications; Wiley, 2000.*
- [5] Jr, D.K.G. *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms; 1 edition.; Wiley-VCH: New York, N.Y., 1993.*
- [6] Wang, J. *Analytical Electrochemistry; 3rd ed.; John Wiley & Sons, 2006.*
- [7] Gowing, C.J.B.; Potts, P.J. *Evaluation of a Rapid Technique for the Determination of Precious Metals in Geological Samples Based on a Selective Aqua Regia Leach. Analyst*, **1991**, 116, 773–779.
- [8] Terashima, S. *Determination of Gold in Sixty Geochemical Reference Samples by Flameless Atomic Absorption Spectrometry. Geostand. Newsl.*, **1988**, 12, 57–60.
- [9] Etoubleau, J.; Cambon, P.; Fouquet, Y.; Henry, K.; Moal, S. *Séparation Des Métaux Nobles (Pt, Au) D'une Matrice Géologique Par Chromatographie D'échange D'ions et Détermination Par Spectrométrie de Fluorescence X. J. Phys. IV Colloq.*, **1996**, 06, C4-843-C4-852.
- [10] Sharara, Z.Z.; Vittori, O.; Durand, B. *Electrochemical Oxidation of Divalent Iron Mixed Oxides Using Carbon Paste Electrodes. Electrochimica Acta*, **1984**, 29, 1689–1693.
- [11] Mouhandess, M.T.; Chassagneux, F.; Durand, B.; Sharara, Z.Z.; Vittori, O. *Some Advantages of Carbon Paste Electrodes in the Morphological Study of Finely Divided Iron Oxides. J. Mater. Sci.*, **1985**, 20, 3289–3299.
- [12] Mattos, C. dos S.; do Carmo, D.R.; de Oliveira, M.F.; Stradiotto, N.R. *Voltammetric Determination of Total Iron in Fuel Ethanol Using a 1,10 Fenantroline/Nafion Carbon Paste-Modified Electrode. Int. J. Electrochem. Sci.*, **2008**, 3, 338–345.
- [13] Lorenzo, L.; Encinas, P.; Tascón, M.L.; Vázquez, M.D.; Francisco, C. de; Sánchez-Batanero, P. *Electrochemical Study of Manganese and Iron Compounds at Carbon Paste Electrodes with Electrolytic Binder. Application to the Characterization of Manganese Ferrite. J. Solid State Electrochem.*, **1997**, 1, 232–240.
- [14] Encinas Bachiller, P.; Tascon Garcia, M.L.; Vazquez Barbado, M.D.; Sanchez-Batanero, P. *Electroanalytical Study of Copper and Iron Compounds in the Solid State: Application to Copper Ferrite Characterization. J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 367, 99–108.
- [15] Encinas, P.; Lorenzo, L.; Tascón, M.L.; Vázquez, M.D.; Sánchez-Batanero, P. *Electrochemical Study of iron(II) and iron(III) Compound Mixtures in the Solid State. Application to Magnetite Characterization. J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 371, 161–166.
- [16] Lamache, M. *Electrode À Pâte de Carbone a Liant Electrolytique et Composés Electroactifs Peu Solubles Incorporés: Aspects Quantitatifs. Electrochimica Acta*, **1979**, 24, 79–84.
- [17] Andriamanana, A.; Lamache, M.; Bauer, D. *Etude électrochimique de différentes ilménites. Electrochimica Acta*, **1984**, 29, 1051–1054.
- [18] Bennouna, A.; Durand, B.; Vittori, O. *Influence Des Ions Chlorure Sur La Reduction Electrochimique Du chrome(VI). Electrochimica Acta*, **1986**, 31, 831–835.

Chapitre 4 :

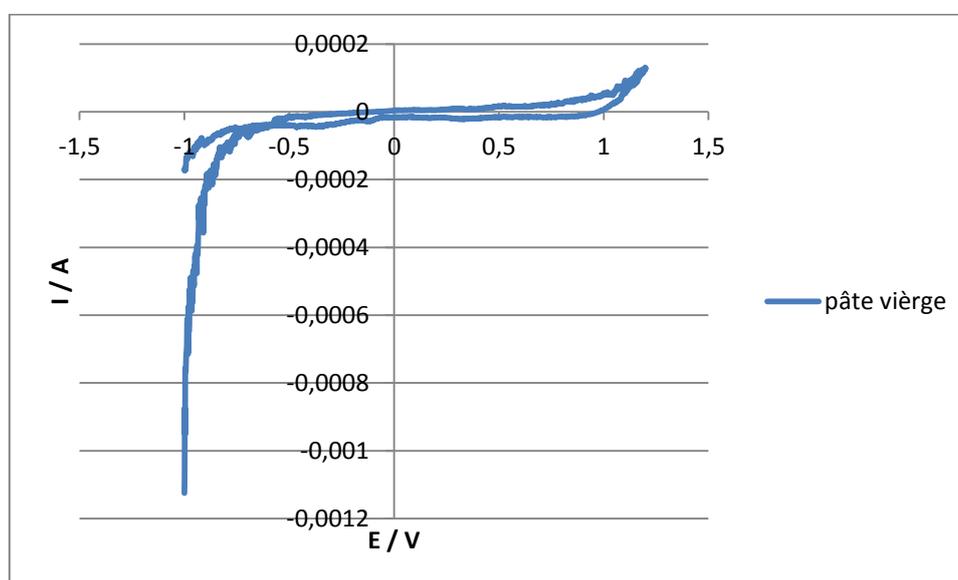
Exploitation des différents résultats

Introduction

Ce chapitre est dédié à l'analyse et à la discussion des données qui résultent de la mise en œuvre expérimentale de l'électrode à pâte de carbone électroactive. Il comporte 3 parties. La première partie s'intéresse à la caractérisation de l'or à partir de son oxyde (Au_2O_3). Pour cela, deux électrolytes sont utilisés : il s'agit des acides chlorhydrique et sulfurique. La deuxième partie se focalise sur le comportement électrochimique du fer dans les mêmes conditions que l'or. L'interaction de ce substrat sur une électrode modifiée avec l'orthophenanthroline est aussi étudiée. Enfin la dernière partie concerne l'application du procédé à la caractérisation d'un minerai géologique. Le travail préliminaire du chapitre porte sur l'optimisation de la fenêtre d'électroactivité de l'EPCE conçue.

4.1. Détermination de la fenêtre d'électroactivité de l'EPCE

L'analyse d'une pâte vierge, constituée uniquement de poudre de carbone et de liant (HCl 2 M), a permis de déterminer la fenêtre d'électroactivité de notre électrode de travail, c'est-à-dire le domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant, ou l'électrolyte support, ne subit pas de réaction d'oxydoréduction; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisée. La courbe fournie à la *Figure 4.1* illustre le résultat obtenu.



Ce graphe traduit l'absence de réaction électrochimique notable et prédit que tout pic qui sera ensuite observé dans ce domaine avec les mêmes conditions, sera attribué à l'existence d'un élément réactif dans l'échantillon mêlé au carbone lors de la préparation de la pâte. Sur la

figure 4.1, la fenêtre d'électroactivité s'étend donc sur environ 2,2 V, de -1 à +1,2 V. Toutefois d'autres résultats non présentés indiquent la possibilité de balayer jusqu'à 1,3 V. Lorsque le balayage de potentiel dépasse la valeur de 1,4 V, il se produit une réaction qui s'accompagne d'un dégagement de gaz, probablement du H₂, ce qui a pour conséquence de dégrader l'électrode par expulsion la pâte hors de la cavité.

Les résultats obtenus indiquent l'absence de pic de réduction du dioxygène, qui se situerait autour de -0,3 V/ECS. Cette observation s'interprète par une très faible présence de dioxygène adsorbé dans la pâte de carbone ainsi conçue.

Les courbes enregistrées dans cette situation montrent que l'électrode à pâte de carbone ainsi conçue, génère un courant résiduel trop faible dans tous les électrolytes employés.

4.2. Caractérisation de l'oxyde d'or (Au₂O₃)

4.2.1. Réduction électrochimique de l'oxyde d'or en milieu HCl 2 M.

Le comportement de l'électrode en présence d'oxyde d'or (Au₂O₃) a été étudié en incorporant une pâte (40 mg) constituée de poudre de graphite et d'oxyde d'or pur (selon le ratio massique 19 :1) avec 40 µL de HCl 2M comme liant. La **Figure 4.2** montre le voltammogramme obtenu.

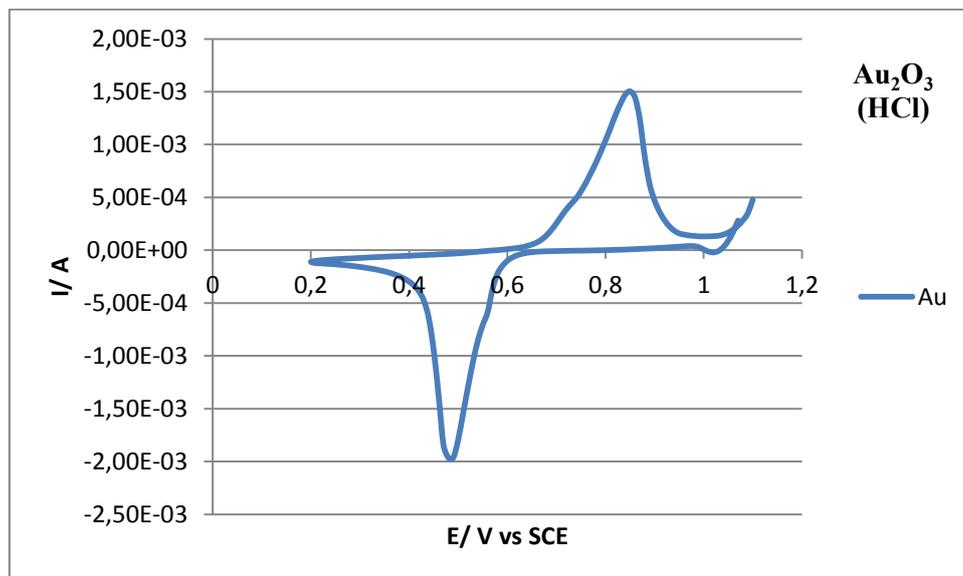


Figure 4. 2 – Voltammogramme, oxyde d'or : carbone (1:19) ; milieu HCl 2M ; v = 1 mV/s

Au premier balayage cathodique des potentiels, un pic de réduction a été enregistré à 0,480 V. Des valeurs similaires ont été rapportées dans la littérature pour la réduction de Au(III) [1] et la réduction de $AuCl_4^-$ [2]. La réaction électrochimique probable, liée à la réduction de Au_2O_3 en Au, fut mentionnée par M. Rajčić-Vujasinović et al. [3] et correspond à l'équation (4.1) :



Au balayage retour, un pic d'oxydation est observé à 0,850 V. Cette valeur est inférieure au potentiel d'oxydation du couple Au^{3+}/Au (1,5 V). Ce qui pourrait traduire la formation du complexe $AuCl_4^-$ conformément à l'équation (4.2).



Ainsi, la formation d'un complexe entre les ions Cl^- et Au^{3+} , a permis de rabaisser le potentiel d'oxydation et a donné par conséquent, la possibilité d'observer l'oxydation de l'or dans la fenêtre d'électroactivité précédemment définie.

4.2.2. Réduction électrochimique de l'oxyde d'or en milieu H_2SO_4 2 M.

L'or a été ensuite analysé en milieu acide sulfurique, non complexant. La pâte est préparée dans les mêmes proportions, seul le liant HCl a été remplacé par H_2SO_4 . Le résultat est représenté par la *figure 4.3*.

Le premier balayage de potentiel est orienté dans le sens cathodique, il en résulte un pic de réduction bien défini et qui se situe à 0,585 V. Au balayage retour, on assiste au phénomène inverse, l'or réduit auparavant se réoxyde lorsque le balayage de potentiel atteint la valeur de 1,016 V.

Nous remarquons que les intensités des courants de pic sont plus faibles que celles obtenues avec le même substrat en milieu HCl. Par contre les potentiels de pic sont obtenus à des valeurs plus élevées.

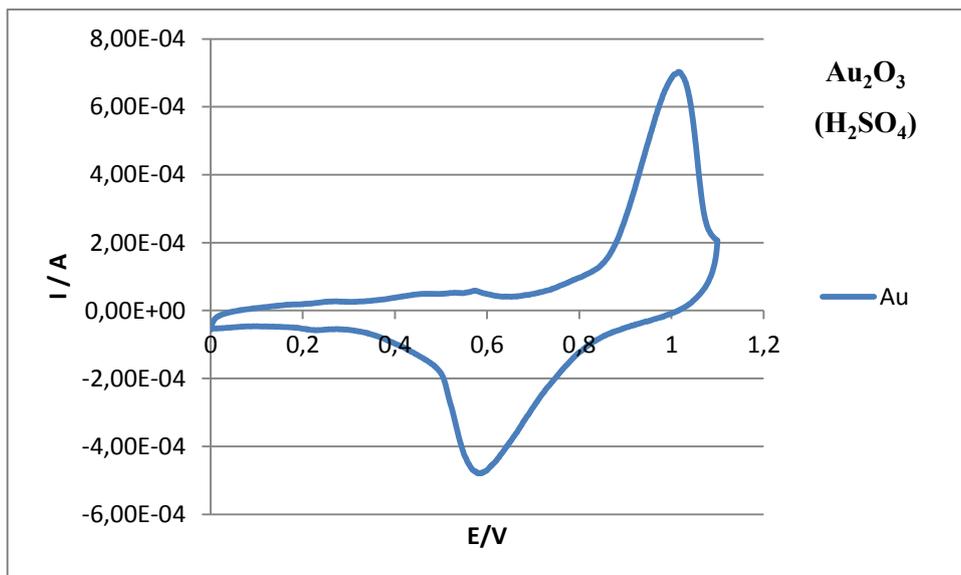


Figure 4. 3 – Voltammogramme d'oxyde d'or ; ratio oxyde :carbone (1:19) ;milieu H₂SO₄ 2 M ; v = 1 mV/s

Sur la **figure 4.4**, on constate qu'en commençant le balayage de potentiel vers les valeurs des potentiels croissants (sens anodique), aucun signal significatif n'a été enregistré, par contre le balayage cathodique correspondant à ce premier cycle fournit un pic de réduction. A la suite de ce pic, le cycle consécutif quant à lui, produit un signal anodique et un signal cathodique similaire au précédent (premier cycle). Ces observations s'interprètent facilement.

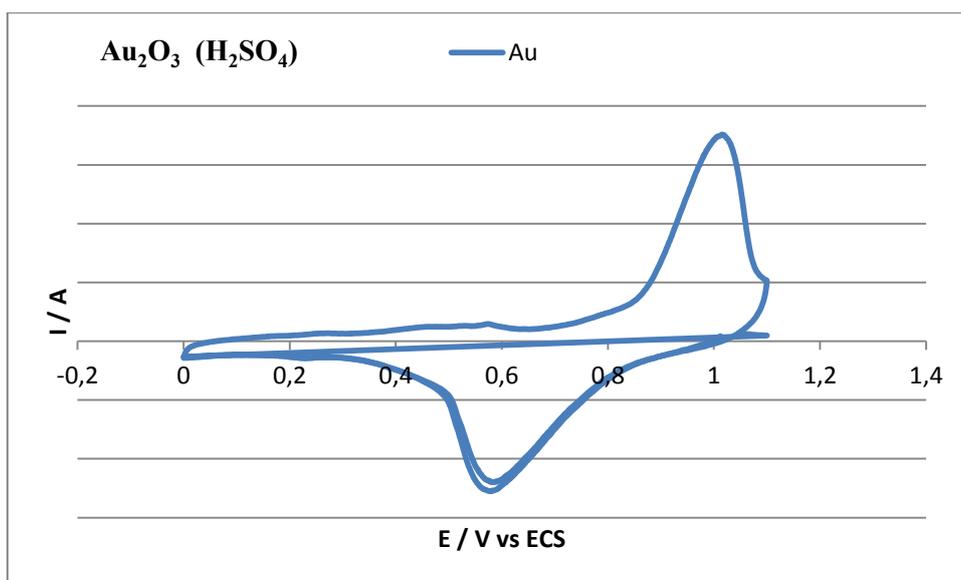


Figure 4. 4 - Voltammogramme d'oxyde d'or, ratio oxyde : carbone (1:19);milieu H₂SO₄ 2 M ; v = 1 mV/s

Le fait que le premier balayage anodique ne fournit aucun pic et que celui dans le sens cathodique permet d'enregistrer un pic de réduction signifie que l'or se trouvait initialement à l'état oxydé et très probablement à l'état Au(III), car le degré d'oxydation +1 est très peu stable et se dismute rapidement en milieu acide (voir *chapitre 2*). Ce qui est d'ailleurs conforme à la formule chimique du substrat étudié, Au₂O₃, dans laquelle le métal précieux est à l'état d'oxydation +III.

En plus de cette hypothèse, nous remarquons que la moyenne des potentiels de pics ($E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$) est plus proche du potentiel standard du couple Au³⁺/Au que de celui de Au⁺/Au. Les potentiels standards de ces couples sont fournis au *chapitre 2*.

4.2.3. Etude de la cinétique à la surface de l'électrode

Le processus réactionnel au niveau de l'électrode à pâte de carbone contenant de l'or comme substance électroactive, a été étudié en considérant la vitesse de balayage de potentiel, qui est un paramètre corrélé à la cinétique de la réaction électrochimique qui se produit à l'EPCE.

Pour étudier le phénomène, il convient de faire varier la vitesse de balayage de potentiel. Le résultat obtenu en faisant croître la vitesse de 1 à 4 mV.s⁻¹ est représenté à la *figure 4.5*.

Nous observons un accroissement des amplitudes des pics anodique et cathodique, traduisant une augmentation des valeurs absolues des intensités des courants de pic. En plus, cette variation de vitesse entraîne un déplacement des positions des pics. Les potentiels d'oxydation se déplacent vers les valeurs positives, alors que ceux relatifs à la réduction sont décalés en sens inverse.

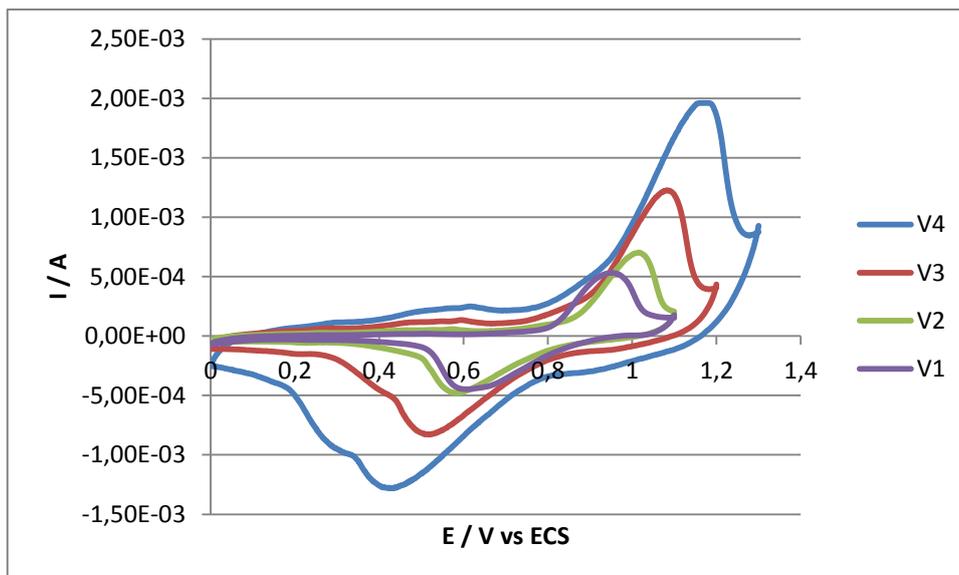


Figure 4. 5 - Voltammogramme d'oxyde d'or, ratio oxyde : carbone (1:19); milieu H₂SO₄ 2 M ; v = 1-4 mV/s.

Le **tableau 4.1** rassemble les valeurs des potentiels de pic obtenus pour l'oxyde d'or pur dans les deux milieux, ainsi que la variation de potentiel entre les pics anodique et cathodique calculée par la formule ci-dessous :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$$

Le calcul de ΔE_p indique un écartement relativement grand entre les pics anodique et cathodique.

Le **tableau 4.2** contenant les intensités des courants de pic renseigne sur le rapport entre les courants anodique et cathodique. La valeur du rapport est différente de 1 dans les deux électrolytes. Il est toutefois utile de remarquer que la valeur obtenue dans le milieu HCl est plus proche de 1.

Tableau 4. 1 - Potentiels de pic de Au₂O₃ dans les deux électrolytes utilisés.

Au ₂ O ₃ – Electrolytes		E _p (V)		
		E _{pa}	E _{pc}	ΔE _p
Au ³⁺ / Au	HCl	0,850	0,480	0,370
	H ₂ SO ₄	1,016	0,585	0,431

Tableau 4. 2 - Courants de pic de Au₂O₃ dans les deux électrolytes utilisés.

Au ₂ O ₃ – Electrolytes		I _p (A)		
		I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}
Au ³⁺ / Au	HCl	15,04.10 ⁻⁰⁴	-19,64.10 ⁻⁰⁴	0,766
	H ₂ SO ₄	7,03.10 ⁻⁰⁴	-5,10.10 ⁻⁰⁴	1,378

De plus, le tracé de la courbe du courant de pic en fonction du potentiel de pic (I_p vs E_p), fournit une allure linéaire (*figure 4.6*)

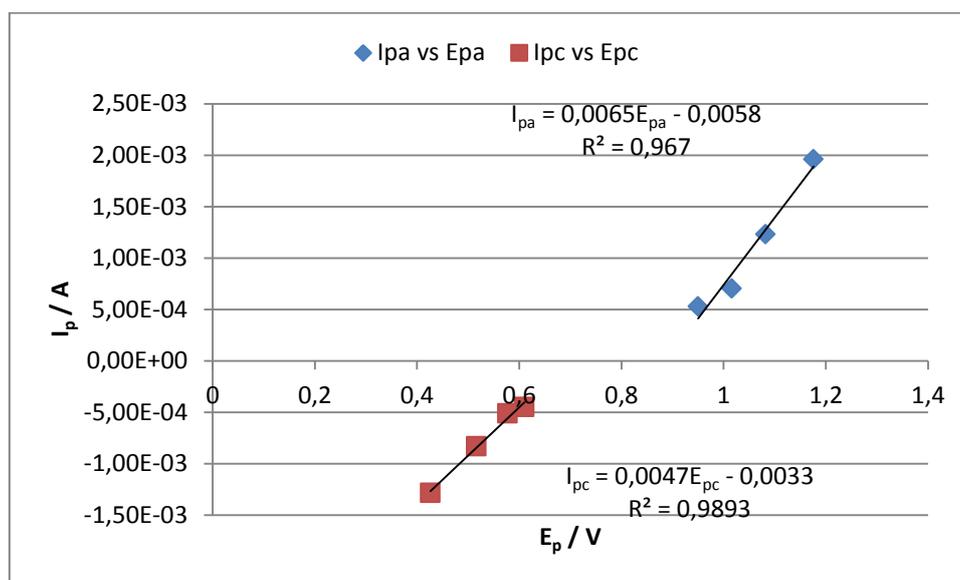


Figure 4. 6 - Courant de pic en fonction des potentiels de pic.

Toutes ces observations précédemment décrites impliquent que le comportement de Au₂O₃ sur l'électrode à pâte de carbone électroactive en présence de H₂SO₄, renvoie à un système quasi-irréversible.

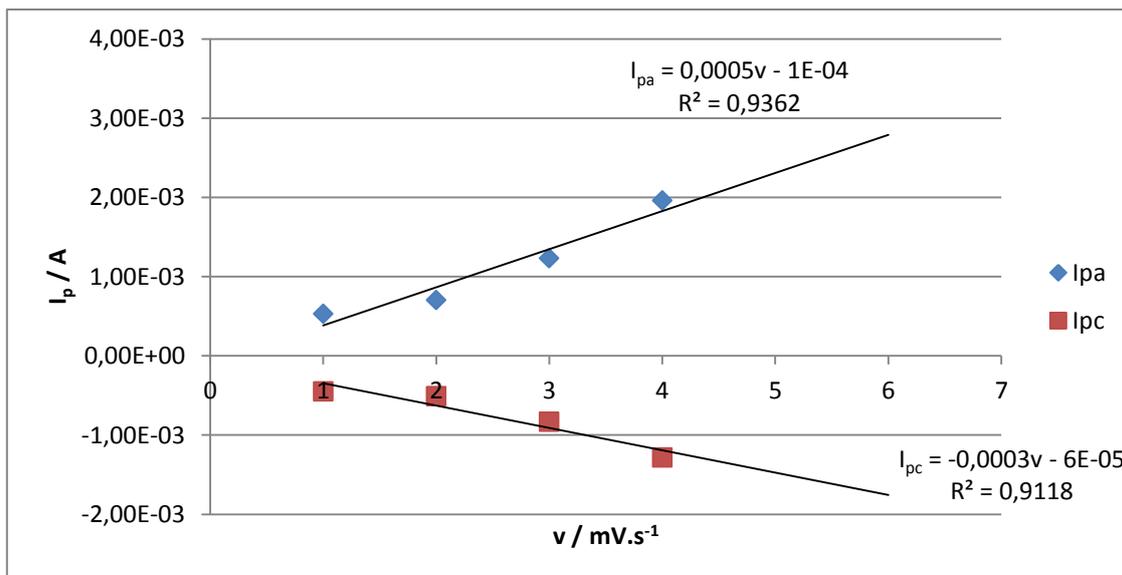


Figure 4. 7 - Courant de pic en fonction de la vitesse.

En traçant le courant de pic en fonction de la vitesse de balayage du potentiel (I_p vs v), nous obtenons des courbes linéaires (*figure 4.7*). Ce résultat indique que la réaction au niveau de l'électrode est contrôlée par une adsorption

4.2.4. Effet du milieu d'étude sur les courbes du système de l'or.

La *figure 4.8* offre un aperçu comparatif des comportements électrochimiques de l'or dans les deux électrolytes supports utilisés, à savoir l'acide chlorhydrique qui offre des propriétés complexantes grâce aux ions Cl^- et l'acide sulfurique qui lui, du fait des ions SO_4^{2-} , ne donnent pas les mêmes possibilités. Grâce à la réaction de formation de complexe en milieu HCl 2 M, on note que le pic d'oxydation de l'or est abaissé à $E_{pa} = 0,850$ V/ ecs. D'où la différence observée avec le milieu acide sulfurique dans lequel l'or réagit à des potentiels légèrement supérieurs 1V/ecs.

Globalement, la comparaison établit que les pics (E_{pox} et E_{pred}) obtenus en milieux non complexant H_2SO_4 , ont des valeurs de potentiel plus élevées, comme l'indique le *tableau 4.1*. Il en résulte que l'oxydation comme la réduction de l'or requièrent des potentiels plus élevés en milieu H_2SO_4 , qu'en milieu HCl.

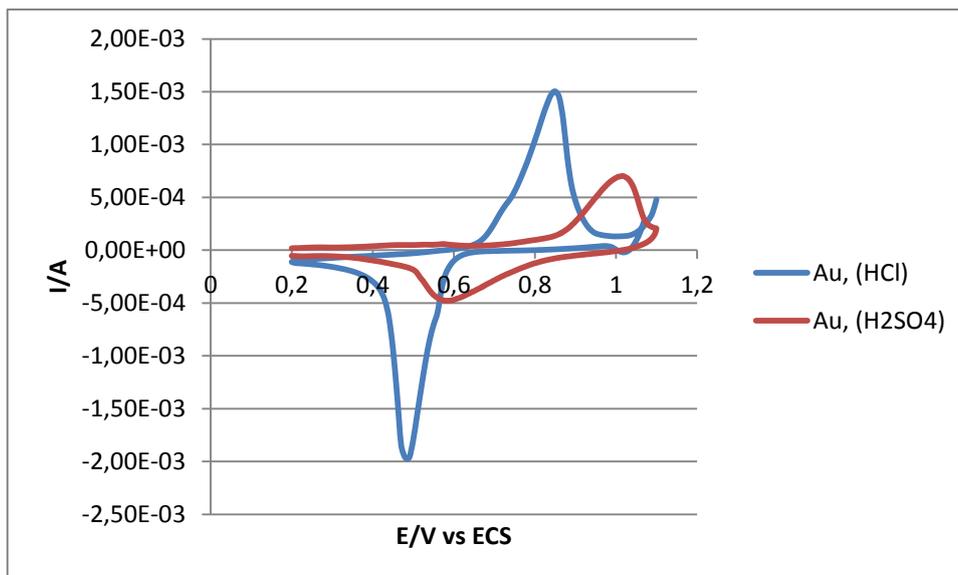


Figure 4. 8 - Comparaison des voltammogrammes de Au ; Electrolytes : HCl (bleu), H₂SO₄ (rouge) ; v = 1 mV/s.

Le deuxième paramètre comparatif de ces deux courbes, est l'intensité des courants de pic.

Outre les faibles potentiels de pics, l'acide chlorhydrique offre l'avantage de promouvoir des courants de pic plus élevés, par conséquent, plus faciles à mesurer.

Les études réalisées avec le métal à haute valeur ajoutée dans les milieux présentés ci-dessus, s'étant avérées concluantes, nous envisageons d'utiliser la méthode de l'électrode à pâte de carbone à composé électroactif incorporé et à liant conducteur dans le but d'identifier la présence de l'or dans un échantillon censé être aurifère. Ce dernier nous a été fourni par le département de géologie de la Faculté des Sciences et Techniques de l'université Cheikh Anta Diop de Dakar.

4.3. Etude du minerai par XRF

Avant d'entamer les études électrochimiques de caractérisation du minerai, dans les milieux sélectionnés à partir du comportement de l'or synthétique, nous avons procédé à la détermination de la composition de l'échantillon par la fluorescence X. Les résultats de cette investigation sont représentés sur la *figure 4.9* ci-dessous.

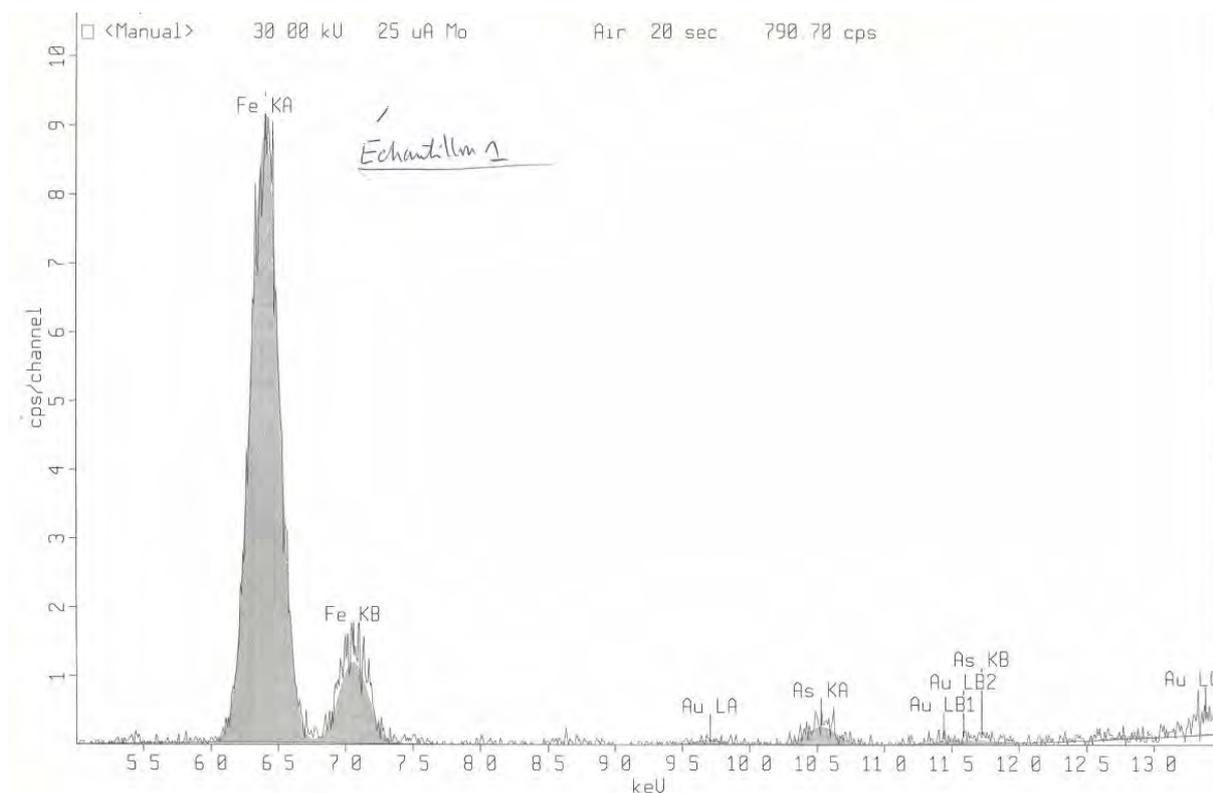


Figure 4.9 - Spectre du minerai par XRF.

Le spectre fourni par la XRF, montre la présence de plusieurs éléments dans la matrice géologique. Les aires des pics des différents éléments identifiés dans la poudre analysée indiquent la présence de fer en forte proportion et une présence mineure d'or et d'arsenic.

Les résultats de cette étude préliminaire nous ont amenés à étudier le comportement du système du fer dans les mêmes conditions qui ont permis de caractériser l'or dans Au_2O_3 . Cela permettra de cerner le comportement électrochimique du fer afin de pouvoir distinguer les signaux dus à l'or de ceux fournis par le fer, lorsque qu'il sera question d'interpréter les pics qui seront obtenus sur le minerai.

4.4. Comportement électrochimique du fer

4.4.1. Oxydation des ions ferreux dans le sulfate de fer en milieu HCl.

Le comportement électrochimique du fer est étudié en utilisant des cristaux de sulfate de fer ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) comme élément électroactif dans la pâte préparée comme précédemment énoncé (voir *chapitre 3*). Les résultats obtenus à la suite d'une vitesse de balayage de $0,001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, sont illustrés à la *Figure 4.10*.

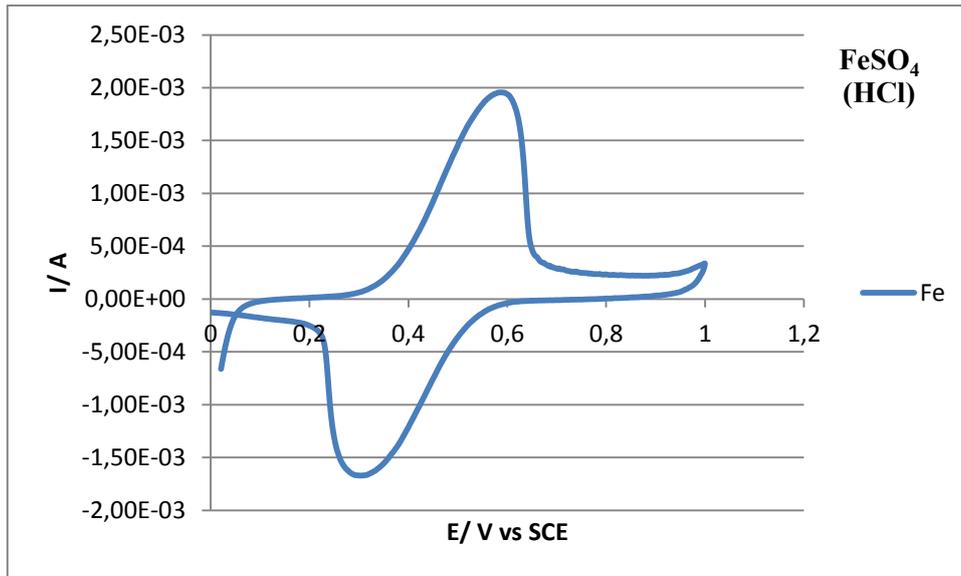


Figure 4. 10 - Voltammogramme de FeSO₄ ; ratio fer/carbone (1 :19) ; Electrolyte HCl 2 M ; v = 1 mV/s.

Le balayage dans le sens positif des potentiels fournit un pic anodique de potentiel $E_{pa} = 0,585$ V. Cette valeur est comparable à celle rapportée par Barrado et al. [4] pour l'oxydation du fer dans des boues des eaux usées, en milieu HCl. Le balayage inverse (sens négatif) donne un potentiel de pic cathodique dont la valeur est $E_{pc} = 0,305$ V. Ces pics correspondent au couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+} .

En effet, une fois en contact avec le liant lors de la préparation de la pâte, le sulfate de fer se dissocie et libère les ions ferreux, Fe(II), suivant la réaction décrite par *l'équation (4.3)* :



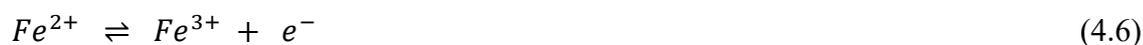
Compte tenu de la composition de l'échantillon analysé (FeSO₄) et des conditions d'étude, les seuls composés électroactifs, pouvant contribuer à des échanges électroniques dans la pâte sont les ions Fe^{2+} . La première réaction intervenue est une oxydation ($E_{pa} = 0,585$ V), ce qui implique une augmentation du degré d'oxydation de l'espèce ayant échangé des électrons. Ce premier signal correspond ainsi au passage de l'état d'oxydation +II à l'état +III du fer, conformément à *l'équation chimique (4.4)*



Quant au pic de réduction enregistré lors du balayage cathodique, il traduit la diminution du degré d'oxydation de +III à +II. Cette transformation est la réaction inverse schématisée par *l'équation (4.5)* :



Le mécanisme réactionnel global peut être décrit par l'équation (4.6) :



Il y a eu d'abord une dissociation du sulfate de fer en Fe^{2+} , puis oxydation des ions fer(II) en ions Fe^{3+} suivie de la réduction de ces derniers.

4.4.2. Oxydation des ions ferreux dans le sulfate de fer en milieu H_2SO_4 .

La pâte de carbone contenant le sulfate de fer comme composé électroactif, a été également analysée en employant l'acide sulfurique (H_2SO_4 2 M) à la place de l'acide chlorhydrique (HCl 2 M).

Le premier balayage de potentiel est orienté dans le sens de l'oxydation, il en résulte un pic anodique dont la valeur du potentiel électrochimique vaut 0,670 V. Le balayage inverse (sens de la réduction) quant à lui, fournit un pic cathodique qui se situe à 0,215 V. La courbe obtenue est représentée à la **figure 4.11**.

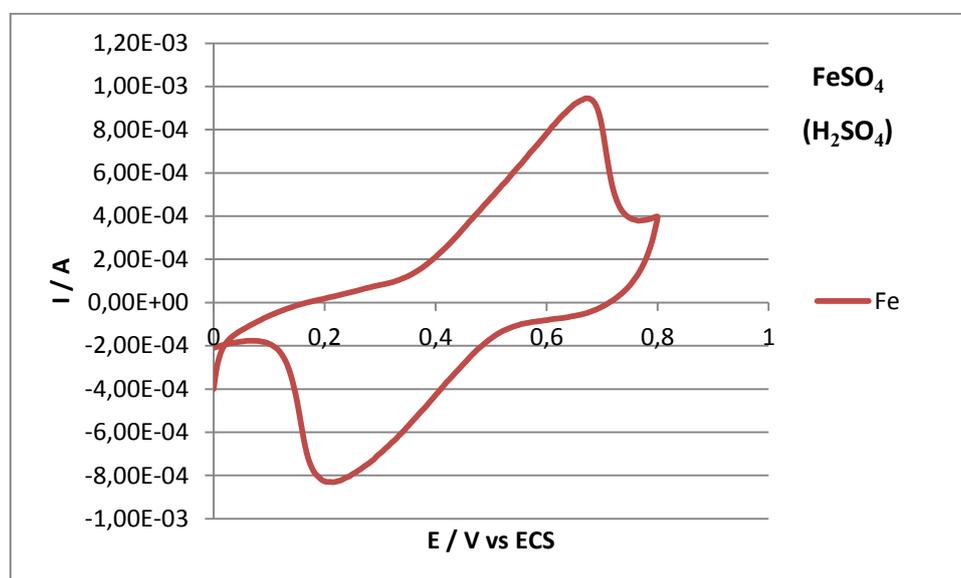


Figure 4. 11 - Voltammogramme de $FeSO_4$, ratio fer/carbone (1:19) ; Electrolyte H_2SO_4 2 M ; $v = 1$ mV/s.

La seule espèce électroactive dans la pâte, susceptible de réagir pour fournir des courants de pic d'une telle intensité, est le cation Fe^{2+} provenant de la dissociation du sulfate de fer. Par conséquent, les pics enregistrés correspondent également aux interactions représentées par

l'équation (4.6), même si par ailleurs les valeurs des potentiels de pic sont différentes de celles obtenues en milieu HCl.

4.4.3. Effet du milieu d'étude sur les courbes du système du fer.

La *figure 4.12* superpose les courbes du fer obtenues dans les deux milieux d'étude.

Nous remarquons sur cette figure que conformément au cas de l'oxyde d'or pur (Au_2O_3), le potentiel de pic anodique du fer est plus élevé en milieu H_2SO_4 qu'en milieu HCl. Par contre, pour ce qui est de la réduction, il devient plus élevé en présence de l'acide chlorhydrique.

Il ressort de cette comparaison, qu'autant le fer est plus difficile à oxyder en milieu H_2SO_4 , autant il devient plus facile à réduire dans le milieu HCl.

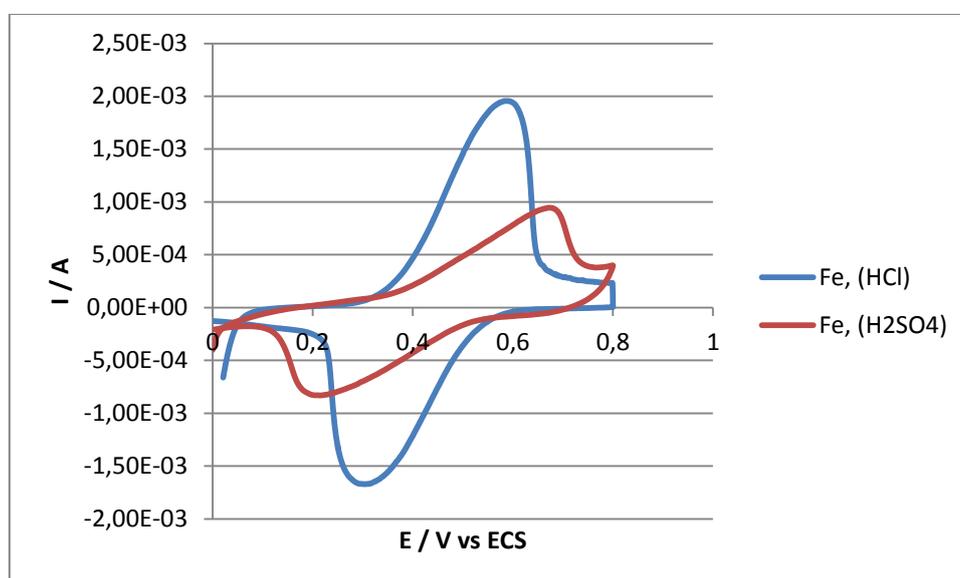


Figure 4. 12 - Comparaison des voltammogrammes de Fe ; Electrolytes : HCl (bleu), H_2SO_4 (rouge) ; $v = 1 \text{ mV/s}$.

Par ailleurs les intensités de courants de pics demeurent plus importantes lorsqu'elles sont mesurées en présence de l'acide chlorhydrique.

4.4.4. Caractérisation du fer au moyen d'une EPCE modifiées avec l'orthophenanthroline

La préparation de l'électrode à pâte de carbone électroactive modifiée avec l'orthophenanthroline est également décrite en détail dans la partie « matériels et méthodes » (cf *chapitre 3*). Rappelons que la pâte est constituée d'un mélange de 76,8 % de poudre de carbone graphite avec 17,4 % d'orthophenanthroline (1,10-phenanthroline) et 5,8% de

l'échantillon électroactif (FeSO₄). L'acide chlorhydrique de concentration 2 M, a joué à la fois le rôle de liant et d'électrolyte support. L'analyse de la quantité de pâte incorporée dans la cavité du corps de l'électrode fournit la courbe de la **figure 4.13**. Ce voltammogramme montre deux couples de pics distincts et bien définis.

La première paire est formée d'un pic anodique au potentiel $E_{pa1} = 0,474$ V/ecs et d'un pic cathodique localisé à la position $E_{pc1} = 0,381$ V/ecs. La valeur du potentiel de pic E_{pa1} (0,474 V) est en parfait accord avec le potentiel d'oxydation de l'oxyde de fer(II) relevé dans la littérature [5]. De plus, selon Hamilton et Woods, toute espèce de fer qui se forme au-delà de 0,4 V ne peut se trouver que sous sa forme ferrique (état d'oxydation +III) [6]. Ainsi, le signal enregistré à la position E_{pa1} fait référence à l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques.

Pour le deuxième couple, les pics d'oxydation et de réduction apparaissent respectivement à $E_{pa2} = 0,859$ V et $E_{pc2} = 0,806$ V. Des valeurs similaires (0,9 V et 0,84 V) ont été trouvées par Mattos *et al.* [7] qui ont déterminé la présence de fer dans l'éthanol avec une électrode à pâte de carbone modifiée avec l'orthophénanthroline. Il convient de préciser que, Carter *et al.* [8] ont étudié par voltammétrie les interactions des complexes métalliques $ML_3^{3+/2+}$ (M = Fe, L = orthophénanthroline) et ont trouvé des valeurs de potentiels de pic (0.895 V et 0.830 V) proches de celles que nous observons dans ce travail. Les valeurs que nous avons trouvé reflètent donc l'oxydation de l'ion complexe ferroïne, $[Fe^{II}(o-phen)_3]^{2+}$, qui se serait formé. En effet, le potentiel redox du couple responsable, déterminé comme étant la moyenne des potentiels des pics anodique et cathodique, est :

$$E^{o'} = \frac{E_{pa2} + E_{pc2}}{2} = 0,833 \text{ V/ECS}$$

En utilisant la formule $E_{pa} = E^{o'} + 0,028/n$ [9] ($n = 1$, nombre d'électrons de la réaction), nous trouvons la même valeur $E^{o'} = E_{pa} - \frac{0,028}{n} = 0,831 \text{ V/ECS}$.

Cette valeur est en accord avec celle du potentiel formel du couple ferroïne $[Fe^{III}(o-phen)_3]^{3+}/[Fe^{II}(o-phen)_3]^{2+}$, $E^{o'} = 0.82$ V/ecs [9]. Ce voltampérogramme a une allure similaire à ceux obtenus par Chen *et al.* qui ont étudié par voltammétrie cyclique, les complexes formés par le couple Fe(III)/Fe(II) avec l'orthophénanthroline en milieu H₂SO₄ [9].

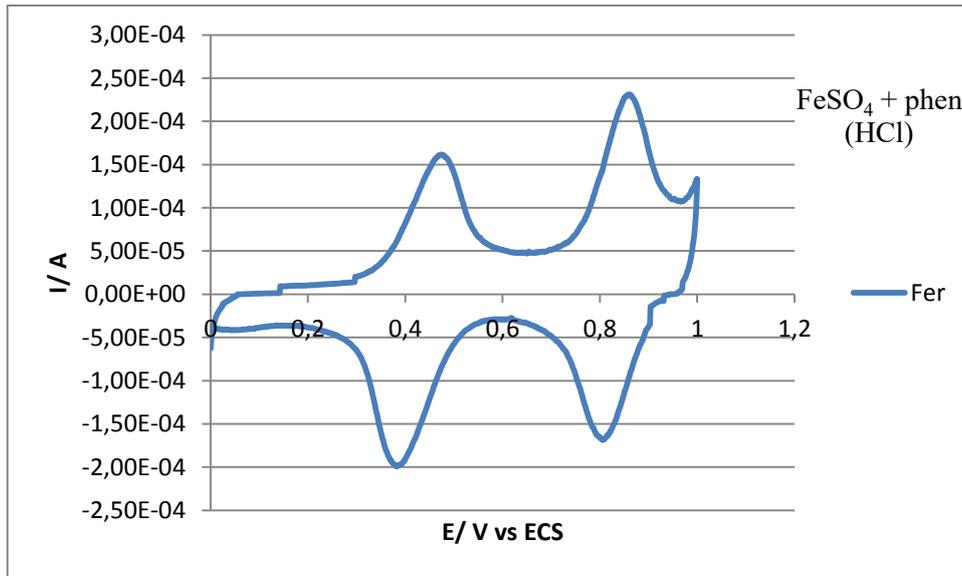


Figure 4. 13 - Voltammogramme de FeSO₄ 5,8 % ; carbone 76,8 % ; phen 17,4 % ; Electrolyte HCl 2 M ; v = 1 mV/s.

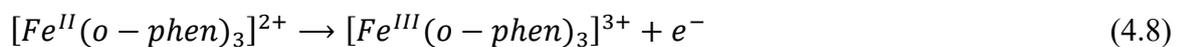
Les équations suivantes décrivent les réactions mises en jeu : lorsque nous mélangeons le cation Fe²⁺ et le ligand bidentate orthophénanthroline (phen), nous observons la formation du complexe ferroïne suivant la réaction de l'équation (4.7) :



Par ailleurs, une partie du fer n'ayant pas été complexée subit une oxydation suivant l'équation (4.6) correspondant au premier pic (E_{pa1}) :



Un peu plus loin, à un potentiel beaucoup plus élevé (E_{pa2}), le complexe ferroïne obtenu suite à la réaction de l'équation 4.7, subit une oxydation décrite par l'équation 4.8 :



4.5. Etude de l'échantillon de minerai géologique par Voltammétrie

4.5.1. Comportement électrochimique du minerai sur EPC en milieu HCl

Les résultats ci-dessus montrent la performance de l'électrode à pâte de carbone pour l'analyse du fer et de l'or dans des substrats solides. Ainsi nous l'utilisons pour la

caractérisation de l'échantillon géologique, contenant des proportions de fer et d'or comme le montre le spectre XRF (*figure 4.9*).

Le voltammogramme enregistré à la *Figure 4.14* montre deux pics conjugués révélateurs de la présence d'un élément électroactif prédominant dans le minerai. Au balayage anodique, un pic d'oxydation $E_{pa} = 0,570 \text{ V vs ecs}$, a été enregistré avec une intensité maximale $I_{pa} = 3,20 \cdot 10^{-04} \text{ A}$. L'exploration des potentiels cathodiques fournit le pic de réduction $E_{pc} = 0,320 \text{ V vs ecs}$ dont le courant de pic est $I_{pc} = -3,05 \cdot 10^{-04} \text{ A}$. Le calcul de la moyenne des potentiels de pic donne $(E_{p ox} + E_{p red})/2 = 0,44 \text{ V vs ecs}$. Cette valeur est comparable au potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} en milieu HCl rencontré dans la littérature [5].

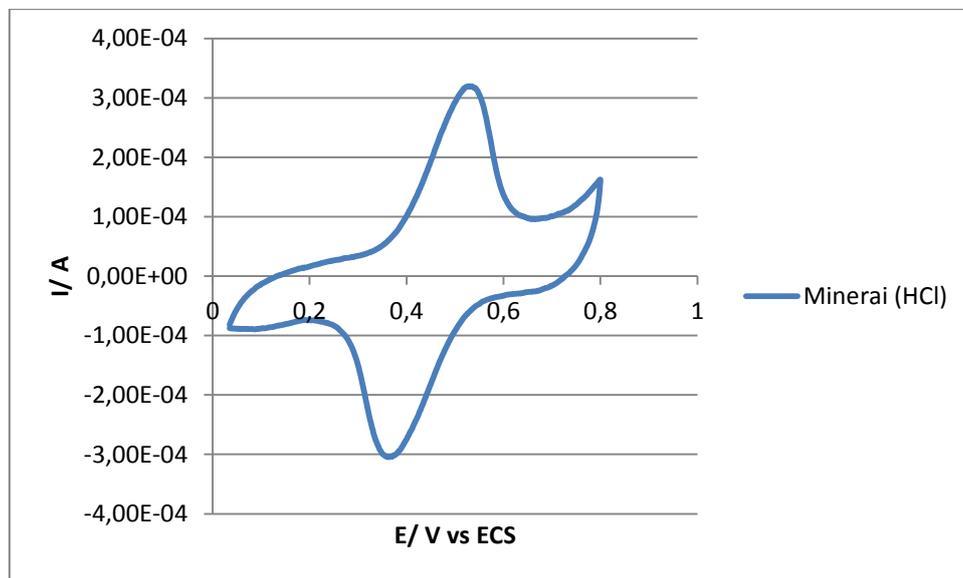


Figure 4. 14 - Voltammogramme du minerai, ratio minerai/carbone (1:19); Electrolyte HCl 2 M ; $v = 1 \text{ mV/s}$.

4.5.2. Comportement électrochimique du minerai sur EPC en milieu H_2SO_4 .

Comme pour les échantillons synthétiques, le minerai a également été étudié en milieu H_2SO_4 . Le comportement résultant est représenté à la *figure 4.15*. On observe l'apparition de deux pics conjugués. L'oxydation s'est produite à la valeur $E_{pa} = 0,689 \text{ V}$ et la réduction a eu lieu au balayage retour au potentiel $E_{pc} = 0,251 \text{ V}$.

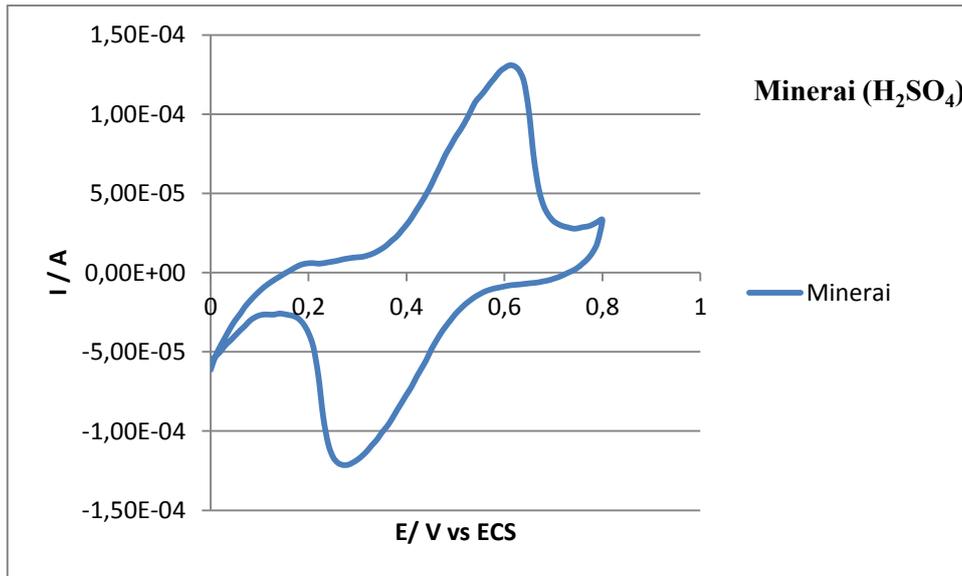


Figure 4. 15 - Voltammogramme du minerai, ratio minerai/carbone (1:19); Electrolyte H₂SO₄ 2 M ; v = 1 mV/s.

4.5.3. Effet de l'électrolyte support sur la morphologie des courbes du minerai

La comparaison des allures des courbes du minerai dans les deux sels de fond, conduit au même constat souligné pour l'échantillon de sulfate de fer. L'oxydation du minerai en milieu H₂SO₄ requiert une valeur de potentiel plus élevée. Tout le contraire pour la réduction qui se réalise à un potentiel plus grand, en présence de HCl. Toutefois l'acide chlorhydrique offre de meilleurs possibilité de mesure, car l'intensité de courant d'oxydation, comme celle de réduction y sont plus important. Ces remarques s'observent bien avec la *figure 4.16* et le *tableau 4.3*.

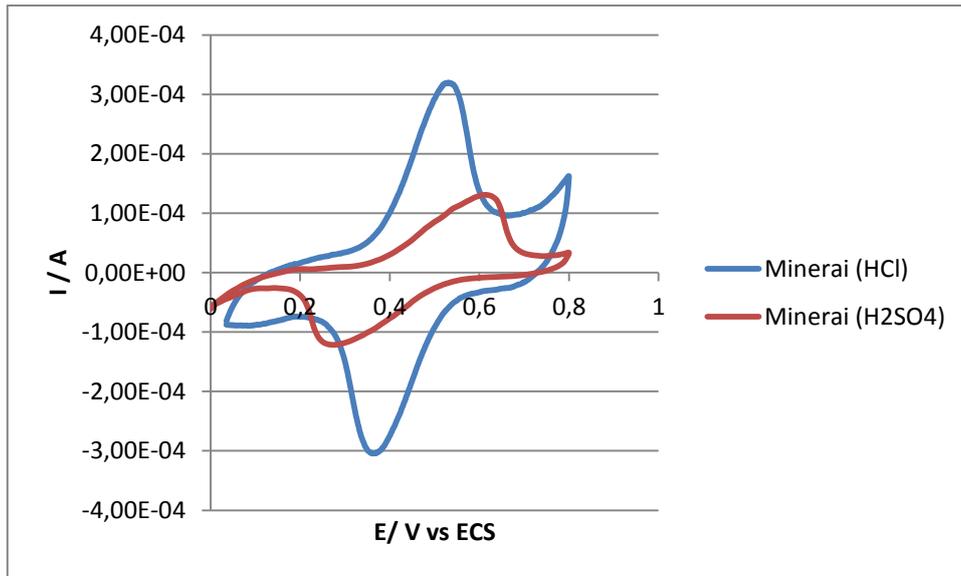


Figure 4. 16 - Comparaison des Voltammogrammes du minerai; Electrolyte H₂SO₄ 2 M (rouge) ; HCl (Bleu) ; v = 1 mV/s.

4.5.4. Comparaison du signal du minerai avec ceux de FeSO₄ et Au₂O₃

Après avoir étudié successivement les trois substrats solides (minerai avec ceux de FeSO₄ et Au₂O₃), nous avons procédé dans ce paragraphe à la comparaison des résultats afin de trouver des similitudes et des hypothèses pouvant permettre de lier les signaux observés lors de l'analyse du minerai à des interactions de l'un des métaux présents (Au, Fe), dans l'échantillon géologique.

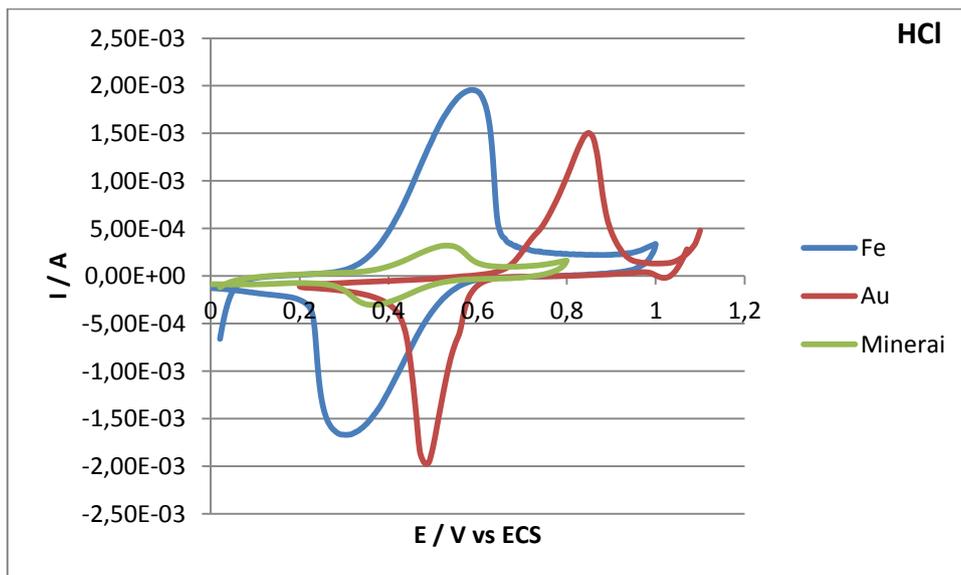


Figure 4. 17 - (A) – Comparaison des courbes de Au₂O₃, FeSO₄ et du minerai ; Electrolyte HCl 2 M ; v = 1 mV/s.

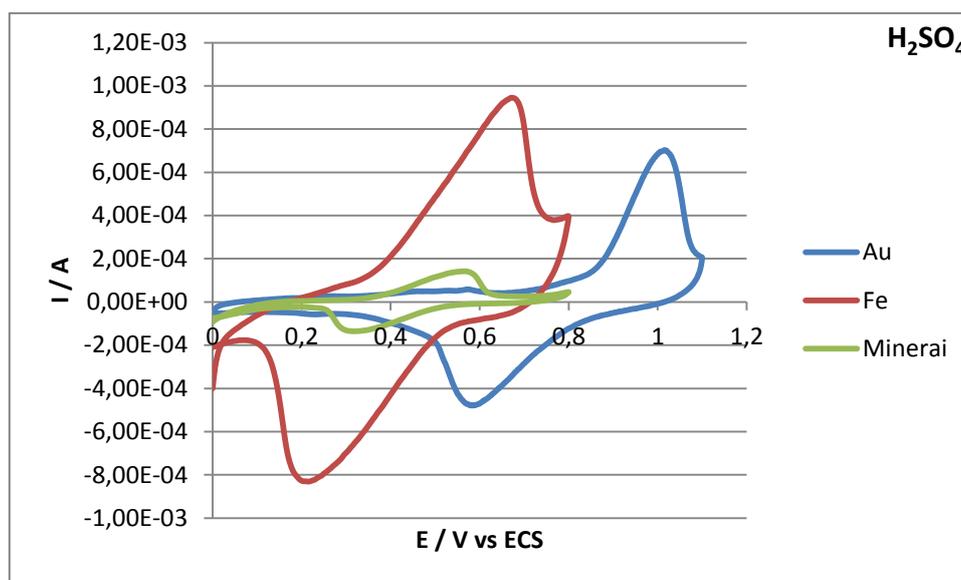


Figure 4.17 (B) – Comparaison des courbes de Au_2O_3 , FeSO_4 et du minerai ; Electrolyte H_2SO_4 2 M ; $v = 1 \text{ mV/s}$.

Pour se faire, nous avons regroupé d’une part les courbes des trois substrats obtenues en milieu HCl (*Figure 4.17 (A)*) et H_2SO_4 (*Figure 4.17(B)*), et d’autre part nous avons dressé des tableaux où sont consignées les valeurs des potentiels de pic (*Tableau 4.3*) et les valeurs des intensités des courants de pic (*Tableau 4.4*).

Nous remarquons sur ces deux figures que les signaux dus à l’or sont complètement décalés de ceux obtenus sur le minerai alors que ces pics du minerai semblent se rapprocher des signaux du fer avec des allures qui paraissent superposables. Ces observations se confirment bien avec les valeurs consignées dans le *tableau 4.3*.

Tableau 4. 3 - Comparaison des potentiels des pics du minerai avec ceux de Au_2O_3 et FeSO_4 .

Substrats – électrolytes		E_p (V)	
		E_{pc}	E_{pa}
Au_2O_3	HCl	0,480	0,850
	H_2SO_4	0,585	1,016
FeSO_4	HCl	0,305	0,585
	H_2SO_4	0,215	0,670
Minerai	HCl	0,320	0,570
	H_2SO_4	0,251	0,689

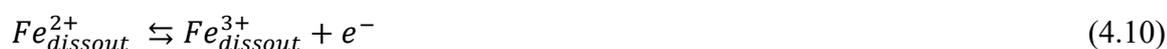
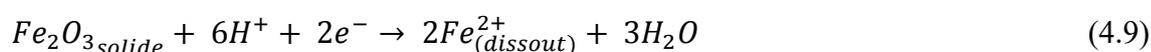
Tableau 4. 4 - Comparaison des courants de pic de Au₂O₃, FeSO₄ et du minerai.

Substrats – électrolytes		I _p (A)	
		I _{pc}	I _{pa}
Au ₂ O ₃	HCl	-19,64.10 ⁻⁰⁴	15,04.10 ⁻⁰⁴
	H ₂ SO ₄	-5,10.10 ⁻⁰⁴	7,03.10 ⁻⁰⁴
FeSO ₄	HCl	-16,7.10 ⁻⁰⁴	19,6.10 ⁻⁰⁴
	H ₂ SO ₄	-8,31.10 ⁻⁰⁴	9,45.10 ⁻⁰⁴
Minerai	HCl	-3,05.10 ⁻⁰⁴	3,20.10 ⁻⁰⁴
	H ₂ SO ₄	-1,355.10 ⁻⁰⁴	1,42.10 ⁻⁰⁴

En regardant de près les données rapportées dans le *tableau 4.3*, nous notons un rapprochement net entre les valeurs des potentiels de pic (anodiques et cathodiques) du minerai et du fer présent dans FeSO₄. Toutes ces remarques notées conduisent à l'hypothèse selon laquelle les signaux enregistrés avec le minerai pourraient être dus aux échanges électroniques d'un système redox du fer, Fe^{3+}/Fe^{2+} .

La différence remarquable des intensités des courants de pic entre la matrice géologique et le sulfate de fer s'explique par le fait que pour une masse donnée, la teneur de fer serait plus importante dans FeSO₄ que dans le minerai. Alors que le décalage léger entre les potentiels des pics de FeSO₄ et ceux du minerai pourrait être lié à la différence de l'environnement de la matrice contenant l'élément électroactif fer.

La comparaison des potentiels de pic du minerai avec ceux trouvés dans la littérature permet d'établir un rapprochement avec le comportement électrochimique de Fe₂O₃ [10,11]. Par conséquent, nous adoptons le même mécanisme réactionnel, basé sur la théorie des électrodes de pâte de carbone. Cette théorie stipule que l'électrode se comporte comme une couche mince [11]. L'espèce électroactive solide subit une solubilisation électrochimique ou chimique, suivie de la réduction ou de l'oxydation de la fraction soluble. Le mécanisme suivant (*équations (4.9) et (4.10)*), mettant en jeu le système Fe^{3+}/Fe^{2+} est donc proposé [10,12] :



4.5.5. Caractérisation du minerai sur électrode à pâte de carbone modifiée (EPCEM) avec l'orthophénanthroline

Les similitudes relevées entre les voltampérogrammes du minerai et du sulfate de fer nous ont amené à l'hypothèse selon laquelle les signaux enregistrés sur la matrice géologique sont dus au couple Fe^{3+}/Fe^{2+} , du fer présent dans l'échantillon. Cette hypothèse est vérifiée dans ce paragraphe, avec l'utilisation de l'électrode à pâte de carbone électroactive, modifiée avec la 1,10-phenanthroline. La composition de l'EPCEM est décrite en détail dans le *chapitre 3*. Le comportement de cette électrode en présence de l'électrolyte HCl est représenté à la *figure 4.18*.

Nous obtenons une morphologie similaire à celle du sulfate de fer (*figure 4.13*) avec deux paires de pics qui apparaissent. Pour la première paire de pics, la valeur du potentiel de pic anodique $E_{pa1} = 0.474$ V demeure constante alors celle du pic cathodique s'est légèrement décalée, $E_{pc1} = 0.404$ V. En ce qui concerne le deuxième couple de pics ($E_{pa2} = 0.874$ V ; $E_{pc2} = 0.809$ V), les deux potentiels, anodique et cathodique, sont légèrement décalés comparé toujours à ceux de $FeSO_4$ (Courbe en pointillé). Néanmoins, les phénomènes observés correspondent aux interactions électroniques entre les espèces des couples redox mentionnés ci-dessus (*équations 4.7, 4.6, 4.8*). Ce qui confirme que les signaux enregistrés sur le minerai sont dus au fer présent dans cette matrice géologique.

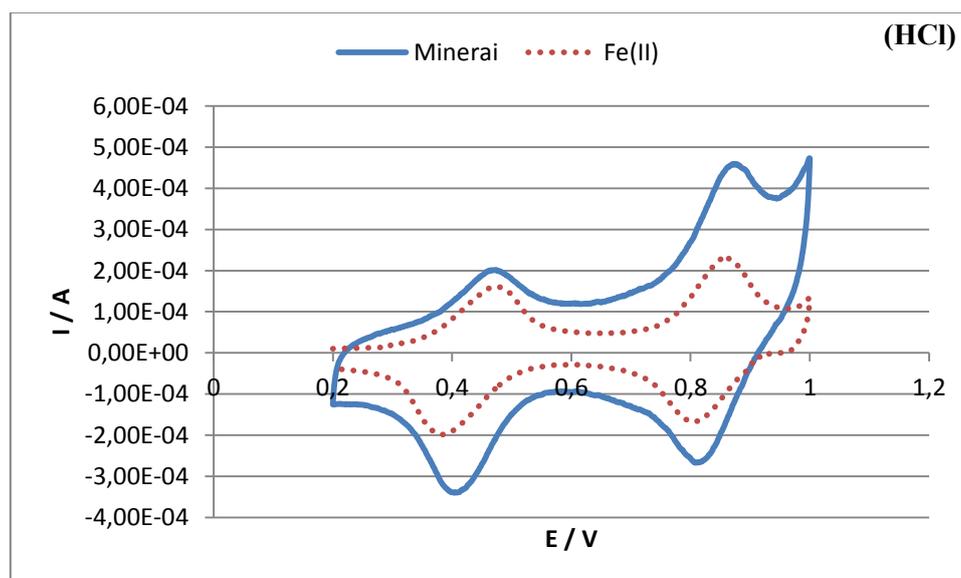


Figure 4. 18 - Voltammogramme du minerai (–) et $FeSO_4$ (....) 5,8 % ; carbone 76,8 % ; o-phen 17,4 % ; électrolyte HCl 2 M ; $v = 1$ mV/s.

4.5.5.1 Nature des systèmes électrochimiques

Les variations de potentiels (ΔE_p) entre les pics anodique et cathodique conjugués sont calculées et consignées dans le **tableau 4.5**. Le résultat concernant le complexe ferroïne ($\Delta E_p = 0,065$ V) n'est pas éloigné de la valeur du potentiel de Nernst ($0,059/n$ V). Il peut être exprimé par $\Delta E_p = \frac{0,059}{n}$ V, où n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction représentée par **l'équation (4.8)**, $n = 1$. Cette expression de ΔE_p s'applique également au même couple, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{o-phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ obtenu avec le sulfate de fer, FeSO_4 .

Tableau 4. 5 - Variations des potentiels de pic du minerai sur EPCEM avec le ligand o-phen.

Ox / Red		$E_p(\text{V})$		
		E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p
Minerai	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,474	0,404	0,070
	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{o-phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{o-phen})_3]^{2+}$	0,874	0,809	0,065
FeSO_4	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,474	0,381	0,093
	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{o-phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{o-phen})_3]^{2+}$	0,859	0,806	0,053

Toutefois, cette Remarque ne s'applique pas au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pour lequel le calcul de ΔE_p fourni, pour les deux échantillons (FeSO_4 et minerai), des valeurs éloignés de $0,059/n$ V, où $n = 1$ (**équation 4.6**).

En calculant le rapport des intensités de courants de pic anodique et cathodique, les résultats rapportés au **tableau 4.6**, montrent des valeurs d'une part proches et d'autre part supérieurs à 1, respectivement pour les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{o-phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{o-phen})_3]^{2+}$.

Tableau 4. 6 - Rapports des courants de pic du minerai sur EPCEM avec o-phen.

Ox / Red		I _p (mA)		
		I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}
Minerai	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,202	-0,340	0,594
	[Fe ^{III} (phen) ₃] ³⁺ / [Fe ^{II} (o-phen) ₃] ²⁺	0,459	-0,267	1,719
FeSO ₄	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,161	-0,199	0,809
	[Fe ^{III} (phen) ₃] ³⁺ / [Fe ^{II} (o-phen) ₃] ²⁺	0,231	-0,169	1,367

Toutes les considérations ci-dessus reflètent des systèmes quasi-réversibles pour Fe³⁺/Fe²⁺ et [Fe^{III}(o-phen)₃]³⁺/[Fe^{II}(o-phen)₃]²⁺.

4.5.5.2 Effets de la vitesse de balayage

L'effet de la variation de la vitesse de balayage du potentiel a été étudié en vue de mieux comprendre le processus réactionnel à l'électrode. La **Figure 4.19** montre les voltammogrammes du minerai obtenus sur électrode à pâte de carbone électroactive modifiée avec l'orthophenanthroline en milieu HCl avec une vitesse de balayage qui varie de 1 à 5 mVs⁻¹. Pour le complexe ferroïne (pic 2), les intensités de courant de pic anodique et cathodique augmentent avec la vitesse. Nous observons également dans ce cas, que le pic d'oxydation se déplace progressivement dans le sens des potentiels croissants. Cependant, pour le couple du fer (pic 1), seul l'intensité du courant de pic anodique décroît avec l'augmentation de la vitesse de balayage et parallèlement, la position du potentiel anodique se déplace dans le sens positif.

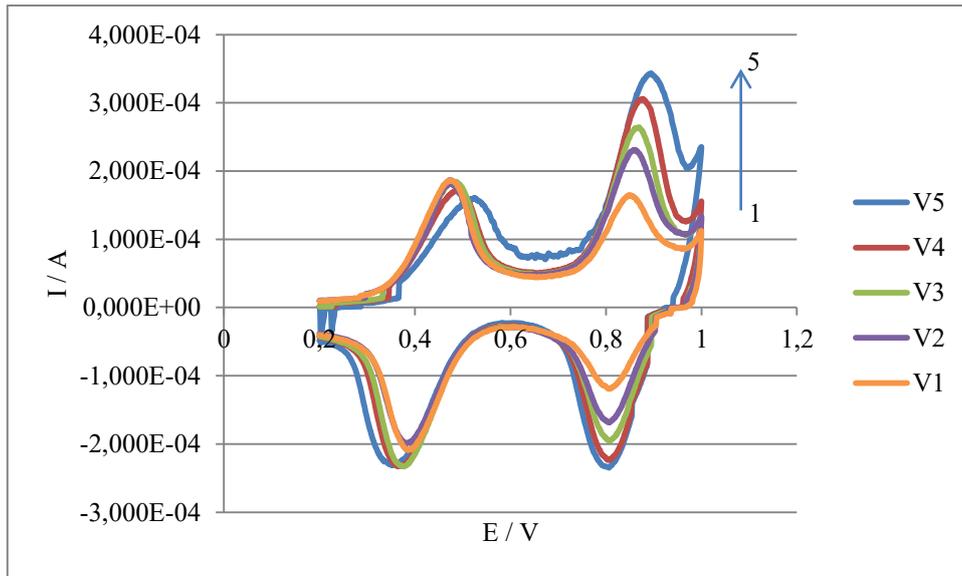


Figure 4. 19 - Voltammogrammes du fer à différentes vitesses de balayage, 1 – 5 mVs⁻¹.

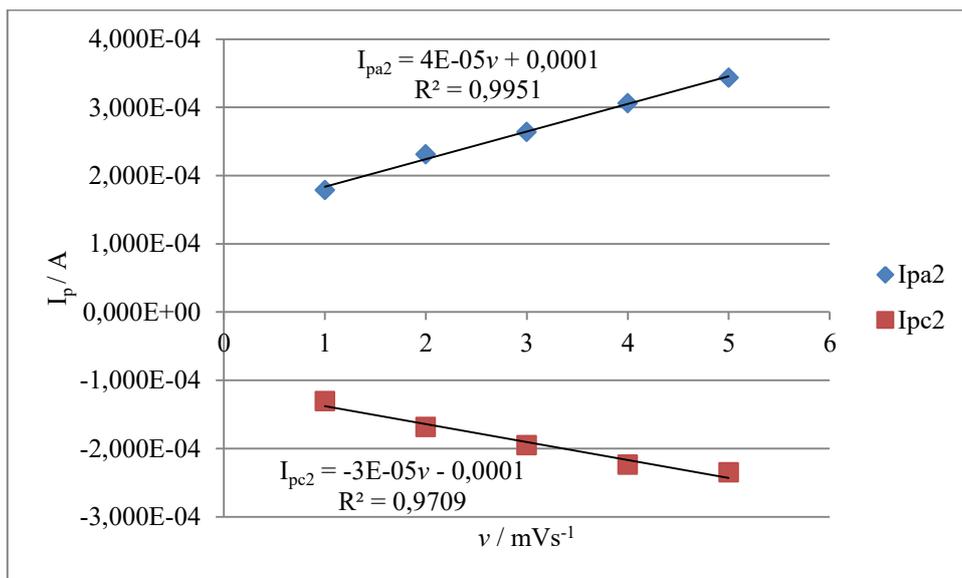


Figure 4. 20 - Courants de pic de la ferroïne en fonction de la vitesse de balayage.

Par ailleurs, en procédant au tracé de la courbe du courant de pic (I_p) en fonction de la vitesse de balayage (v), nous obtenons une allure linéaire pour à la fois les courants anodique et cathodique dans le cas du couple ferroïne (*figure 4.20*), et uniquement pour le courant d'oxydation dans le cas du couple du fer (*figure 4.21*). Ces comportements traduisent un processus contrôlé par une adsorption.

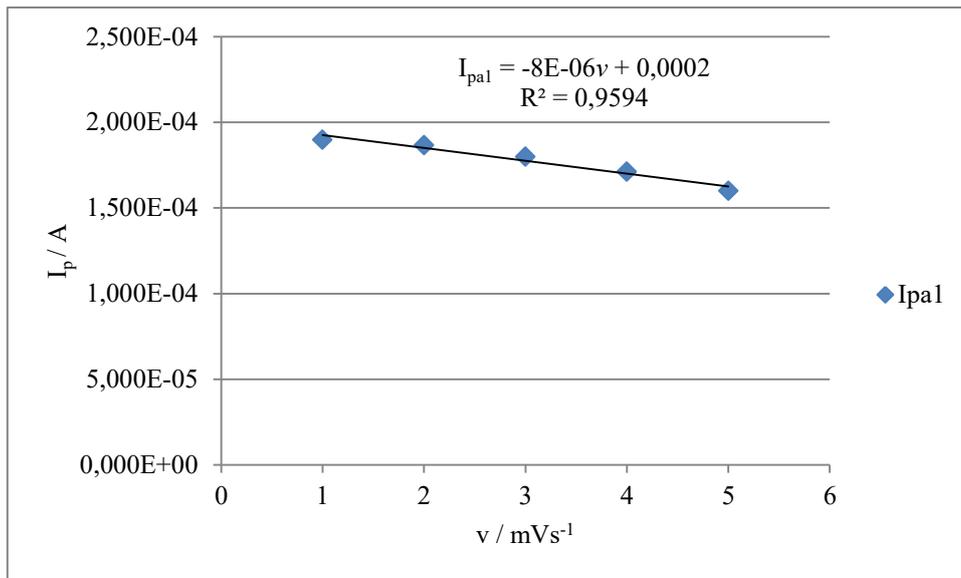


Figure 4. 21 - Courant de pic du fer en fonction de la vitesse de balayage.

4.5.6. Attaque du minerai par l'acide nitrique

Comme décrit précédemment dans la procédure analytique (*chapitre 3*) une quantité déterminée du minerai a été introduite dans un bécher contenant une solution d'acide nitrique concentrée et soumise à une agitation pendant plusieurs heures. Le mélange a été décanté puis filtré et la boue fut lavée avant d'être séchée à l'étuve. L'objectif étant de faire passer le fer en solution dans HNO_3 (comme c'est le cas lors des opérations de lixiviation des minerais). La solubilité de l'or dans ces conditions étant nulle, cet élément demeure dans la boue (gangue) où sa proportion deviendrait significative et éventuellement détectable compte tenu du fait que celle de fer serait réduite et que par conséquent le signal électrochimique de ce dernier ne devrait interférer suffisamment sur celui de l'or.

4.5.6.1. Analyse du résidu (boues séchées) de la filtration.

Les boues résultantes de la filtration ont été finement broyées après séchage à l'étuve. 3 mg de cette poudre ont été prélevés et malaxés à 57 mg de poudre de carbone. Dans un premier temps, l'acide chlorhydrique a servi de liant. La pâte de carbone électroactive ainsi préparée, a permis d'obtenir en milieu HCl , le résultat de la *figure 4.22*.

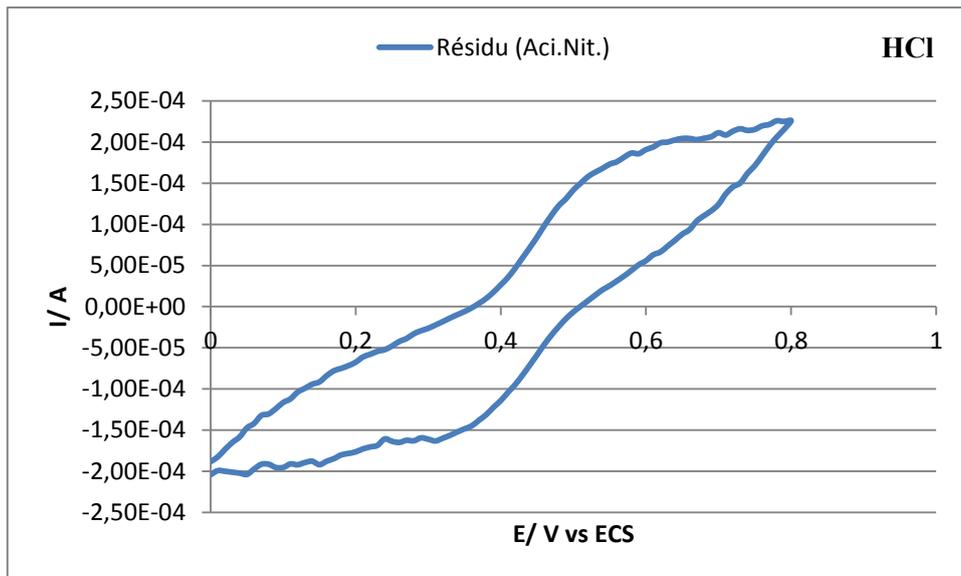


Figure 4. 22 - Voltammogramme du résidu, ratio résidu/carbone (1:19); Electrolyte HCl 2 M ; $v = 1 \text{ mV/s}$.

La morphologie de la courbe illustre bien la présence d'un pic anodique et d'un pic cathodique conjugué. Bien que ces signaux ne soient pas d'une résolution nette, il a été possible de déterminer leurs positions et de procéder à leur identification. Le potentiel d'oxydation se situe à $E_{pa} = 0,65 \text{ V}$ tandis que celui de réduction est localisé à $E_{pc} = 0,35 \text{ V}$. La comparaison de ces valeurs avec celles obtenues auparavant sur le minerai non attaqué, montre une forte similarité entre les signaux des deux échantillons. Au vu de la composition de minerai géologique, cette similarité paraît cohérente et conduit à la conclusion selon laquelle le fer serait bien responsable des signaux résultants de l'analyse du résidu de l'extraction solide-liquide opérée sur le minerai.

La faible intensité des courants de pic enregistrée, traduit une faible teneur en fer. Ce constat s'explique parfaitement par le fait que lors de l'attaque du minerai par l'acide nitrique, une partie du fer est passée en solution dans le filtrat, alors qu'une autre fraction est restée dans la boue. Cette fraction est due, soit à une extraction inachevée, soit à un lavage incomplet des boues. Et c'est cette fraction qui est responsable du comportement électrochimique observé avec le résidu du procédé d'extraction.

L'analyse de ce résidu en milieu acide sulfurique, a donné les résultats que nous avons consigné sur la **figure 4.23** ci-dessous. Le premier balayage est effectué dans le sens anodique

et montre deux oxydations ; d'abord un premier pic (E_{pa1}) à 0,79 V, suivi aussitôt d'un deuxième pic (E_{pa2}) de plus faible amplitude à 1,02 V. Quant au balayage retour (sens cathodique), il exhibe un seul pic de réduction (E_{pc3}) à 0,13 V.

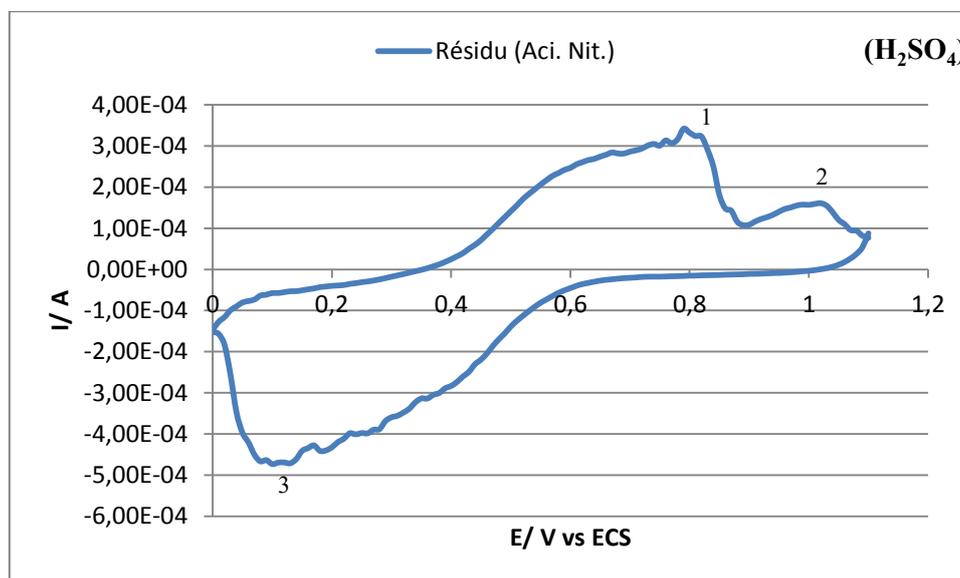
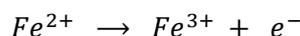


Figure 4. 23 - Voltammogramme du résidu, ratio résidu/carbone (1:19); Electrolyte H₂SO₄ 2 M ; v = 1 mV/s.

Ces oxydations traduisent soit le passage successif d'un même élément à ses degrés d'oxydation supérieurs ou au passage de deux éléments distincts, chacun à un état d'oxydation supérieur. L'examen des valeurs des potentiels indique que le pic E_{pa1} est proche de celui du fer rapporté plus haut et correspond donc au passage du fer de l'état ferreux (+II) à l'état ferrique (+III) conformément à l'équation que nous rappelons ci-dessous :



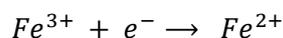
Ainsi, le fer étant à son état d'oxydation +III, le plus élevé, il ne pourra plus subir une oxydation dans les conditions considérées, par conséquent le deuxième pic E_{pa2} ne pourrait être attribué à un changement d'état d'oxydation du fer. Ce petit signal serait vraisemblablement dû à l'oxydation de l'or en ce sens que la valeur de E_{pa2} est trop proche de celui du métal jaune, obtenu au **paragraphe 4.2.2** dans les mêmes conditions. Il correspondrait, compte tenu du fait que Au(I) est peu stable, à la transformation de l'or au degré d'oxydation zéro, Au(0), à son état Au(III). Cela est possible dans la mesure où l'or peut exister dans la nature sous sa forme métallique, Au(0).

Cette apparition du pic d'oxydation de l'or est rendu possible grâce à la diminution de l'intensité du pic anodique du fer qui ne parvient plus à interférer suffisamment sur le faible signal de l'or. En effet la lixiviation opérée à l'aide de l'acide nitrique a permis d'extraire une bonne quantité de fer et de diminuer considérablement la proportion de ce dernier dans l'échantillon.

Outre la diminution de l'intensité du signal du fer suite à la lixiviation, il est utile de faire remarquer l'écart relativement important entre les positions des pics d'oxydation des deux métaux en milieu acide sulfurique. Plus cet écart est grand, plus il contribue à minimiser l'interférence du signal de l'un sur l'autre.

Nous comprenons donc aisément avec cette deuxième hypothèse, pourquoi l'analyse électrochimique du résidu en milieu acide chlorhydrique ne permettait pas d'observer un pic traduisant la présence d'or dans le minerai étudié : en présence de HCl comme électrolyte support, l'écartement des deux pics n'est pas aussi grand qu'en milieu H₂SO₄, donc le fer, malgré un signal réduit, a pu exercer une interférence ne permettant pas de pouvoir observer distinctement le signal lié à l'oxydation de l'or.

Quant au pic de réduction E_{pc3}, nous remarquons que sa valeur est plus petite que celles des pics de Fe et de Au obtenues dans les mêmes conditions avec le minerai ou le sulfate de fer et l'oxyde d'or pur. Cependant, il est bon de noter que ce signal est plus proche de celui du fer. Il est donc fort probable que cette transformation puisse correspondre à la réduction des ions Fe(III) en Fe(II). Les ions Fe(III) proviennent de l'oxydation qui s'était auparavant produite au potentiel E_{pa1}.



4.5.6.2. Analyse du filtrat

Le filtrat recueilli après attaque du minerai par acide nitrique, a également fait l'objet d'une étude par voltammétrie cyclique sur électrode à pâte de carbone, afin de confirmer si le procédé d'extraction solide-liquide opérée sur le minerai aurait permis d'extraire le fer.

Dans cette partie, la pâte est formée de poudre de carbone (57 mg) et du filtrat (40 µL) qui fait office de liant susceptible de contenir des ions fer comme substance électroactive dissoute.

Les protocoles de préparation des EPCE utilisées dans cette partie, sont décrits en détail au *chapitre 3, paragraphe 3.5.1.*

Le comportement d'une telle électrode en présence de l'électrolyte support HCl, est représenté à la *figure 4.24*. Le parcours dans le sens des potentiels croissants exhibe un pic anodique de potentiel $E_{pa1} = 0,53$ V, alors que celui dans le sens des potentiels décroissant montre un premier pic cathodique à $E_{pc2} = 0,38$ V, suivi d'un petit épaulement à 0,22 V. Les signaux E_{pa1} et E_{pc2} sont des pics conjugués et les valeurs des potentiels correspondants permettent de corréler ces transformations à l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} suivi du processus inverse qui est la réduction des cations Fe^{3+} en Fe^{2+} .

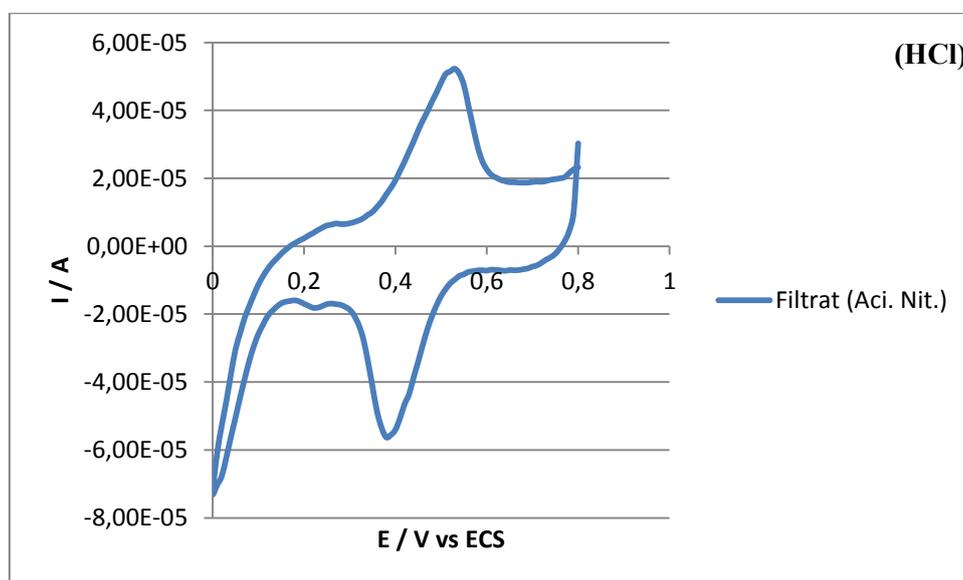


Figure 4. 24 - Electroanalyse du filtrat du minerai (HNO_3) 40 μ L ; carbone 57 mg ; Electrolyte HCl 2 M ; $v = 1$ mV/s.

La possibilité d'attribuer ces pics à l'élément fer, suppose une présence des espèces de ce métal dans le filtrat. Ce constat confirme l'effectivité du procédé d'extraction solide-liquide opéré sur le minerai avec l'acide nitrique comme solvant d'extraction, et qui a permis donc d'extraire le fer.

Partant des conditions et des ces différentes considérations, l'épaulement observé à 0,22 V ne saurait être attribué au fer, moins encore à l'or, car l'acide nitrique à lui seul ne peut dissoudre le métal jaune. Ce petit signal correspondrait donc à la réduction d'une espèce que nous n'avons pas formellement identifié.

Par ailleurs la faible intensité des courants de pic, bien que pouvant dépendre de la quantité de liant (contenant la substance électroactive : Fe) ayant servi à la préparation de la pâte d'électrode, permet de confirmer l'hypothèse selon laquelle seule une partie du fer a été extraite du minerai après filtration.

En présence d'acide sulfurique comme sel de fond, la pâte formée avec le filtrat a produit le voltammogramme représenté à la *figure 4.25*.

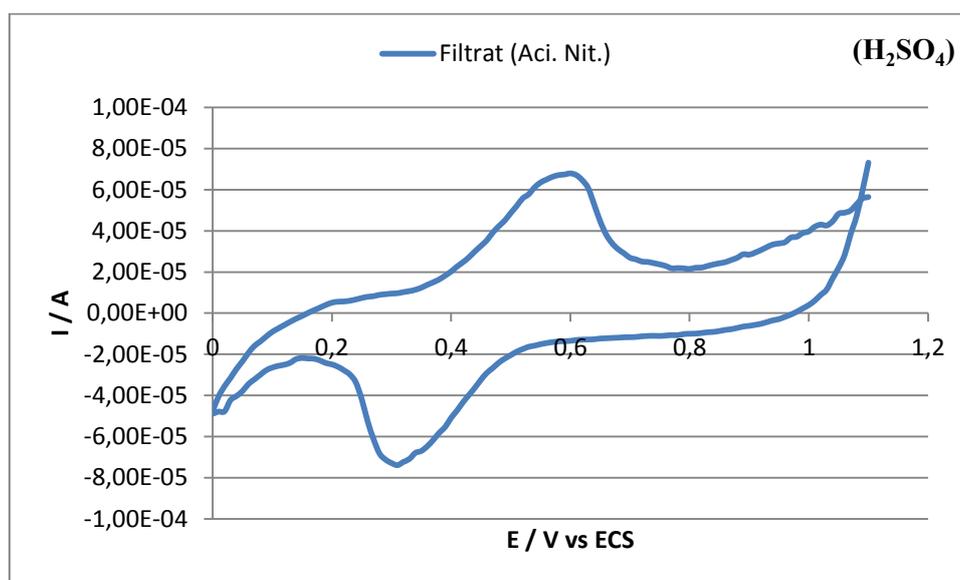


Figure 4. 25 - Electroanalyse du filtrat (HNO₃) 40 µL ; carbone 57 mg ; Electrolyte H₂SO₄ 2 M ; v = 1 mV/s.

L'allure de la courbe fait apparaître deux pics conjugués ; un pic d'oxydation dont la valeur du potentiel est $E_{pa} = 0,60$ V et un pic de réduction situé à la position $E_{pc} = 0,31$ V. Ces pics représentant les interactions du filtrat sont décalés par rapport à ceux obtenus en milieu acide chlorhydrique avec le même substrat. Toutefois, si l'on compare les valeurs avec celles obtenues dans des conditions similaires, il en résulte que ces signaux représentent bel bien les échanges électroniques entre les espèces du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} suivant la réaction décrite plus haut (*l'équation 4.6*). Ainsi la différence des positions des pics du filtrat dans les deux sels de fond (HCl et H₂SO₄) confirme le comportement observé depuis le début et qui montre qu'en milieu HCl, les potentiels des pics anodiques sont plus bas, alors que ceux des pics cathodiques son plus bas dans l'électrolyte acide sulfurique.

4.5.7. Extraction de l'or à l'eau régale

Ayant la certitude de la présence d'or dans le minerai, nous avons procédé à son extraction à l'aide de l'eau régale qui est l'une des rares solutions susceptibles de dissoudre l'or. L'opération d'extraction solide-liquide incluant la préparation de l'eau régale, a été décrite dans le *chapitre 3, paragraphe 3.4*. Le filtrat recueilli de cette opération a servi comme liant susceptible de contenir les espèces de l'or comme substance électroactive pour la préparation de la pâte d'électrode. Le résidu a été également analysé en tant que substance électroactive solide incorporée dans la pâte de carbone.

La préparation des électrodes à pâte de carbone électroactive est également décrite dans le *chapitre 3, paragraphe 3.5.1* qui traite de la préparation des différentes électrodes de travail. Le comportement électrochimique des dites électrodes est étudié successivement en présence des deux sels de fond considérés plus haut, à savoir l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique avec des concentrations de 2 mol/L.

4.5.7.1. Analyse du résidu en milieu HCl

La pâte obtenue avec le résidu comme analyte a été caractérisée avec succès.

La *figure 4.26*, illustre le voltammogramme obtenu en milieu HCl. L'allure de la courbe indique d'une part l'absence de pic anodique, d'autre part l'apparition d'un pic de réduction, de très faible amplitude. La valeur du potentiel lié à ce signal se situe autour de 0,4 V.

En effet, l'absence de pic anodique signifie qu'il n'y a aucun élément électroactif susceptible d'être oxydé dans le résidu. Ce constat permet de conclure que l'eau régale a effectivement oxydé et extrait tous les éléments électroactifs du minerai.

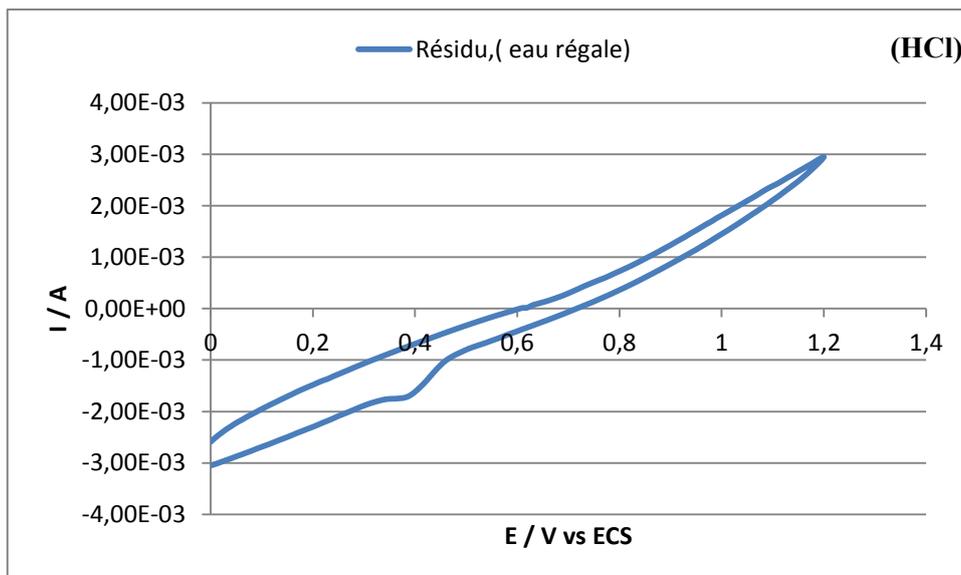


Figure 4. 26 - Electroanalyse du résidu (Eau régale) 3 mg; carbone 57 mg; liant 40 μ L HCl 2 M ; $v = 1$ mV/s.

Ce pendant le petit pic observé en réduction peut s'expliquer par un problème de lavage du résidu. En effet après que l'eau régale ait oxydé tous les éléments présents dans la matrice géologique, en l'occurrence l'or et le fer, des cations issus de cette dissolution pourraient s'accrocher au résidu si toutefois son lavage n'est pas complet.

4.5.7.2. Analyse du résidu en milieu H_2SO_4

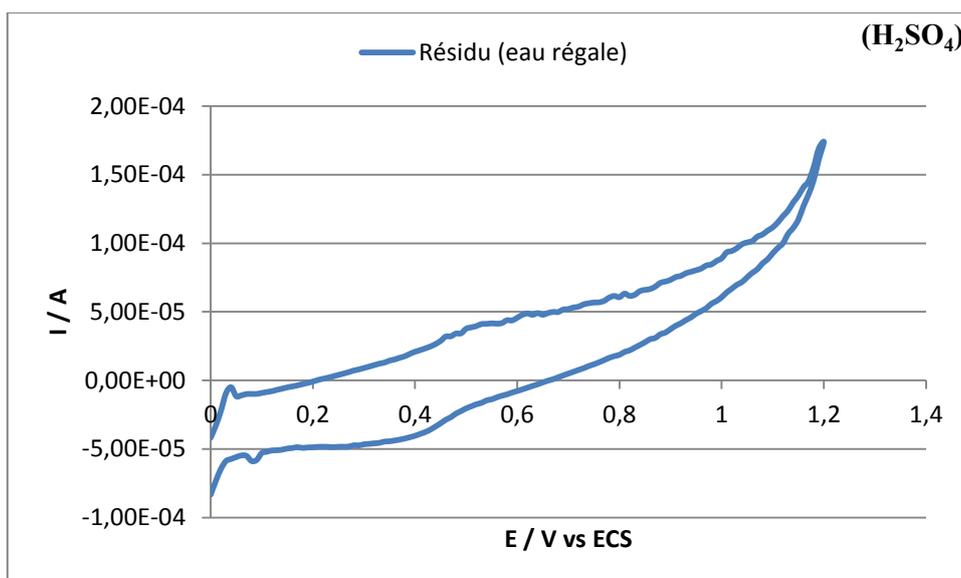


Figure 4. 27 - Electroanalyse du résidu (Eau régale) 3 mg ; carbone 57 mg; liant 40 μ L H_2SO_4 2 M ; $v = 1$ mV/s.

La courbe représentée à la **figure 4.27** montre le comportement de l'électrode contenant le résidu comme substance électroactive en milieu acide sulfurique. L'allure du voltammogramme est similaire à celle obtenue en présence de HCl. Nous notons toujours l'absence de pics d'oxydation. Toutefois, le petit pic observé en réduction autour de 0,40 V et qui est dû à un problème de lavage, a considérablement baissé d'intensité dans le milieu H₂SO₄.

4.5.7.3. Analyse du filtrat en milieu H₂SO₄

La **figure 4.28** illustre le voltammogramme obtenu en milieu H₂SO₄. L'allure de la courbe indique d'une part l'absence de pic anodique, d'autre part l'apparition d'un pic de réduction. La valeur du potentiel lié à ce signal est égale à 0,46 V et l'intensité du courant de pic vaut $I_{pc} = -3,81 \cdot 10^{-4}$ A. Ce phénomène qui correspond à une diminution du degré d'oxydation rend compte d'une interaction électronique mettant en jeu une espèce qui, très probablement, existe déjà à l'état oxydé.

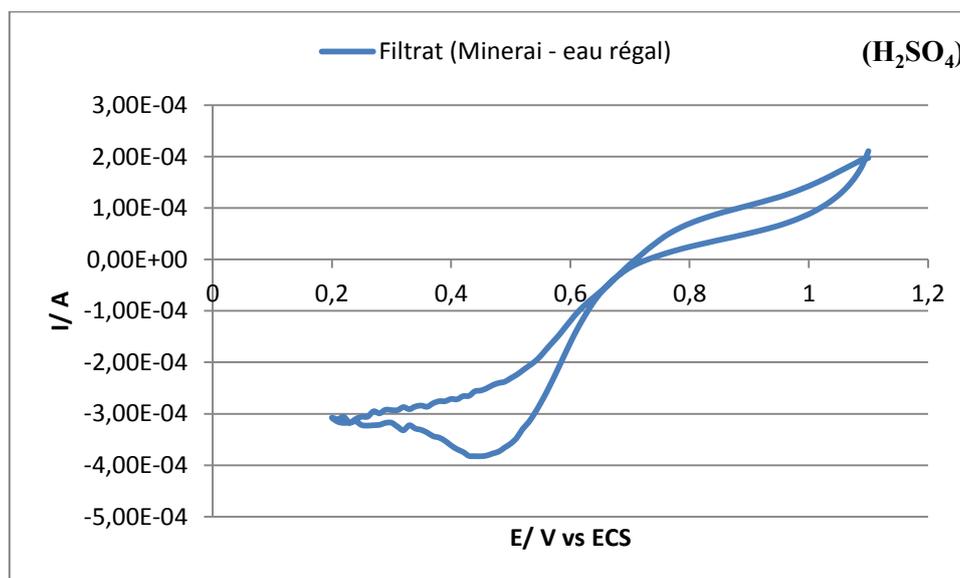


Figure 4. 28 – Electroanalyse du filtrat (Eau régale) 40 μ L; carbone 57 mg; Electrolyte H₂SO₄ 2M ; $v = 1$ mV/s.

L'analyse de cette situation en tenant compte de la matrice formant la pâte d'électrode, ne permet pas à priori de pouvoir clairement identifier ce pic de réduction. En effet, l'eau régale ayant oxydé toutes les substances électroactives de la matrice géologique, les espèces issues de cette dissolution se retrouvent ensemble dans le filtrat analysé et chacune d'elles devrait

pouvoir réagir à un potentiel spécifique pour des conditions données. Toutefois, dans nos conditions, nous obtenons un seul pic de réduction. Cette transformation pourrait être due à une réduction des ions de l'or ou ceux du fer. Cependant la valeur du potentiel de ce signal est plus proche de celle de l'or obtenu dans le même électrolyte (voir **tableau 4.7** ci-dessous).

4.5.7.4. Analyse du filtrat en milieu HCl

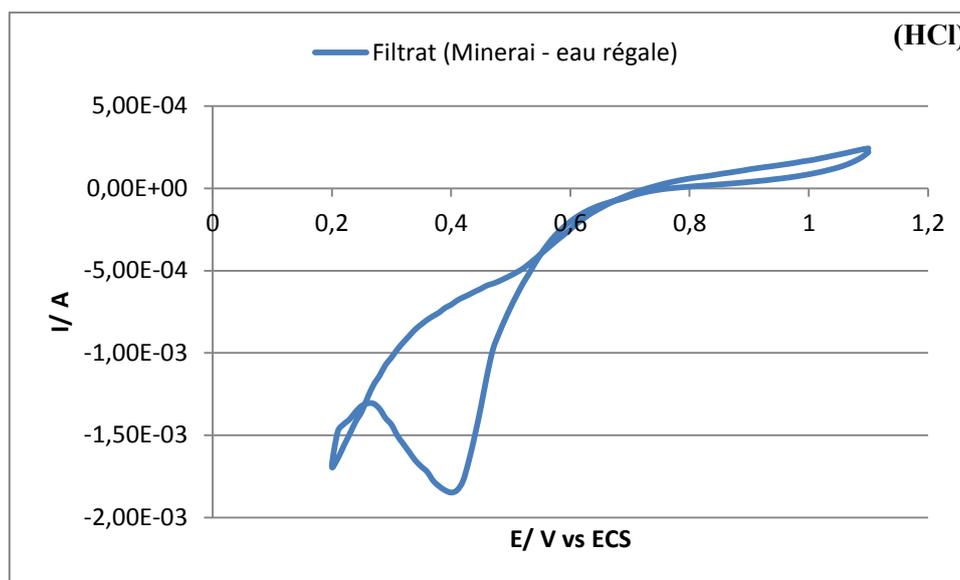


Figure 4. 29 – Electroanalyse du filtrat (eau régale) 40 μ L; carbone 57 mg; Electrolyte HCl 2 M ; $v = 1$ mV/s.

La courbe représentée à la **figure 4.29** montre le comportement de l'électrode en milieu acide chlorhydrique. L'allure du voltammogramme est similaire à celle obtenue en présence de H_2SO_4 , avec un seul pic de réduction. Toutefois, les positions des deux pics diffèrent légèrement. Avec l'électrolyte HCl, la réduction est survenue à un potentiel plus bas, $E_{pc} = 0,40$ V. L'intensité de courant de pic cathodique générée lors de cette réaction électrochimique est estimé à $I_{pc} = -1,85 \cdot 10^{-03}$ A. Toutefois, ce signal correspondrait au même phénomène observé avec ce même filtrat en présence de H_2SO_4 .

Il sera nécessaire de recourir à une étude supplémentaire afin de pouvoir déterminer avec certitude si ce signal correspond au passage de l'or de son état d'oxydation +III à sa forme métallique, Au(0), ou à la réduction des ions du fer. Ainsi, l'utilisation d'une électrode à pâte de carbone électroactive modifiée avec des substances capables de donner un complexe d'or ou de fer qui réagira à un potentiel spécifique, permettra d'identifier sans équivoque l'élément responsable du signal observé à ce niveau.

Tableau 4. 7 - Comparaison des potentiels de pic des différents substrats.

<i>Substrats</i>	<i>HCl</i>		<i>H₂SO₄</i>	
	<i>E_{pc}</i> (V)	<i>E_{pa}</i> (V)	<i>E_{pc}</i> (V)	<i>E_{pa}</i> (V)
Au ₂ O ₃	0,480	0,850	0,632	1,002
FeSO ₄	0,305	0,585	0,188	0,689
Minerai	0,320	0,570	0,204	0,662
Résidu (HNO ₃)	0,35	0,65	0,13	0,79
			–	1,020
Filtrat (HNO ₃)	0,38	0,53	0,31	0,60
Résidu (eau régale)	0,40	–	0,40	–
filtrat (eau régale)	0,40	–	0,46	–

Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons pu interpréter les résultats des analyses effectuées sur les échantillons de fer, d'or et du minerai géologique. La comparaison des morphologies des différentes courbes et des valeurs des potentiels de pic consignées dans des tableaux, nous ont permis de corréler les résultats obtenus à la présence de fer et d'or dans le minerai étudié. Il a été établi dans cette partie que les espèces étudiées renvoient à des systèmes réversibles et quasi-réversibles dans les conditions d'étude et que le processus réactionnel à l'électrode est contrôlé par une adsorption.

Références bibliographiques.

- [1] Bachiller, P.E.; Garcia, M.L.T.; Vázquez Barbado, M.D.; Sánchez Batanero, P. Voltammetric Method for Distinguishing between Electrochemical Reactions Involving Solid or Dissolved Analytes within Carbon Paste Electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 424, 217–220.
- [2] González Garcia, M.B.; Costa Garcia, A. Adsorptive Stripping Voltammetric Behaviour of Colloidal Gold and Immunogold on Carbon Paste Electrode. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1995, 38, 389–395.
- [3] Vujasinovic, M.R.; Trujic, V.; Stevic, Z.; Sacirbegovic, S. The Influence of Cupric Ions on Shape of Potentiodynamic Curves Obtained on 18 K Gold. *J. Min. Metall. Sect. B-Met.*, 2002, 38(3-4) B, 143–152.
- [4] Barrado, E.; Montequi, J.I.; Medina, J.; Pardo, R.; Prieto, F. Electrochemical Study of Iron Ferrite Sludge Obtained under the Conditions Proposed for the Purification of Waste Water at a Carbon Paste Electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 441, 227–235.
- [5] Sharara, Z.Z.; Vittori, O.; Durand, B. Electrochemical Oxidation of Divalent Iron Mixed Oxides Using Carbon Paste Electrodes. *Electrochimica Acta*, 1984, 29, 1689–1693.
- [6] Hamilton, I.C.; Woods, R. An Investigation of Surface Oxidation of Pyrite and Pyrrhotite by Linear Potential Sweep Voltammetry. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1981, 118, 327–343.
- [7] Mattos, C. dos S.; do Carmo, D.R.; de Oliveira, M.F.; Stradiotto, N.R. Voltammetric Determination of Total Iron in Fuel Ethanol Using a 1,10 Phenanthroline/Nafion Carbon Paste-Modified Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, 338–345.
- [8] Carter, M.T.; Rodriguez, M.; Bard, A.J. Voltammetric Studies of the Interaction of Metal Chelates with DNA. 2. Tris-Chelated Complexes of cobalt(III) and iron(II) with 1,10-Phenanthroline and 2,2'-bipyridine. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8901–8911.
- [9] Chen, Y.-W.D.; Santhanam, K.S.V.; Bard, A.J. Solution Redox Couples for Electrochemical Energy Storage I. Iron (III)-Iron (II) Complexes with O-Phenanthroline and Related Ligands. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128, 1460–1467.
- [10] Encinas, P.; Lorenzo, L.; Tascón, M.L.; Vázquez, M.D.; Sánchez-Batanero, P. Electrochemical Study of iron(II) and iron(III) Compound Mixtures in the Solid State. Application to Magnetite Characterization. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 371, 161–166.
- [11] Lecuire, J.M.; Pillet, Y. Thin-Layer Coulometry: Application to the Measurement of the Iron Oxide Stoichiometry. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1978, 91, 99–106.
- [12] Doménech-Carbó, A.; Doménech-Carbó, M.T.; Osete-Cortina, L. Electrochemical Study of Iron Oxide Deposits in Weathered Archaeological Glass. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, 3, 609–630.

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous avons montré avec des échantillons d'oxyde d'or synthétique que l'électrode à pâte de carbone à composé électroactif incorporé et à liant conducteur est un bon outil d'analyse des substrats solides. La combinaison entre les différents milieux d'étude nous a permis de maîtriser le comportement électrochimique des éléments majeurs et /ou à forte valeur ajoutée contenus dans l'échantillon. Cette étude est une confirmation que la technique que nous avons utilisée est particulièrement adaptée à l'étude des éléments, y compris les métaux précieux.

Au cours de ce travail, l'analyse par la fluorescence X de l'échantillon que nous avons étudié a montré qu'il contenait une forte proportion de fer. Le tracé puis l'analyse des voltampérogrammes que nous avons enregistrés nous ont amenés à envisager la diminution voire la soustraction du fer de l'échantillon pour augmenter, par voie de conséquence le signal lié à la présence de l'or.

Nous avons alors procédé à l'attaque sélective ou non de l'échantillon par des solutions de lixiviation différentes, qui a conduit à des résultats convergents, qui confirment les résultats de la fluorescence X sur la présence de l'or dans l'échantillon.

Nous allons continuer l'étude des minerais aurifères dans l'objectif d'isoler l'or en enlevant le fer. Nous avons déjà montré dans ce travail, que l'attaque par l'eau régale de l'échantillon permet de solubiliser autant le fer que l'or. Nous allons utiliser des surfactants, pour retirer par extraction liquide-liquide l'un ou l'autre élément. L'étude quantitative de l'or est également envisagée dans la suite.

Annexes :

Valorisation du travail.

Les annexes contiennent les articles publiés :

Moussa Bagha DIEDHIOU, Mahy DIAW, Démo KOITA, Cheikhou KANE et Codou Guèye MAR DIOP. **Étude comparative du comportement électrochimique de l'or et du fer par voltammétrie cyclique sur électrode de pâte de carbone en vue de l'analyse d'un minerai.** *Afrique SCIENCES 12(4) (2016) 36 – 44*

Diédhiou Moussa Bagha, Koïta Démo, Diaw Mahy, Ndoye Mouhamed, Kane Cheikhou, Mar-Diop Codou Guèye. **CYCLIC VOLTAMMETRIC INVESTIGATION OF IRON IN ORE AT 1,10-PHENANTHROLINE MODIFIED CARBON PASTE ELECTROACTIVE ELECTRODE.** *Res. J. Chem. Sci. 6(10), 41 – 47, (2016)*

Résumé :

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES METAUX DANS UNE MATRICE SOLIDE : Caractérisation d'un minerai aurifère avec l'électrode à pâte de carbone

La technique de l'électrode à pâte de carbone à composé électroactif incorporé et à liant conducteur est une technique éprouvée pour l'analyse par voie électrochimique de composés solides. C'est une technique adaptée à l'analyse des minerais pauvres, parce qu'elle permet de réaliser des études sans passer au préalable par une phase d'attaque chimique, réalisée normalement par voie humide, mais susceptible de diluer le composé ciblé. Nous l'avons adoptée pour étudier un minerai aurifère avec une présence encombrante de fer.

Comme électrolytes, les milieux HCl 2 M et H₂SO₄ 2 M ont été sélectionnés. Leur choix est dicté par le souci de conserver la nature de l'élément électroactif (Au) tel qu'il se trouve dans l'échantillon. Ils sont de plus conducteurs, ce qui permet aux réactions qui se déroulent dans la pâte d'impliquer toute la quantité de matière électroactive présente.

A l'aide de la voltammétrie cyclique, les comportements électrochimiques de l'or et du fer ont été déterminés dans les échantillons synthétiques de Au₂O₃ et FeSO₄ respectivement. La comparaison des voltammogrammes du minerai obtenus dans les mêmes conditions, avec ceux de l'or et du fer, montre une présence prépondérante du fer dans le minerai. Ce qui est conforme au résultat fourni par XRF. Cette forte présence entraîne une interférence du signal du fer sur celui de l'or, empêchant la détection de ce dernier. Le recours à la modification de l'EPCE avec l'orthophénanthroline a certes permis de confirmer la présence de fer dans le minerai, mais le problème de chevauchement n'a pas pu être contourné.

L'attaque du filon avec une solution d'acide nitrique concentrée a permis d'éliminer sélectivement le fer et le faire passer en solution. L'analyse du résidu solide, lavé et séché, a permis d'enregistrer un pic d'oxydation dans le milieu H₂SO₄, à un potentiel qui correspond à la manifestation de l'or dans ce milieu.

L'attaque sélective de la poudre du filon est donc une forme de concentration de l'or dans le résidu solide. Malgré la forte proportion du fer dans le filon, le travail a réussi à résoudre le problème de l'identification de l'or dans un minerai qui peut être classé comme étant plutôt pauvre.

Mots-Clefs : Electrochimie, Voltammétrie cyclique, Electrode à pâte de carbone électroactive, Electrode à pâte de carbone modifiée, Orthophenanthroline, Or, Minerai, Fer.
