



THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE D'EVRY VAL D'ESSONNE

U.F.R de SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR en CHIMIE

Par

Ibtissem BEN ASSAKER

**SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE DE FILMS
D'HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES -
APPLICATION AUX BIOCAPTEURS**

Soutenance prévue le 01 Juillet 2009 devant le jury :

M. J. AMOUROUX

Examineur

Mme A. CHAUSSE

Directeur de thèse

M. L. DAMMAK

Examineur

M. C. DESLOUIS

Rapporteur

M. L. LEGRAND

Examineur

Mme C. MOUSTY

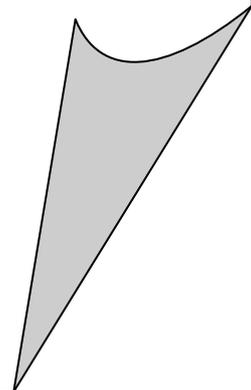
Rapporteur

Je dédie ce travail

À la mémoire de mon Père

À ma chère Maman

À tous ceux qui me sont chère



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE) à l'Université d'Evry Val d'Essonne, dirigé par Madame Jeannine Tortajada.

Au terme de cette expérience, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée, encadrée, conseillée, soutenue et sans lesquelles ce travail n'aurait pu aboutir.

Les mots ne suffiraient pas pour exprimer toute ma reconnaissance envers Madame Annie Chaussé professeur à l'Université d'Evry val d'Essonne d'avoir accepté d'être le directeur de ma thèse et pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, ses disponibilités et surtout ses qualités humaines qui m'ont permises de mener à bien cette thèse.

J'exprime ma grande gratitude à Monsieur Ludovic Legrand Maître conférence à l'Université d'Evry Val d'Essonne et co-directeur de cette thèse, pour la qualité de ton encadrement, tes conseils judicieux et ta manière d'appréhender le travail de recherche.

Mes remerciements s'adressent aux membres du Jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

Merci, Madame Christine Mousty et Monsieur Claude Deslouis pour avoir accepté de rapporter ces travaux. Leurs commentaires et leurs questions m'ont permis de clarifier ma rédaction et m'ont donnée de nouvelles pistes de réflexion. Trouvez ici l'expression de ma respectueuse considération.

Je tiens à remercier Messieurs Jacques Amouroux et Lassâd Dammak pour participer à mon jury de thèse.

Un merci très chaleureux à ceux qui, dans le laboratoire, ont contribué par leur précieuse présence, à la réussite de ce travail : l'ensemble des membres du personnel, des doctorants et des post-doctorants qui animent le LAMBE et contribuent à faire de cette équipe un vivier d'idées et d'enthousiasme.

Un remerciement très spécial à Nathalie Gruet et Stéphanie Betelu, pour leurs soutiens moraux, pour les excellents moments qu'on a passé ensemble, que je me souviendrai toujours avec beaucoup de bonheur.

Enfin, un très grand merci à toute ma famille et mes amies pour leurs encouragements et leur affection lors du travail final de rédaction. Un remerciement spécial à ma tante Saida, à mon oncle Karim et sa femme Anissa et aux enfants. Maman, Lassâd, Saida, Anissa, Karim, trouvez ici le témoignage de ma reconnaissance et de tout mon amour.

RESUME

Ce travail de thèse est consacré à la synthèse électrochimique de films minces d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et à l'élaboration de biocapteurs enzymatiques à détection ampérométriques, utilisant ces films comme matrices d'immobilisation des enzymes.

Des études préalables de synthèse de suspensions de HDLs à partir de la neutralisation de mélange de cations métalliques divalents et trivalents par la soude ont été effectuées. Les solides formés ont été caractérisés par spectroscopie FTIR et par diffraction des rayons X ; leurs compositions ont été déterminées par dosages chimiques et par ICP-OES. Les conditions permettant de former exclusivement un HDL ont été précisées pour plusieurs couples cations divalents / cations trivalents, en présence d'ions bicarbonate ou du complexant EDTA. Les suivis pHmétriques ont permis de définir les compositions d'électrolytes les plus adaptées pour les synthèses électrochimiques des films de HDLs.

Des films minces d'Hydrotalcite ou de Pyroaurite ont été obtenus sur substrat conducteur (Pt, Au) par augmentation du pH local résultant de la réduction de l'oxygène dissous ou de l'eau. Les paramètres potentiel, courant et temps de réduction ont été étudiés.

Des comportements électrochimiques linéaires de ces électrodes modifiées vis-à-vis de l'ion ferricyanure ou des produits de catalyse enzymatique, H_2O_2 et NADH, ont été mis en évidence.

Deux types de biocapteurs, à glucose ou à lactate, ont été fabriqués par co-déposition électrochimique du film HDL et de l'enzyme, glucose oxydase ou lactate déshydrogénase. Leurs sensibilités ampérométriques pour leur substrat, glucose ou lactate, ont été étudiées en fonction de différents paramètres de préparation ou de fonctionnement.

Mots clés : Hydroxyde double lamellaire HDL, film mince, comportement électrochimique, biocapteur.

ABSTRACT

This work is devoted to the electrochemical synthesis of layered double hydroxides (LDH) thin films and to the development of enzymatic biosensors with amperometric detection, using these films as immobilization matrices of enzymes.

Preliminary studies of LDH suspensions synthesis by neutralization of mixed divalent and trivalent metallic cations with sodium hydroxide were performed. The powders were characterized by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction, and their compositions were determined by chemical titration and ICP-OES. Conditions for the formation of pure LDH were specified for several couples of divalent / trivalent cations, in the presence of bicarbonate ions or EDTA. The pH titration curves allow the determination of the best suited electrolyte compositions for the electrodeposition of LDHs films.

Hydrotalcite or Pyroaurite thin films were obtained on conductive substrates (Pt, Au) from the increase of local pH induced by dissolved oxygen or water electrochemical reduction. The following parameters were studied, potential, current and reduction time. The linear electrochemical behaviour of these LDH-modified electrodes was verified for the oxidation of ferricyanide ions or H_2O_2 and NADH, the products resulting from bio-catalysed reactions. Two types of biosensors, for glucose or lactate determination, were elaborated by electrochemical co-deposition of LDH film and enzyme, glucose oxidase or lactate dehydrogenase. Amperometric sensitivities for glucose or lactate were studied as a function of preparation and operation parameters.

Keywords: layered double hydroxide (LDH), thin film, electrochemical behaviour, biosensor.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1-
<u>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	4-
I.1. INTRODUCTION	6-
I.2. GENERALITES SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	7-
I.2.1. STRUCTURE DE BASE.....	7-
I.2.2. PREPARATION DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES.....	9-
I.2.3. APPLICATIONS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES.....	19-
I.3. BIOCAPTEURS AMPEROMETRIQUES A BASE D'ENZYMES ET HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	23-
I.3.1. GENERALITES.....	23-
I.3.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES BIOCAPTEURS AMPEROMETRIQUES A BASE D'ENZYMES.....	32-
I.3.3. PRINCIPE D'IMMOBILISATION DES ENZYME.....	34-
I.3.4. BIOCAPTEURS ELECTROCHIMIQUES A BASE D'ENZYMES IMMOBILISEES DANS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES..	37-
I.3.5. CONCLUSION.....	38-
I.4. CONCLUSION	39-
BIBLIOGRAPHIE	40-
<u>CHAPITRE II : SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES</u>	47-
II.1. INTRODUCTION	48-

II.2. CONDITIONS GENERALES DE SYNTHESE DES FILMS MINCES.....	-49-
II.2.1. PRINCIPE.....	-49-
II.2.2.DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES ELECTROLYTES.....	-51-
II.2.2.1. <i>Cas de l'hydrotalcite</i>	-52-
II.2.2.2. <i>Cas de la pyroaurite</i>	-67-
II.2.2.3. <i>Cas d'autres Hydroxydes Doubles Lamellaires</i>	-79-
II.2.2.4. <i>Discussion</i>	-95-
II.3. SYNTHESE DE FILMS MINCES D'HYDROTALCITE.....	-97-
II.3.1. SUIVIS DE LA SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE.....	-97-
II.3.2. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.....	-101-
II.3.3. ANALYSES PAR ICP-OES.....	-106-
II.3.4. DOMAINES DE FORMATION.....	-107-
II.4. SYNTHESE DE FILMS MINCES DE PYROAURITE.....	-111-
II.4.1. SUIVIS DE LA SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE.....	-111-
II.4.2. DOMAINES DE FORMATION.....	-114-
II.5. SYNTHESE DE FILMS MINCES D'AUTRES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES.....	-118-
II.5.1. SYNTHESE DE FILMS MINCES Fe^{II}/Fe^{III} ET Fe^{II}/Al^{III}	-119-
II.5.2. SYNTHESE DE FILMS MINCES A BASE DE Zn^{II}/Al^{III}	-120-
II.5.3. DISCUSSION.....	-125-
II.6. CONCLUSION.....	-126-
BIBLIOGRAPHIE.....	-127-

CHAPITRE III : BIOCAPTEURS A MATRICES HDL ELECTRODEPOSEES.....-131-

III.1. INTRODUCTION.....-133-

III.2. ETUDES ELECTROCHIMIQUES DES ELECTRODES MODIFIEES PT/HDL ELECTRODEPOSES.....-133-

III.2.1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES MATRICES HDL.....-133-

III.2.2 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME FERRICYANURE/FERROCYANURE.....-136-

III.2.3. DETECTION ELECTROCHIMIQUE DE H₂O₂ ET NADH.....-143-

III.2.3.1. Détection électrochimique H₂O₂.....-144-

III.2.3.2. Détection électrochimique NADH.....-146-

III.2.4. CONCLUSION.....-148-

III.3. BIOCAPTEURS PT/HDL+ENZYME ELECTRODEPOSES.....-149-

III.3.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES BIOCAPTEURS ETUDIES.....-149-

III.3.1.1. Biocapteurs à glucose.....-149-

III.3.1.1. Biocapteurs à lactate.....-151-

III.3.2. FABRICATION DES BIOCAPTEURS A GLUCOSE ET LACTATE-152-

III.3.3. ETUDES DES BIOCAPTEURS PT/HDL+GOX ELECTRODEPOSES.....-153-

III.3.3.1. Caractérisations physico-chimiques.....-154-

III.3.3.2. Réponse ampérométrique.....-156-

III.3.3.3. Influence des conditions de synthèse sur les réponses ampérométriques.....-157-

III.3.3.4. Discussion.....-161-

III.3.4. ETUDE DE BIOCAPTEURS PT/HDL+LDh ELECTRODEPOSES.....-162-

III.3.4.1. Caractérisations physico-chimiques.....-162-

<i>III.4.3.2. Réponse ampérométrique</i>	-163-
<i>III.3.4.3. Influence des conditions de synthèse sur les réponses ampérométriques</i>	-165-
<i>III.3.3.5. Discussion</i>	-167-
III.4. CONCLUSION	-168-
BIBLIOGRAPHIE	-169-
<u>CONCLUSION</u>	-171-
<u>ANNEXES</u>	-173-
ANNEXE A : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS HDL EN POUDRE	-174-
ANNEXE B : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS HDL EN COUCHE MINCE	-179-
ANNEXE C : DOSAGE DES CATIONS MÉTALLIQUES, CARBONATES ET EDTA DANS LES HDL	-182-
ANNEXE D : ÉLECTRODES COMPOSITES	-186-
ANNEXE E : DÉTECTION ÉLECTROCHIMIQUE DES ESPÈCES BIO-GENÉRÉES	-187-
ANNEXE F : APPAREILLAGES	-188-
ANNEXE G : FICHES TECHNIQUE DES ENZYMES GO_x ET LDH	-189-
BIBLIOGRAPHIE	-190-

INTRODUCTION GENERALE

Les besoins en analyses chimique ou biologique connaissent depuis quelques années un essor important, lié à une volonté de plus en plus forte de contrôle de l'état de notre environnement et de notre santé, d'optimisation économique et écologique de nos procédés industriels, et de qualité de nos biens de consommation.

En ce qui concerne les eaux naturelles, cette prise en compte se concrétise par une évolution de la réglementation et notamment, au niveau européen, par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, décembre 2000) qui est un texte législatif permettant de protéger et d'améliorer la qualité de toutes les ressources en eau avec l'objectif d'atteindre le bon état chimique et écologique des milieux aquatiques à l'horizon 2015. Les méthodes de référence actuellement utilisées pour contrôler et surveiller les eaux reposent essentiellement sur des procédures de laboratoire qui, bien que présentant un grand nombre d'avantages (sensibilité, fiabilité, robustesse), restent néanmoins longues, chères et peu adaptées à un contrôle fréquent, voire permanent. L'arrêté autorise l'utilisation d'autres méthodes lorsque les résultats obtenus sont équivalents à ceux fournis par les méthodes de référence, mais celles-ci doivent faire l'objet d'une validation.

Pour les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE), les performances environnementales doivent satisfaire à la norme ISO 14000 qui stipule entre autre que les flux de polluants ne doivent pas dépasser des seuils de concentration admis et qui impose à l'exploitant de mettre en place un programme d'auto-surveillance l'obligeant normalement à prendre en compte la variabilité qualitative et quantitative de ses émissions.

Pour le diagnostic médical, une intense recherche est également menée dans le domaine de l'analyse et les efforts se focalisent sur la miniaturisation et l'intégration de systèmes multi-mesures, sur leur simplicité de fonctionnement et sur leur implantation éventuelle au sein même des organismes.

Dans différents secteurs industriels et en particulier l'agroalimentaire, les problématiques liées au contrôle des matières premières, aux procédés de transformation, au contrôle-qualité réglementaire et à la traçabilité occasionnent une forte demande en moyens d'analyse rapides nécessitant un minimum d'intervention de la part de l'utilisateur dans ses fonctions de calibration ou de régénération par exemple.

Les biocapteurs sont des dispositifs d'analyse qui répondent à ces exigences pour la détection et le dosage d'espèces chimiques ou biochimiques, et ils peuvent par conséquent être envisagés en remplacement de certains des instruments généralement utilisés. En effet, ils présentent des avantages très intéressants tels que leur facile mise en œuvre, leur simplicité de fonctionnement, leur réponse rapide, leur sélectivité, leur faible coût, ... De manière générale, la conception de biocapteur consiste en un couplage d'une molécule biologique sensible ayant une reconnaissance moléculaire avec un transducteur physique permettant la conversion du phénomène biologique induit par cette reconnaissance en un signal interprétable. Cependant, malgré les efforts intenses faits en matière de recherche, très peu de réalisations commerciales ont vu le jour, en raison de leur principal inconvénient qui réside dans la dénaturation et l'instabilité de la molécule biologique. Pour remédier à ces problèmes, les recherches actuelles sont orientées vers la création et l'amélioration des matrices d'immobilisation déposées sur le transducteur ou vers le greffage covalent de la molécule directement sur le transducteur. Les matrices les plus utilisées sont les polymères, les sol-gels de silice et les argiles cationiques ou anioniques également appelées hydroxydes doubles lamellaires.

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des minéraux constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres $M(OH)_6$ incluant des cations divalents et trivalents, et d'interfeuillets d'anions hydratés. Ces composés suscitent l'intérêt depuis quelques années car d'une part, ils sont assez faciles à synthétiser (sous forme de poudre tout au moins), sont non-toxiques et peu coûteux et d'autre part, ils présentent des propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (inorganiques ou bio-organiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, chimiques ou biochimiques, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière.

Des biocapteurs utilisant une matrice hydroxyde double lamellaire ont déjà été étudiés, notamment par Cosnier et Mousty ; ceux-ci ont été fabriqués par dépôts d'une goutte de suspension hydroxyde double lamellaire/enzyme sur la surface du transducteur. Compte tenu de l'expérience de notre équipe dans la synthèse des films minces et avec l'objectif d'améliorer les performances analytiques, nous avons choisi de développer des biocapteurs en mettant en œuvre une procédure permettant de former un film mince d'hydroxyde double lamellaire par voie électrochimique et d'y incorporer en même temps une enzyme.

Les résultats reportés dans ce mémoire s'articulent autour de trois chapitres.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires et les biocapteurs. Après une présentation générale des hydroxydes doubles lamellaires, nous exposerons les différentes méthodes de synthèse et leurs applications actuelles ou potentielles. Concernant les biocapteurs, les différents types et leurs principes de fonctionnement seront décrits. Les éléments développés permettront de poser la problématique de la présente étude.

Le chapitre II est principalement dédié à la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires sous forme de poudre ou de film mince et à leur caractérisation. Dans une première partie, nous décrivons le principe général de synthèse par voie électrochimique que nous utiliserons pour former les films minces d'hydroxydes doubles lamellaires. Dans la deuxième partie, des expériences de neutralisation de mélanges de cations divalents et trivalents par la soude en milieu bicarbonate ou EDTA sont réalisées. A partir des suivis pHmétriques et des caractérisations DRX et FTIR des solides formés, les différents processus réactionnels sont attribués, en particulier la zone d'obtention de l'hydroxyde double lamellaire. Des dosages chimiques et par ICP-OES permettent d'établir la composition de ces phases solides et éventuellement d'en déduire une formule pour l'hydroxyde double lamellaire. Dans la troisième partie, des films minces d'hydroxydes doubles lamellaires sont synthétisés et caractérisés ; l'influence de divers paramètres tels que le potentiel ou le courant imposé, le temps est également étudié.

Dans le chapitre III, nous étudierons tout d'abord la réponse électrochimique d'électrodes de platine modifiée par un film mince d'hydroxyde double lamellaire électrodéposé, vis-à-vis de la molécule-sonde ferricyanure et de H_2O_2 ou NADH qui sont les produits bio-générés au cours du fonctionnement des biocapteurs. Nous présenterons ensuite la fabrication de nos deux biocapteurs Pt/hydroxyde double lamellaire+enzyme électrodéposé ainsi que leurs performances pour le dosage du glucose et du lactate.

CHAPITRE I :
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION	- 6 -
I.2. GENERALITES SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	- 6 -
I.2.1. STRUCTURE DE BASE.....	- 7 -
I.2.2. PREPARATION DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	- 9 -
I.2.2.1. Coprécipitation.....	- 9 -
I.2.2.2. Méthode d'échange anionique	- 13 -
I.2.2.3. Méthode hydrothermale	- 15 -
I.2.2.4. Méthode par reconstruction à partir d'oxydes	- 16 -
I.2.2.5. Méthode de« chimie douce».....	- 16 -
I.2.2.6. Synthèse à la surface d'un support	- 17 -
I.2.2.7. Electrosynthèse.....	- 18 -
I.2.2.8. Conclusion.....	- 18 -
I.2.3. APPLICATIONS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES.....	- 19 -
I.2.3.1. Applications en (bio)catalyse.....	- 19 -
I.2.3.2. Applications en échange ionique et/ou adsorption	- 20 -
I.2.3.3 Bio-applications	- 21 -
I.2.3.4. Applications en électrochimie	- 22 -
I.3. BIOCAPTEURS AMPEROMETRIQUES A BASE D'ENZYMES ET HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES.....	- 23 -
I.3.1. GENERALITES	- 23 -
I.3.1.1. Principe de fonctionnement des biocapteurs	- 23 -
I.3.1.2. Principe de fonctionnement des capteurs électrochimiques	- 24 -
I.3.1.3. Principales caractéristiques des enzymes	- 25 -
I.3.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES BIOCAPTEURS AMPEROMETRIQUES A BASE D'ENZYMES	- 32 -
I.3.3. PRINCIPE D'IMMOBILISATION DES ENZYMES.....	- 34 -

<i>I.3.3.1. Adsorption</i>	- 35 -
<i>I.3.3.2. Inclusion ou piégeage</i>	- 36 -
<i>I.3.3.3. Couplage covalent</i>	- 36 -
<i>I.3.3.4. Réticulation et co-réticulation</i>	- 36 -
<i>I.3.3.5. Langmuir-Boldgett (LB)</i>	- 37 -
I.3.4. BIOCAPTEURS ELECTROCHIMIQUES A BASE D'ENZYMES IMMOBILISEES DANS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	- 37 -
I.3.5. CONCLUSION	- 38 -
I.4. CONCLUSION	- 39 -
BIBLIOGRAPHIE	- 40 -

I.1. INTRODUCTION

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques [1], sont connus depuis plus de 150 ans avec la découverte de l'hydrotalcite, qui constitue avec la sjogrenite, les composés types de cette grande classe de minéraux. La stœchiométrie de l'hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3.4\text{H}_2\text{O}]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par Manasse [2,3] ; en revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite (Almann [4] et Taylor [5,6]). Actuellement, des incertitudes demeurent sur la composition ou l'arrangement des atomes dans les feuillets et les interfeuillets qui sont à l'origine de polémiques dans la littérature [7].

La synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques ouvre de nombreuses perspectives aussi bien au niveau de la recherche fondamentale qu'au niveau des applications. Ces matériaux généralement obtenus par des procédés de «chimie douce» combinent en effet les propriétés des composés organiques ou biologiques à celles des composés inorganiques. Leurs applications sont multiples : catalyseurs ou précurseurs de catalyseurs, matériaux fonctionnels, matériaux nanocomposites, matériaux pour la séparation et pour les biocapteurs...

Le développement d'électrodes modifiées, avec pour applications principales les capteurs, est un enjeu important des recherches actuelles en électrochimie. Des composés organiques et inorganiques tels que des couples redox, des polymères, des zéolites, des argiles, des solides microporeux, ont été envisagés pour modifier les électrodes [8-10]. Des résultats prometteurs ont été notamment obtenus avec les hydroxydes doubles lamellaires [11,12].

Dans ce chapitre, nous dresserons un état de l'art des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires et sur les biocapteurs pour justifier le travail que nous avons entrepris.

I.2. GENERALITES SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

Depuis la fin des années soixante, les hydroxydes doubles lamellaires ont été beaucoup étudiés pour leurs propriétés d'échange anionique ou électronique, leurs propriétés

magnétiques. Les recherches actuelles visent essentiellement à la préparation de nouveaux composés ou la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation.

I.2.1. STRUCTURE DE BASE

La structure des hydroxydes doubles lamellaires découle de celle de la brucite, $Mg(OH)_2$, qui appartient au groupe structural dont le composé type est CdI_2 . La structure de la brucite correspond à une superposition de feuillets plans d'octaèdres $Mg(OH)_6$ dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène (Figure I-1). Les octaèdres sont liés entre eux par leurs arêtes et chaque ion hydroxyle est partagé entre trois octaèdres [13].

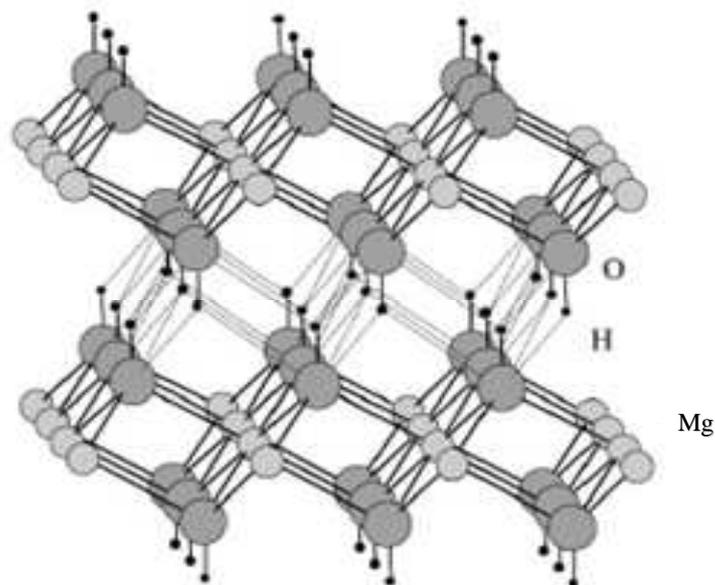


Figure I-1 : Structure cristalline tridimensionnelle de la brucite $Mg(OH)_2$ [14].

Dans un hydroxyde double lamellaire, une partie des cations divalents est remplacée par des cations trivalents ce qui confère aux feuillets un excédent de charges positives; cet excédent est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les inter-feuillets. Des molécules d'eau [3,15].sont également présentes dans les interfeuillets La figure I-2 montre une structure schématique d'un hydroxyde double lamellaire [16].

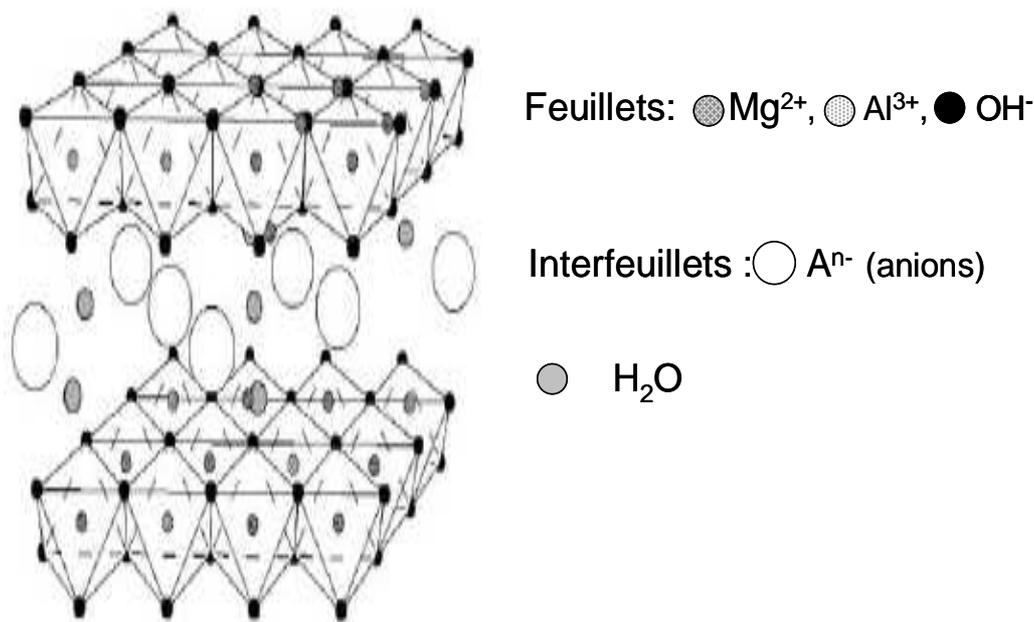


Figure I-2 : Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire [16].

La cohésion entre les feuillets et les inter-feuillets met en jeu une combinaison complexe d'effets électrostatiques et des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles, les anions et les molécules d'eau. Les liaisons hydrogène sont soumises à des modifications constantes dans le temps ce qui donne aux inter-feuillets une structure désordonnée [7]. Les groupes hydroxyles adjacents aux cations trivalents sont très polarisés et interagissent de manière forte avec les anions dans les inter-feuillets ; cette forte interaction est vraisemblablement à l'origine des capacités de gonflement limitées des hydroxydes doubles lamellaires.

La nature et les proportions relatives des cations divalents et trivalents dans les feuillets mais aussi la nature des anions intercalés dans les inter-feuillets sont modifiables ce qui conduit à une grande diversité d'hydroxydes doubles lamellaires ayant la formule générale $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [x/nA^{n-}, yH_2O]^{x-}$ dans laquelle $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$ donne la composition du feuillet et $[x/nA^{n-}, yH_2O]^{x-}$ celle de l'inter-feuillet. La littérature rapporte aussi l'existence d'hydroxydes doubles lamellaires constitués de trois ou quatre cations différents [17] ou impliquant un cation monovalent comme dans les composés de type $[LiAl_2(OH)_6]^+ [1/nA^{n-} \cdot yH_2O]^-$ [7]. Dans la suite de ce chapitre, les notations suivantes seront prises :

M-N-A est un hydroxyde double lamellaire avec M^{II} et N^{III} comme cations métalliques et A comme anion intercalé

M/M'-N-A est un hydroxyde double avec un mélange de deux cations divalents M^{II} et M'^{II}

M-N/N'-A est un hydroxyde double avec un mélange de deux cations trivalents N^{III} et N'^{III}

Il a été montré que les cations divalents et trivalents comme Al^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} dont le rayon ionique est proche de celui de Mg^{2+} peuvent facilement se substituer à ceux-ci et occuper les emplacements octaédriques des feuillets plans [3] ; ces cations sont de ce fait trouvés couramment dans les hydroxydes doubles lamellaires. Les compositions les plus probables correspondent à une valeur de x comprise entre 0,2 et 0,33 [18] dans la formule générale $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[x/nA^{n-}, yH_2O]^{x-}$. Des hydroxydes doubles lamellaires avec une valeur de x en dehors de ces limites ont été rapportés dans la littérature, mais sans certitude concernant leur pureté [19].

Une des propriétés les plus intéressantes des hydroxydes doubles lamellaires est leur capacité d'échanges anioniques qui permet d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions : anions carbonate [20], nitrate [16], chlorure [21], anions organiques [22], complexes anioniques [23,24], oxo-anions [25], biomolécules [16].

1.2.2. PREPARATION DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

Plusieurs méthodes ont été utilisées avec succès pour synthétiser les hydroxydes doubles lamellaires : la coprécipitation, l'échange ionique, la reconstruction basée sur le prétendu "effet de mémoire", la synthèse par voie électrochimique, la synthèse sol-gel et le vieillissement en conditions hydrothermales [11,24,26-28]. Les caractéristiques principales de chacune d'entre elles sont rappelées ci-dessous.

1.2.2.1. Coprécipitation

La coprécipitation est la méthode de synthèse la plus utilisée; elle a permis d'obtenir des hydroxydes doubles lamellaires avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les inter-feuillets [29]. Elle consiste à mettre en présence une base, des cations divalents et trivalents et des anions dans un ordre qui sera détaillé ci-dessous. Les cations divalents et trivalents proviennent de sels métalliques dans lesquels les contre-ions sont généralement des ions chlorure ou nitrates car ceux-ci s'incorporent peu dans les inter-feuillets, à l'inverse d'anions divalents comme les ions carbonate. Les ions carbonate peuvent être ajoutés à la solution ou apportés involontairement car ils résultent de la neutralisation du CO_2 dissous par les solutions basiques. En fait, il est nécessaire de travailler sous atmosphère

inerte si on veut synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires sans ions carbonate dans les inter-feuillets.

Afin d'assurer la précipitation simultanée des différents cations métalliques, il est nécessaire de travailler à un pH supérieur - ou au moins égal- au pH de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble [1]. Le tableau I-1 reporte les pH de précipitation, et éventuellement de redissolution, des hydroxydes des cations les plus couramment rencontrés dans les hydroxydes doubles lamellaires.

Cations	pH pour 10^{-2} mol L ⁻¹	pH pour 10^{-4} mol L ⁻¹	pH de re-dissolution
Al ³⁺	3,9	8,0	9,0-12,0
Cr ³⁺	5,0	9,5	12,5
Zn ²⁺	6,5	8,0	14
Ni ²⁺	7,0	8,5	
Fe ²⁺	7,5	9,0	
Fe ³⁺	2	2,7	
Ca ²⁺	12,5	13,5	
Mg ²⁺	9,5	10,5	

Tableau I-1 : pH de précipitation et de redissolution d'hydroxydes de cations divalents et trivalents [1] les plus courants dans les hydroxydes doubles lamellaires.

La coprécipitation consiste en une condensation en solution d'unités octaédriques M(OH)₆ qui conduit à la formation de feuillets brucitiques de distribution uniforme avec une incorporation progressive d'anions solvatés [16]. Après coprécipitation, un traitement thermique est souvent effectué afin d'augmenter le rendement de précipitation et/ou la cristallinité des particules. Les trois méthodes de coprécipitation les plus utilisées sont détaillées ci-dessous.

I.2.2.1.1. Coprécipitation à sursaturation élevée

Cette méthode consiste à ajouter, à une solution alcaline contenant l'anion à intercaler, une solution contenant les cations divalents et trivalents métalliques.

L'excès de base initial induit l'existence d'un nombre élevé de germes de cristallisation, ce qui conduit la formation d'hydroxydes doubles lamellaires mal cristallisés ; il peut également favoriser dans certains cas, la formation d'autres composés (oxydes/hydroxydes métalliques).

Un traitement thermique après coprécipitation améliore la cristallinité des hydroxydes doubles lamellaires mais il ne permet pas d'éliminer les autres composés présents.

Cette coprécipitation a été ainsi utilisée pour :

- la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires bimétalliques et multimétalliques avec des carbonates dans les interfeuillets tels que Cu/Co/Zn-Al-CO₃ et Cu/Zn/Co-Cr-CO₃ qui sont des précurseurs de catalyseurs [17,30], la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires à base de Mg-Al avec divers anions intercalés : OH⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, α-H₂W₁₂O₄₀⁶⁻... [31].

- la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires avec des anions organiques comme le phényl phosphonate [32], et l'indole-2-carboxylate (ICTA) [33].

I.2.2.1.2. Coprécipitation à basse sursaturation

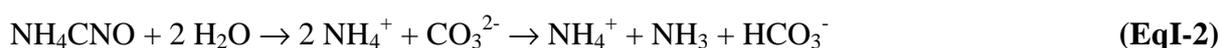
A la solution contenant l'anion à intercaler, on additionne, en même temps et lentement, la solution contenant les cations divalents et trivalents et la solution de base, en contrôlant le pH [3]. Ce mode opératoire fait que l'anion à intercaler est en excès, ce qui peut conduire à sa présence quasi-exclusive dans les inter-feuillets de l'hydroxyde double lamellaire formé. De nombreux hydroxydes doubles lamellaires avec divers anions intercalés tels que CO₃²⁻ [34] NO₃⁻ [35], le naphthalene-2,6-disulfonate [36], les tetracyanoquinodiméthane [37] et [Ni (EDTA)]²⁻ [38] ont été ainsi préparés par coprécipitation à basse sursaturation.

Une variante de cette coprécipitation consiste à ajouter la base à une solution contenant les cations divalents et trivalents et l'anion à intercaler. C'est cette variante qui a été utilisée par Boclair et Braterman [21]. Ils ont ainsi suivi les variations de pH au cours de l'ajout d'une solution basique dans les mélanges suivants (Mg-Al, Mg-Fe, Ni-Al, Co-Al) en présence d'ions chlorure. La comparaison des courbes de neutralisation obtenues avec les mélanges de cations métalliques et avec des solutions renfermant un seul cation métallique leur a permis d'attribuer les divers processus à des réactions de neutralisation et de déterminer le pH de formation de l'hydroxyde double lamellaire. Avec les mélanges Mg-Fe et Mg-Al, ils ont montré que l'écart de pH important entre la précipitation de Al(OH)₃ ou Fe(OH)₃ et celle de Mg(OH)₂, favorise la formation de l'hydroxyde double lamellaire à l'état pur. Ce n'est pas le cas des mélanges Co-Al et Ni-Al, pour lesquels l'écart de pH entre la précipitation des hydroxydes de cations métalliques trivalents et divalents est faible, ce qui conduit à la formation de composés hydroxydes qui s'adsorbent sur l'hydroxyde double lamellaire.

Un des intérêts de la coprécipitation à basse sursaturation est qu'elle conduit à des composés mieux cristallisés que la coprécipitation à sursaturation élevée grâce à l'ajout lent du (des) réactif(s) (base principalement) et au contrôle du pH. Ceci favorise la croissance des particules formées plutôt que la nucléation d'autres particules [7]. Prinetto et coll. [34] ont ainsi obtenu des hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al-NO₃ et Ni-Al-NO₃ avec des tailles de particules allant jusqu'à 300 nm.

Par contre, le mode opératoire où on mélange les cations métalliques et l'anion à intercaler peut conduire à la formation d'un complexe entre les cations métalliques et l'anion avant l'addition de la soude ce qui rend plus difficile la formation de l'hydroxyde double lamellaire à l'état pur ou ce qui peut conduire à une intercalation de ce complexe dans les inter-feuillets de l'hydroxyde double lamellaire, s'il est anionique.

Il existe également une autre variante de cette méthode de coprécipitation, utilisant l'urée comme "source basique" pour précipiter les ions métalliques en présence de l'anion approprié [39]. L'urée est une base très faible ($pK_b=13,8$), soluble dans l'eau; son taux de décomposition est contrôlable par la température et par l'utilisation d'une enzyme, l'uréase [39,40]. La décomposition de l'urée se fait en deux étapes : la première conduit à la formation du cyanate d'ammonium (NH₄CNO) ; la seconde correspond à l'hydrolyse de ce composé en carbonate d'ammonium :



Les produits de décomposition tamponnent le pH de la solution autour de 9, pH favorable à la précipitation des hydroxydes métalliques. Costantino et coll. [41] ont préparé par cette méthode des hydroxydes doubles lamellaires [M-Al-CO₃] avec M = Mg, Zn ou Ni, en définissant les conditions expérimentales à respecter (concentration des cations métalliques, fractions molaires (Al/Al+M) et (urée/Al+M), température et temps de vieillissement) pour les obtenir à l'état pur et bien cristallisés.

La coprécipitation à basse sursaturation est la méthode la plus couramment utilisée lorsqu'il s'agit d'intercaler dans les inter-feuillets des hydroxydes doubles lamellaires, des biomolécules telles que les acides aminés [28,29], les monophosphates de nucléoside, l'acide désoxyribonucléique (ADN) [42], les vitamines (A, C, E) [42]. Elle permet en effet de

travailler à pH contrôlé, en évitant des pH trop basiques qui pourraient conduire à la dénaturation des biomolécules.

I.2.2.1.3. Coprécipitation par séparation de la nucléation et du vieillissement

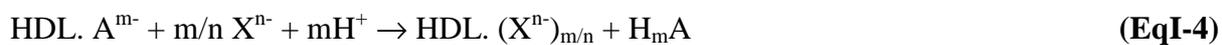
Dans le procédé conventionnel de coprécipitation, divers phénomènes interviennent en même temps : nucléation, croissance, agglomération, rupture, maturation d'Ostwald. La coprécipitation par séparation qui a fait l'objet de dépôt de plusieurs brevets [43,44] consiste à réaliser le mélange et la nucléation dans un temps très court puis à mettre les germes de nucléation dans des conditions telles que seule l'étape de vieillissement intervienne. Cette méthode permet d'obtenir des cristallites de forme et de taille homogènes ; elle a été notamment utilisée pour produire des hydroxydes doubles lamellaires avec le cation divalent Cu, difficiles à synthétiser par les autres méthodes [45,46].

I.2.2.2. Méthode d'échange anionique

La méthode d'échange anionique est la seule voie de synthèse possible lorsque l'hydroxyde double lamellaire ne peut pas être formé directement. C'est le cas par exemple lorsqu'il y a réaction entre un des cations métalliques et l'anion à intercaler. Cette méthode consiste à former dans une première étape un hydroxyde double lamellaire avec les cations métalliques du composé final et un anion présentant une faible affinité pour l'intercalation (A^{m-}). La seconde étape correspond à l'échange anionique entre A^{m-} et X^{n-} l'anion intercalé dans le composé final :



Lorsque l'anion X^{n-} présente des propriétés acido-basiques, une réaction de neutralisation peut accompagner l'échange anionique :



D'un point de vue thermodynamique, l'échange anionique dépend principalement de la différence d'interactions électrostatiques entre les feuillets chargés positivement et les anions A^{m-} et X^{n-} et dans une moindre mesure, de l'énergie libre impliquée dans les changements d'hydratation [7].

Les facteurs ayant une influence sur l'échange anionique sont les suivants :

- L'affinité pour l'anion entrant

L'affinité augmente avec la densité de charge de l'anion entrant, c'est à dire avec une augmentation de la charge de l'anion et une diminution de son rayon ionique. L'affinité diminue ainsi dans l'ordre : $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ pour les anions inorganiques divalents et $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$, pour les anions inorganiques monovalents. Il a été aussi montré que la co-intercalation d'un second anion avait peu d'influence sur cette classification [47,48]. La position dans le classement des ions nitrate et des ions chlorure justifie le fait qu'ils sont habituellement employés comme anions sortants [49,50] et comme contre-ions des sels métalliques utilisés pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.

- Le milieu d'échange

Un milieu aqueux favorise l'échange des anions inorganiques, un milieu organique celui des anions organiques [50].

- Le pH

Le pH peut avoir une influence dans le cas où les anions sortants sont des bases faibles (téréphtalate, benzoate...), via la réaction (I-4). Une diminution du pH de la solution induit en effet un affaiblissement des interactions entre les feuillets de l'hydroxyde double lamellaire et l'anion intercalé ce qui conduit à la formation de l'acide conjugué correspondant [7] et à l'entrée d'un autre anion présent dans la solution. Si cet autre anion est aussi une base faible, il doit avoir nécessairement une valeur de pKa plus petite que l'anion sortant. Enfin, il faut souligner que la valeur de pH doit être choisie de sorte à éviter une dissolution importante de l'hydroxyde double lamellaire qui est possible lorsque le pH est abaissé.

- La composition chimique des feuillets

La composition chimique des feuillets de l'hydroxyde double lamellaire a une influence sur la densité de charge des feuillets et sur leur état d'hydratation, affectant de ce fait le procédé d'échange ionique.

- La température

En général, une augmentation de la température favorise l'échange ionique [51], mais celle-ci doit restée modérée pour conserver l'intégrité structurale de l'hydroxyde double lamellaire.

La méthode d'échange anionique a été proposée pour la première fois par Bish [52] qui a démontré l'existence d'un échange anionique entre les ions carbonate et les ions chlorure, nitrate, bromure et sulfate. Pérez a également mis en évidence un tel échange entre les ions de l'EDTA et les ions nitrate en partant du précurseur Zn-Al-NO₃ via l'analyse par diffraction des rayons X du composé formé. Une représentation schématique de la structure du composé a été proposée [49] (Figure I-3).

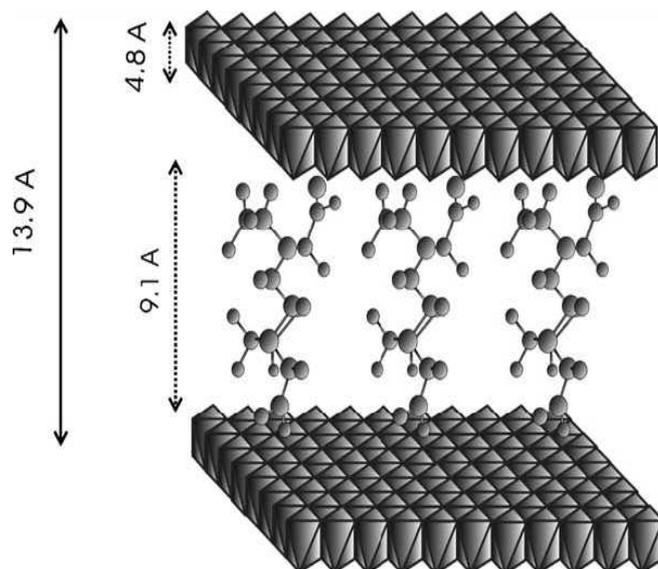


Figure I-3 : Représentation schématique de la structure de l'hydroxyde double lamellaire Zn-Al-EDTA [49].

Un grand nombre d'ions organiques et inorganiques a été ainsi incorporé par cette méthode d'échange anionique dans des hydroxydes doubles lamellaires : carboxylates [53], phosphonates [54], naproxen [55], dérivés de β -Cyclodextrine [56], sulfonates [57], ions phosphate [58], ions complexes métalliques [59]. Il faut souligner que cette méthode nécessite de partir de précurseurs M-N-A où A n'est pas l'ion carbonate car il est difficilement échangeable.

1.2.2.3. Méthode hydrothermale

Quand les anions à intercaler ont une très faible affinité vis-à-vis de l'hydroxyde double lamellaire (c'est le cas en particulier de certains anions organiques), les méthodes basées sur

les échanges anioniques et la coprécipitation à partir de chlorures ou de nitrates métalliques ne sont plus applicables. La synthèse par méthode hydrothermale est dans ce cas une des méthodes de synthèse possible. Elle consiste à faire interagir des oxydes ou hydroxydes insolubles (hydroxydes de calcium et d'aluminium par exemple) comme source de cations avec un sel apportant l'anion à intercaler [60] ; ce dernier n'entre en concurrence dans ces conditions qu'avec l'ion hydroxyde HO^- [61].

La synthèse hydrothermale a été aussi utilisée avec succès pour obtenir des particules de Mg (ou Co ou Zn) -Al- CO_3 et du composé Ni-Fe- CO_3 avec une faible dispersion de taille [62,63] et pour synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires Ca-Al- CO_3 [60]. On évite ainsi la formation de CaCO_3 dont la synthèse est favorisée lors de l'ajout d'une base dans une solution contenant des ions calcium et carbonate.

1.2.2.4. Méthode par reconstruction à partir d'oxydes

Cette méthode consiste à partir d'un hydroxyde double lamellaire et à effectuer sa calcination pour obtenir les oxydes mixtes correspondants. Ces oxydes sont ensuite mis au contact d'une solution contenant un nouvel anion en absence d'ions carbonate. Ce contact conduit à la formation d'un hydroxyde double lamellaire, avec le nouvel anion intercalé dans les interfeuilletts.

Boehn et coll. [7,64] ont été les premiers à proposer cette méthode en partant de Zn-Cr- CO_3 pour préparer le composé Zn-Cr-Cl. La formation d'autres hydroxydes doubles lamellaires a été ensuite reportée dans la littérature : Cd-Cr-Cl à partir de CdO et CrCl_3 [65], Mg-Al- CO_3 à partir du mélange MgO et Al_2O_3 [66]. L'inconvénient de cette méthode réside dans la difficulté à obtenir une reconstruction complète des oxydes mixtes intermédiaires en hydroxyde double lamellaire.

1.2.2.5. Méthode de « chimie douce »

Les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés par coprécipitation sont souvent mal cristallisés; ils présentent aussi des fluctuations de composition liées aux écarts de pH de précipitation des hydroxydes $\text{M}^{(\text{II})}(\text{OH})_2$ et $\text{M}^{(\text{III})}(\text{OH})_3$. De plus, la formule chimique du composé final ne reflète pas nécessairement la composition de la solution de départ et la quantité d'anions incorporés dans l'hydroxyde double lamellaire est difficile à contrôler. Une

méthode dite «de chimie douce » a été proposée par Delmas et coll., afin d'éviter ces problèmes [67,68]. La figure I-4 illustre le principe de cette méthode.

La synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires $[\text{Ni}_{1-x} \text{Co}_x(\text{OH})_2] \text{X}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ avec des anions X^{n-} de petite taille (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , OH^-) ou de grande taille (anions métavanadates) a été réalisée. Même si de nombreux anions sont susceptibles de s'incorporer, cette méthode dite de chimie douce n'est applicable que pour la synthèse d'un nombre restreint d'hydroxydes doubles lamellaires car elle nécessite des cations métalliques avec une configuration 3d et plusieurs états d'oxydation mais aussi un composé initial lamellaire.

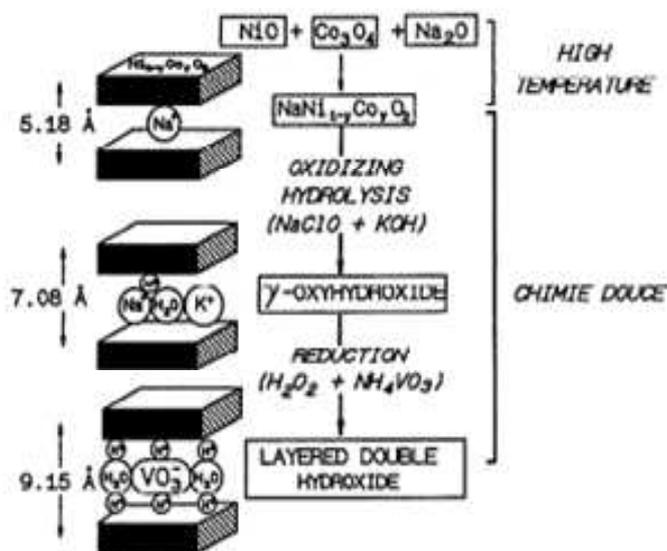


Figure I-4 : Illustration schématique des réactions successives à réaliser pour la préparation d'un l'hydroxyde double lamellaire par la méthode de chimie douce [68].

1.2.2.6. Synthèse à la surface d'un support

Certains hydroxydes doubles lamellaires peuvent être formés via une réaction chimique qui se produit à la surface d'un support. On aboutit ainsi à des composés fonctionnels parfaitement dispersés utilisables tels quels ou comme supports pour d'autres composés. Ainsi, la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires suivants : Co-Al-CO_3 , Ni-Al-CO_3 ou Zn-Al-CO_3 à la surface d'alumines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - sous forme de particules ou de films anodiques - a été réalisée en faisant réagir partiellement ces alumines avec des solutions contenant des ions Co^{2+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+} sous forme d'un complexe aminé, ce qui donne à la solution un pH légèrement alcalin [69-70].

1.2.2.7. Electrosynthèse

La synthèse par voie électrochimique a été utilisée pour la première fois par Kamath et coll. [71,72] pour former des hydroxydes doubles lamellaires sous forme de films minces ou de suspensions. La précipitation est liée ici à une augmentation du pH local au niveau de l'électrode suite à la réduction électrochimique des ions nitrate : $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2 \text{HO}^-$. Ils ont synthétisé ainsi les HDL : Mg-Al-NO₃, Mg-Cr-NO₃, Ni-Al-NO₃, Ni-Mn-NO₃, Ni-Fe-NO₃ et Ni-Cr-NO₃ avec un temps de synthèse de quelques heures et dans certains cas, une longue étape de vieillissement en solution basique.

La synthèse électrochimique des rouilles vertes, hydroxydes doubles lamellaires à base de Fe^{II} et Fe^{III} a été développée dans notre laboratoire [19]. Cette synthèse consiste à oxyder un substrat de fer [19] ou une espèce soluble Fe^{II} sur un substrat inerte (Au, Pt, Ag) [73] en milieu légèrement basique en présence d'ions carbonate, sulfate ou chlorure ; l'oxydation conduit à la formation de Fe^{III} et à la précipitation des rouilles vertes à la surface de l'électrode sous forme de films minces reproductibles. Les conditions expérimentales de synthèse sont importantes, notamment le pH car selon sa valeur, l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) est difficile ou la formation de la magnétite (Fe₃O₄) est favorisée. Les analyses par microscopie électronique à balayage et spectroscopie infrarouge ont montré que les films étaient constitués des particules de taille importante et bien cristallisés.

La voie électrochimique par réduction de nitrates a été récemment reprise par Scavetta et coll. [74-76] et par Choi et coll.[77]. Les premiers ont obtenu des films uniformes Ni-Al-NO₃ et Co-Al-NO₃, et avec des tailles de cristallites comprises entre 110 à 740 nm ; les seconds ont formé des films purs et adhérents Zn-Al-NO₃.

1.2.2.8. Conclusion

L'analyse bibliographique a montré qu'il existait plusieurs méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires par voie chimique ou électrochimique.

La seconde voie présente les avantages suivants :

- un contrôle plus simple des phénomènes de nucléation et de croissance via la maîtrise des phénomènes de transport des précurseurs (diffusion-convection) et de transfert électronique,

- un temps de synthèse plus court,
- une adhérence forte du film à la surface de l'électrode, ce qui facilite des études électrochimiques ultérieures sans qu'il y ait besoin d'étapes de préparation.

Par contre, l'augmentation locale du pH au voisinage de l'électrode via les espèces électro-générées peut conduire à la formation simultanée d'hydroxyde double lamellaire et d'autres composés (par exemple des hydroxydes métalliques), c'est à dire à la synthèse d'un composé non pur.

I.2.3. APPLICATIONS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

Les hydroxydes doubles lamellaires ont de nombreuses applications potentielles en raison de leurs compositions variées, leur synthèse assez aisée, leur faible coût, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée. Les paragraphes suivants donnent quelques exemples d'applications ; l'application dans le cas des biocapteurs sera présentée dans le paragraphe suivant (paragraphe I.3)

I.2.3.1. Applications en (bio)catalyse

Les hydroxydes doubles lamellaires représentent une source peu coûteuse, souple et potentiellement recyclable, de supports de catalyseurs, de précurseurs de catalyseurs ou de catalyseurs. A titre d'exemples, on peut citer :

- les mélanges d'oxydes métalliques obtenus après décomposition thermique d'hydroxydes doubles lamellaires [Ni-Al-CO₃]. Les mélanges NiO et NiAl₂O₄ présentent une grande surface spécifique (100-300 m²/g), une dispersion homogène des ions métalliques, une bonne stabilité thermique, des effets synergétiques entre éléments [78].

- les supports de catalyseurs de Ziegler pour la polymérisation d'oléfines qui résultent de la calcination puis la chloruration d'hydroxydes doubles lamellaires M-Al-CO₃ avec M = Mg, Ni, Cr, Co, Mn [79].

Les hydroxydes doubles lamellaires sont également intéressants comme matrices d'immobilisation d'enzymes [80-82]. Ren et coll. ont par exemple montré que l'immobilisation de la pénicilline G acylase (PGA) dans les interfeuillettes d'un hydroxyde

double lamellaire à base de Mg-Al [80] conduit à une meilleure conservation de l'activité de l'enzyme en milieu acide. Ils ont démontré que l'immobilisation de l'enzyme se faisait en trois étapes mettant en jeu les ions glutamate présents dans les interfeuillet de l'hydroxyde double lamellaire (Figure I-6).

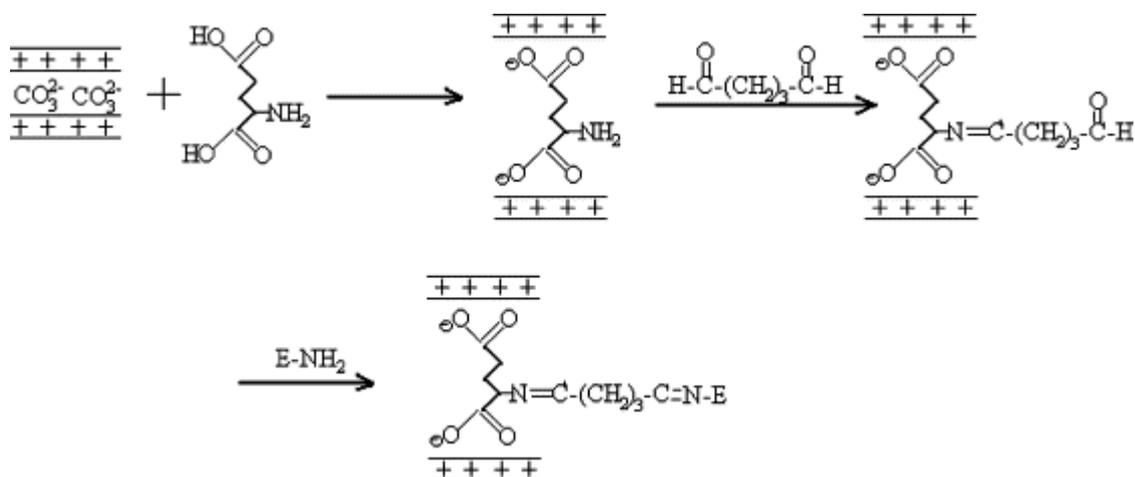


Figure I-5 : Mécanisme d'immobilisation de la pénicilline G acylase dans un hydroxyde double lamellaire avec incorporation de glutamate.

1.2.3.2. Applications en échange ionique et/ou adsorption

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de l'espace interfeuillet. La capacité d'échange anionique dépend de la nature de l'anion présent dans l'interfeuillet mais aussi de la densité de charge des feuillet, c'est à dire du rapport molaire M(II)/N(III) : plus la densité de charge de feuillet est élevée, plus la réaction d'échange est difficile.

Cette aptitude à piéger des anions est utilisable pour des applications de dépollution des sols ou des eaux. C'est ainsi que de nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur le piégeage d'oxoanions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [83,84] ou d'anions simples (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [7] par des hydroxydes doubles lamellaires calcinés ou non calcinés. Une étude [85] a par exemple comparé les propriétés de rétention de l'hydrocalumite ($[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de l'étringite ($[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) vis à vis des ions $\text{B}(\text{OH})_4^-$, SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} et MoO_4^{2-} présents dans les eaux usées ; cette étude a montré un piégeage plus important de ces ions avec l'hydrocalumite dans l'ordre suivant $\text{MoO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SeO}_4^{2-} > \text{B}(\text{OH})_4^-$. En revanche, l'étringite présente l'affinité la plus élevée avec les ions $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

En plus des espèces anioniques, des cations métalliques ou des métaux lourds (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) dans des solutions peuvent également être retenus via un processus d'échange anionique [49] et / ou adsorption [24], avec les hydroxydes doubles lamellaires. Dans les deux cas, le piégeage des cations métalliques se fait via une complexation de ces derniers avec l'EDTA et formation d'un complexe anionique susceptible d'inter-réagir avec la charge positive des feuillettes des hydroxydes doubles lamellaires.

Les hydroxydes doubles lamellaires ou les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction. Ces anions organiques peuvent être des acides carboxyliques aromatiques, des phénols, des pesticides ou des acides humiques. A titre d'exemple, on peut citer :

- le cas des anions téréphtalate ou benzoate par les produits de calcination de Mg-Al- CO_3 (Crepaldi et coll [86]),
- le cas des pesticides (acide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic)[87] et des herbicides (terbutylazine, sebacate et dodecylsulfate [88]) sur Mg-Al- CO_3 .
- le cas des acides humiques sur les hydroxydes doubles lamellaires à base de fer ou rouilles vertes [84].

1.2.3.3 Bio-applications

1.2.3.3.1. Applications en médecine

Les hydroxydes doubles lamellaires sont depuis longtemps utilisés comme agents anti-inflammatoires [89,90] et ils ont été également envisagés pour la fixation des ions phosphate du fluide gastro-intestinal afin de prévenir l'hyperphosphatémie [91]. Plus récemment, compte tenu de leur biocompatibilité, certains hydroxydes doubles lamellaires comme l'hydrotalcite ont été incorporés dans des formulations pharmaceutiques en tant que matrices de molécules pharmaceutiques telles que l'anti-inflammatoire fenbufen [92] ou l'acide hydroxyethylidene-1,1-diphosphonique (HEDP) [93]. Dans ces applications, ils interviennent dans la préservation des molécules pharmaceutiques lors de leur stockage mais ils peuvent aussi jouer un rôle dans le contrôle de leur lieu de libération, c'est à dire là où elles doivent agir dans l'organisme.

I.2.3.3.2. Applications en biochimie

L'incorporation des molécules biologiques telles que l'ADN [94], l'adénosine triphosphate (ATP) [16], les acides aminés ou les enzymes [95-98] et les vitamines [42] dans les hydroxydes doubles lamellaires a suscité une attention croissante ces dernières années.

A titre d'exemples, on peut citer :

- l'intercalation des vitamines A (acide rétinoïque), C (acide ascorbique) et E (tocophérol) dans des hydroxydes doubles lamellaires à base de Zn-Al par la méthode de coprécipitation [42]. Cette intercalation permet aux vitamines d'acquérir une stabilité vis à vis de la lumière, de la chaleur et de l'oxygène qu'elles n'ont pas lorsqu'elles sont en solution.

- la synthèse de nanohybrides bioinorganiques obtenus par intercalation de macromolécules biologiques (ADN, adénosine triphosphate, nucléosides) dans des hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al-NO₃ [16,99] qui ont des applications potentielles pour le transport ciblé dans des organismes vivants, pour la livraison de matériel génétique aux cellules [16] ou comme système de codage moléculaire génétique [42].

I.2.3.4. Applications en électrochimie

Afin d'améliorer les performances de l'hydroxyde de nickel en tant que matériau d'électrode d'accumulateurs secondaires alcalins, il a été proposé d'ajouter au cours de la synthèse de ce composé d'autres éléments métalliques, addition qui conduit à la formation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant Ni, Cr ou Mn[100,71], Zn[101], Al[102], et Fe[103].

Mousty [104-106] a également préparé de nouveaux matériaux d'électrodes à base d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des molécules organiques électroactives telles que l'antraquinonesulfonate, le m-nitrobenzensulfonate, et 2,2' - azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate. Ces molécules organiques sont capables de se réduire et de s'oxyder et elles peuvent dans ces conditions jouer le rôle de navette électronique entre l'électrode et des espèces présentes en solution. L'application potentielle de ces électrodes modifiées en électro-catalyse et pour des biocapteurs a été envisageable [107-108].

I.3. BIOCAPTEURS AMPEROMETRIQUES A BASE D'ENZYMES ET HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

La fabrication de biocapteurs nécessite la mise en œuvre des deux plus importantes technologies du siècle : l'électronique et les biotechnologies. Depuis le premier biocapteur développé par Clark et Lyon au début des années 1960 [109], des efforts considérables ont été faits pour mettre au point d'autres biocapteurs dans l'objectif de réaliser des dosages rapides, sensibles et spécifiques de molécules présentant un intérêt dans le domaine médical, agroalimentaire, ou environnemental. Les études actuelles sont centrées principalement sur la recherche de nouveaux matériaux d'immobilisation des biomolécules qui n'altèrent pas leur activité et permettent de la prolonger. Cette partie a pour objectif de rappeler les principes de fonctionnement de biocapteurs ampérométriques basés sur des enzymes et de répertorier les biocapteurs de ce type dans lesquels l'enzyme est immobilisée dans une matrice d'hydroxydes doubles lamellaires.

I.3.1. GENERALITES

I.3.1.1. Principe de fonctionnement des biocapteurs

Un biocapteur est un dispositif analytique conçu pour transformer un phénomène biochimique en un signal mesurable. Il combine un composant biologique appelé «biorécepteur» et un «transducteur» définissant le mode de détection [110]. La figure I-6 présente le principe de fonctionnement d'un tel biocapteur permettant d'obtenir des informations sur l'espèce à détecter ou à doser dans l'échantillon.

Le biorécepteur est constitué d'enzymes, de tissus, de cellules ou d'organismes vivants qui vont catalyser des réactions biochimiques de conversion de substrats ou interagir avec des structures complémentaires telles que des antigènes, des anticorps, de l'ADN ou des récepteur-hormones, conduisant à un changement physique ou chimique. Ce changement est analysé par le transducteur qui le convertit en signal électrique mesurable après amplification.

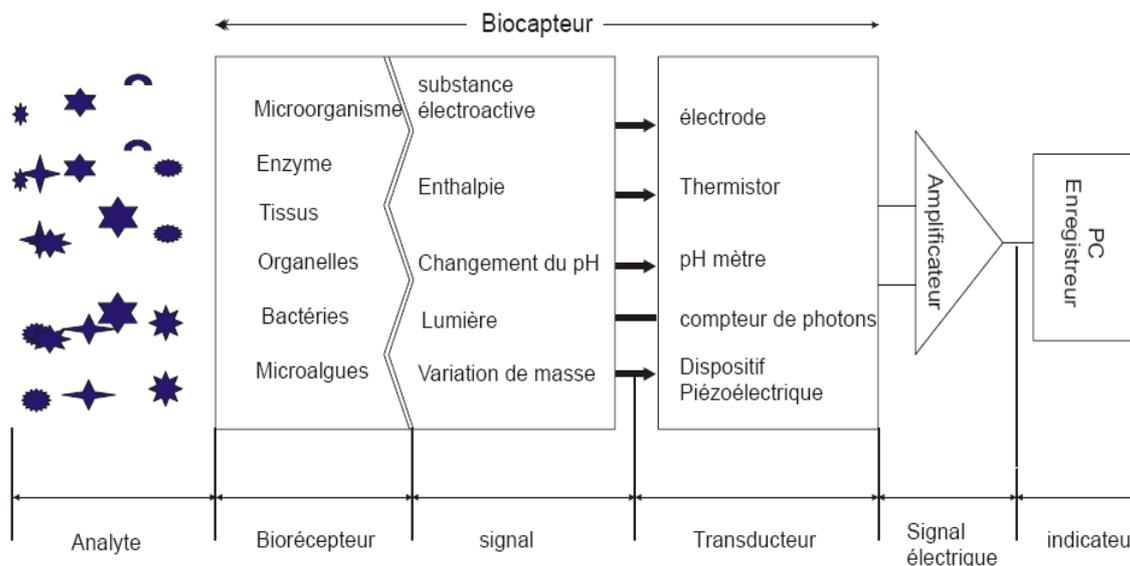


Figure I-6 : Schéma d'un biocapteur [111].

1.3.1.2. Principe de fonctionnement des capteurs électrochimiques

Un capteur électrochimique est constitué d'une électrode indicatrice (matériau conducteur) que l'on place dans la solution à analyser. Un transfert électronique s'établit entre un oxydant et un réducteur (espèces neutres ou chargées) ; ce transfert est détecté et transmis à la chaîne de mesure sous forme d'un signal électrique de courant ou de tension. Les capteurs électrochimiques se distinguent selon leur mode de transduction : mode potentiométrique ou mode ampérométrique [112].

En mode potentiométrique, on mesure la différence de potentiel (ΔE) qui s'établit entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence. Sans imposition de courant ou "à courant nul", lorsque l'équilibre est atteint, ΔE est constante et donnée par $(E - E_{\text{réf}})$. E est donnée par l'équation de Nernst dans laquelle intervient la concentration de l'oxydant (électrode de 1^{ère} espèce), la concentration d'un contre-ion non électroactif (électrode de 2^e espèce) ou les concentrations de l'oxydant et du réducteur (électrode de 3^e espèce). Avec une imposition de courant, on provoque l'oxydation ou la réduction du substrat à doser. Dans des conditions de diffusion pure (électrodes et solution immobiles), la réponse potentiométrique se présente sous forme d'un pseudo-plateau situé à un potentiel proche du potentiel standard du couple redox impliquant le substrat ; la durée de cette réponse est proportionnelle à la concentration du substrat dosé.

En mode ampérométrique, on mesure le courant qui circule dans le circuit extérieur lorsqu'on impose une différence de potentiel (ΔE) entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence (AgCl/Ag). Ce courant est proportionnel à la concentration du substrat dosé, à condition que ΔE soit judicieusement choisie pour provoquer uniquement la réaction d'oxydation ou de réduction de substrat S et que les conditions de transport des espèces soient fixées.

1.3.1.3. Principales caractéristiques des enzymes

- Généralités

Les enzymes sont des protéines constituées d'une ou plusieurs chaînes acides aminés liées entre elles par des liaisons peptidiques :



Les chaînes latérales R_n des résidus d'acides aminés possèdent souvent des fonctions supplémentaires (NH_2 , COOH , $\text{SH}\dots$) qui sont utilisées pour immobiliser les enzymes sur divers supports.

La spécificité des enzymes est attribuée à leur structure tridimensionnelle très élaborée qui permet le rapprochement dans l'espace de groupements fonctionnels nécessaires à la réaction catalytique (site actif). La figure I-7 donne une représentation schématique d'une telle structure.

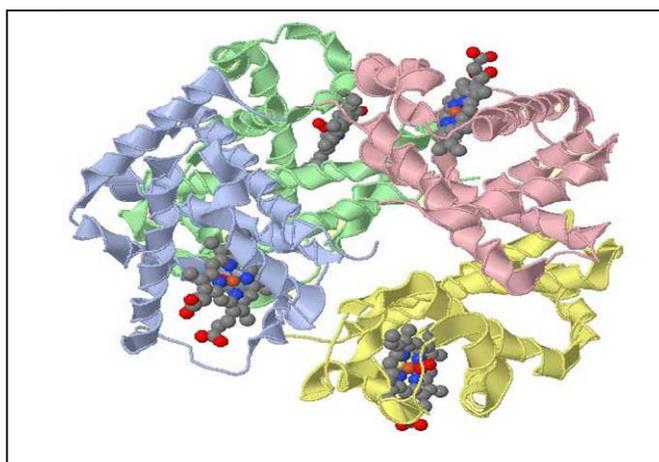


Figure I-7 : Représentation schématique de la structure tertiaire d'une protéine

La nomenclature des enzymes dite nomenclature E.C. (EC : Enzyme Commission numbers) correspond à une classification numérique des enzymes, basée sur la réaction chimique qu'elles catalysent. Chaque code d'enzyme est composé par les lettres majuscule «EC» suivies de quatre nombres séparés par des points : le premier indique le type de réaction catalysée, le second le substrat général impliqué dans la réaction, le troisième le substrat spécifique impliqué et le quatrième, le numéro de série de l'enzyme. Par exemple, les deux enzymes utilisées dans la suite de cette étude, la glucose oxydase et la lactate déshydrogénase ont pour nomenclature respectivement EC 1.1.3.4 et EC 1.1.1.27.

Les enzymes sont des protéines dont le rôle biologique est de catalyser les réactions du métabolisme. La base de leur mode d'action est la reconnaissance spécifique entre un domaine de l'enzyme (site actif), et la (ou les) molécule(s) dont elle catalyse la transformation et qui est (sont) appelée(s) substrat(s). Le tableau I-2 donne des exemples d'enzymes et les inhibiteurs correspondants.

Enzymes	Inhibiteurs
Cholinestérase, phosphatase alcaline, phosphatase acide, acylase, lipase, chymotrypsine	Insecticides (carbamate et organophosphoré)
Tyrosinase, acétolactate synthase, peroxydase	Herbicides (sulfonilurées et triazines)
Aldéhyde déshydrogénase, tyrosinase	Fongicides (dithiocarbamates)
Cholinestérase, glycérol-3-phosphate déshydrogénase, L-lactate déshydrogénase, Leucine aminopeptidase, phosphatase alcaline, uréase, glucose oxydase, L-glycérophosphate oxydase, glucose oxydase, phosphatase acide.	Métaux lourds (cadmium, cuivre, mercure)

Tableau I-2 : Exemples d'enzymes et d'inhibiteurs

- Cinétique enzymatique

La vitesse d'une réaction catalysée par une enzyme dépend de la concentration du substrat S. L. Michaelis et M. Menten ont établi une théorie qui prévoit deux étapes de réaction : une première relative à la formation d'un complexe enzyme-substrat (E-S), une seconde

correspondant à la transformation du complexe en produit(s) avec régénération de l'enzyme :



La vitesse est définie par l'équation Eq I-6 :

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{K_M + [S]} \quad (\text{EqI-6})$$

avec V_{\max} la vitesse maximale de la réaction:

$$V_{\max} = K_2 \times [E]_t \quad (\text{EqI-7})$$

et K_M la constante Michaelis-Menten :

$$K_M = \frac{K_{-1} + K_2}{K_1} \quad (\text{EqI-8})$$

L'état stationnaire où la concentration du complexe E-S reste constante est atteint très rapidement, après la mise en contact de E et S.

La figure I-8 présente les évolutions de la vitesse de la réaction enzymatique en fonction de la concentration du substrat.

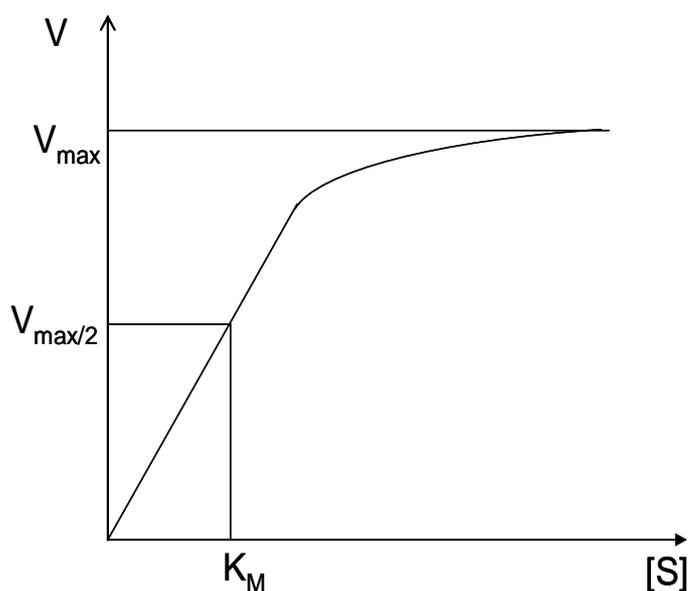


Figure I-8 : Evolution de la vitesse d'une réaction enzymatique en fonction de la concentration en substrat.

Afin d'obtenir une détermination précise des paramètres cinétiques V_{\max} et K_M , deux linéarisations ont été proposées conduisant aux représentations de Lineweaver-Burk et Eadie-Hofstee (figure I-9) à partir des équations suivantes :

$$\frac{1}{V} = \frac{K_M}{V_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (\text{EqI-9})$$

$$\frac{V}{[S]} = \frac{V_{\max}}{K_M} - \frac{V}{K_M} \quad (\text{EqI-10})$$

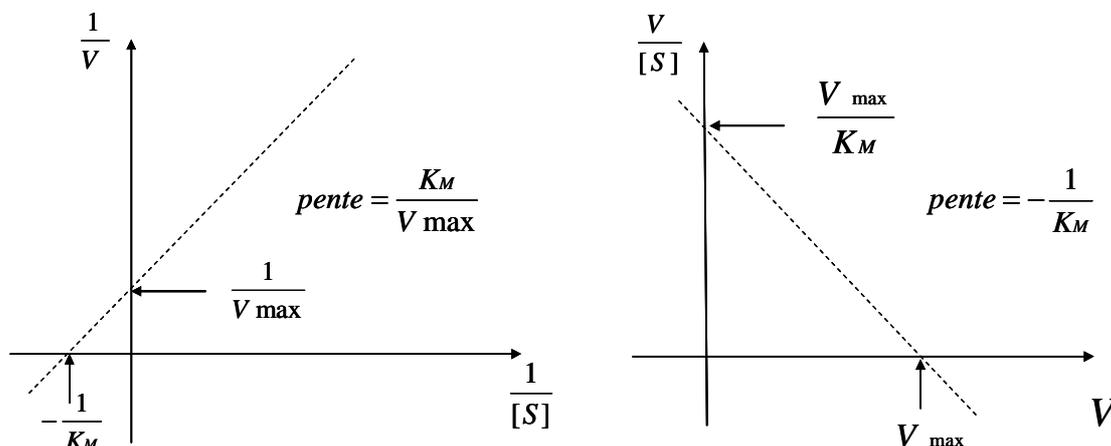


Figure I-9 : Représentations graphiques dites de Lineweaver-Burk (a) et Eadie Hofstee (b).

La concentration de l'enzyme, du substrat, des produits, la température et le pH sont susceptibles de modifier la cinétique enzymatique. Les équations écrites ci dessus montrent notamment :

- une relation linéaire entre la vitesse maximale et la concentration totale d'enzyme dans le milieu
- une évolution linéaire de la vitesse avec la concentration en substrat avant que soit atteinte la vitesse maximale.

Le produit peut également intervenir via la formation d'un complexe E-P qui peut provoquer une altération de la structure tridimensionnelle de l'enzyme.

L'enzyme est un catalyseur dont le rôle est d'abaisser l'énergie d'activation d'une réaction (figure I-10).

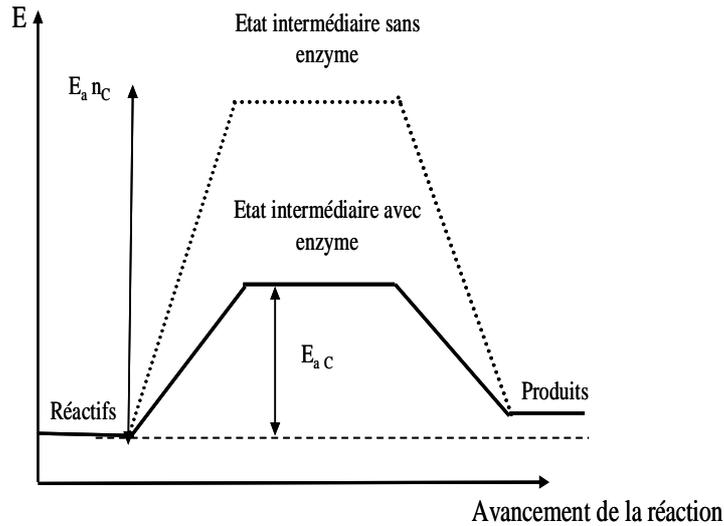


Figure I-10 : Diagramme d'énergie d'activation d'une réaction catalysée et non catalysée

La température et le pH ont une influence sur la vitesse de la réaction. Une élévation de température (figure I- 11a) se traduit par une augmentation puis une diminution de la vitesse car une température trop élevée conduit à une dénaturation de l'enzyme avec perte de sa structure tridimensionnelle et de ses propriétés catalytiques. Le pH a également une influence sur l'activité de l'enzyme en modifiant l'état d'ionisation des résidus d'acides aminés (groupements carboxyliques ou aminés en particulier) dont certains peuvent jouer un rôle catalytique au niveau du site actif où est fixé et transformé le substrat (figure I- 11 b). Il existe donc une température et un pH optimum de fonctionnement de l'enzyme.

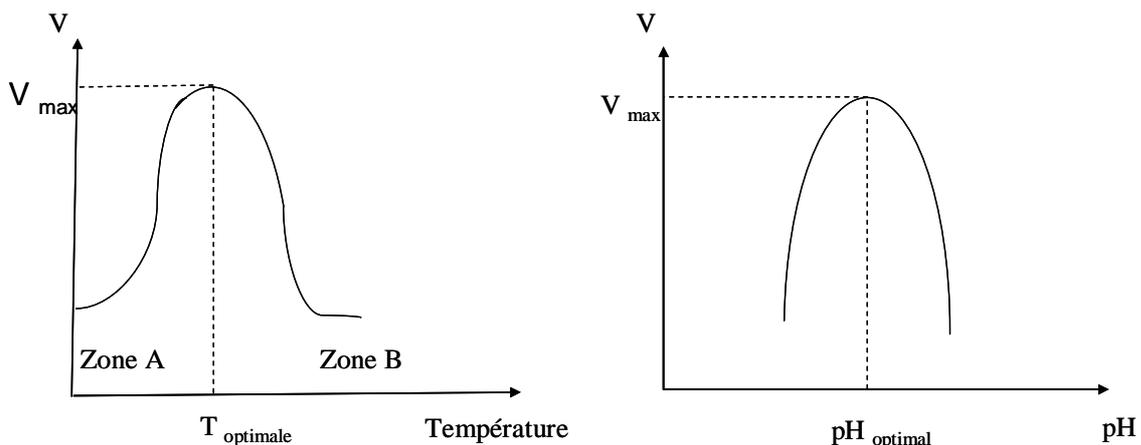
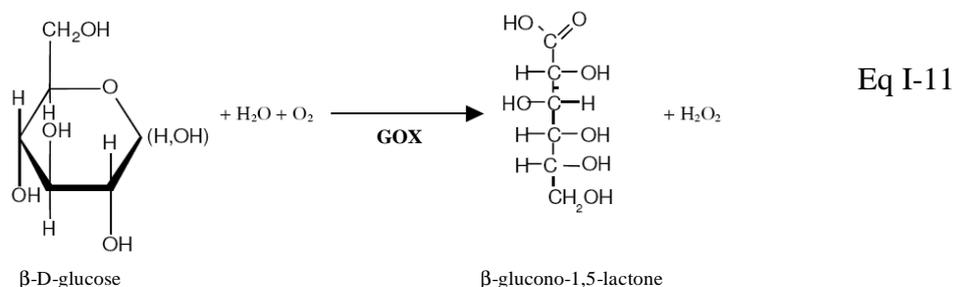


Figure I-11 : Effet de la température et du pH sur la vitesse de la réaction. Activation par la chaleur (Zone A), dénaturation thermique (zone B).

- Glucose oxydase et lactate oxydase

La glucose oxydase (notée GOx) est une enzyme de poids moléculaire 160 000 Dalton, de point isoélectrique à pH 4,2 ; le produit commercial est obtenu au cours de la fermentation de l'*Aspergillus Niger* [113] ou du *penicillium amagaskinense*[114]. Cette enzyme catalyse l'oxydation du β-D-glucose par l'oxygène moléculaire :



Le mécanisme réactionnel est basé sur la formation d'un intermédiaire réactionnel entre la glucose oxydase et le β-D-glucose, qui favorise la rupture du cycle [115]. L'avancement de la réaction d'oxydation peut être suivi par diverses méthodes [116] :

- pHmétrie car la transformation du glucose en acide gluconique conduit à la formation d'une fonction acide carboxylique avec des propriétés acido-basiques qui peut induire un changement local de pH,

- potentiométrie à l'aide d'une sonde à oxygène qui mesure la diminution de la tension partielle d'O₂,

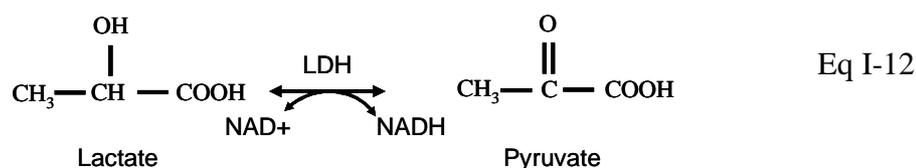
- électrochimie ou spectroscopie pour le dosage du peroxyde d'hydrogène H₂O₂. Les méthodes spectroscopiques sont généralement basées sur l'oxydation d'un chromogène réduit incolore en chromogène oxydé coloré, par H₂O₂ en présence d'une enzyme la peroxydase.

La glucose oxydase est une enzyme qui est utilisé dans des applications médicales (dosage en routine du glucose chez les patients diabétiques, via des dispositifs de dosage, in vivo ou in vitro, dans les fluides biologiques) ou alimentaires (élimination de résidus de glucose et d'oxygène dans des boissons et des denrées). Son utilisation est également importante en recherches en particulier dans les études visant à tester de nouvelles méthodes d'immobilisation d'enzymes en raison de sa grande stabilité, sa bonne activité catalytique [117,118] et son coût modéré.

Des études ont été ainsi rapportées dans la littérature sur l'immobilisation de la glucose oxydase dans une structure d'hydroxydes doubles lamellaires pour synthétiser des biocapteurs

à détection électrochimique [119-121]. Certaines de ces études montrent notamment la supériorité de ces matrices inorganiques vis à vis d'autres matrices inorganiques ou organiques [122]. La méthode d'immobilisation de l'enzyme la plus courante dans ces études est une adsorption d'une solution colloïdale d'un mélange enzyme-hydroxyde double lamellaire à la surface de l'électrode.

La lactate déshydrogénase (notée LDH) est une enzyme de poids moléculaire 140 000 Dalton, de point isoélectrique à pH 6,5 qui est largement présente dans les organes et les tissus d'organismes végétaux ou animaux (rein, cœur, muscles, pancréas, peau, ...)[123]. Le produit commercial est obtenu à partir de *Bacillus stearothermophilus thermophile*. Cette enzyme catalyse l'oxydation du lactate en pyruvate en présence d'un coenzyme le Nicotinamide Adenine Dinucléotide qui passe de sa forme oxydée NAD^+ à sa forme réduite NADH :



Le dosage du L-lactate dans le sang est nécessaire pour la prévention et le diagnostic de troubles tels que l'hypoxia [124] ou certaines maladies cardiaques aiguës et pour certains tests de toxicité. Ce dosage est également important dans tous les processus de fermentation ou dans les industries alimentaires. La méthode d'analyse couramment utilisée est la chromatographie liquide haute performance (HPLC), couplée à une détection par spectrophotométrie UV ou par indice de réfraction permettant de doser le NADH (absorption forte à 340 nm). Cette méthode est par contre peu aisée à mettre en œuvre car elle nécessite une étape de prétraitement et un matériel « lourd ». Aussi, depuis quelques années, on assiste à la mise en œuvre de biocapteurs électrochimiques basés sur la lactate déshydrogénase avec détection ampérométrique du NADH . Les matrices d'immobilisation de l'enzyme sur des électrodes classiques ou des nanotubes de carbone sont des films électropolymerisés (polyaniline - polyacrylate ou poly(vinylsulfonate), polyaniline-polyanions...) ou un biomatériau. A notre connaissance, aucune étude n'a été faite sur l'immobilisation de cette enzyme dans les hydroxydes doubles lamellaires.

I.3.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES BIOCAPTEURS AMPEROMETRIQUES A BASE D'ENZYMES

Le fonctionnement général de biocapteurs électrochimiques à base d'enzymes est schématisé sur la figure I-12. La surface sensible du transducteur est en contact avec la couche d'enzyme. Le capteur est immergé dans une solution contenant le substrat S à doser. Le substrat diffuse vers l'intérieur de la couche et est transformé en produit P sous l'action de l'enzyme immobilisée ; P est détecté par le transducteur. Selon les cas, la transformation de S en P peut nécessiter la présence d'un autre réactif que S ou celle d'un co-enzyme. Enfin, une calibration est nécessaire pour lier l'amplitude du signal électrique à la concentration du substrat.

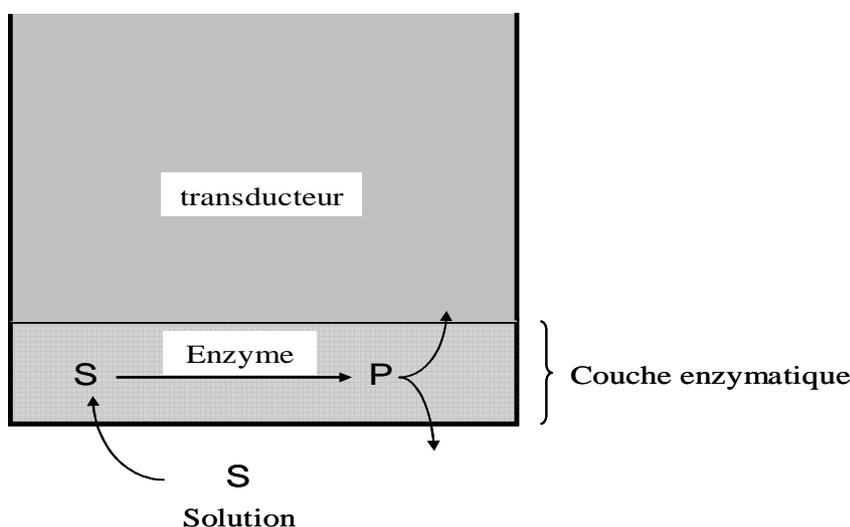
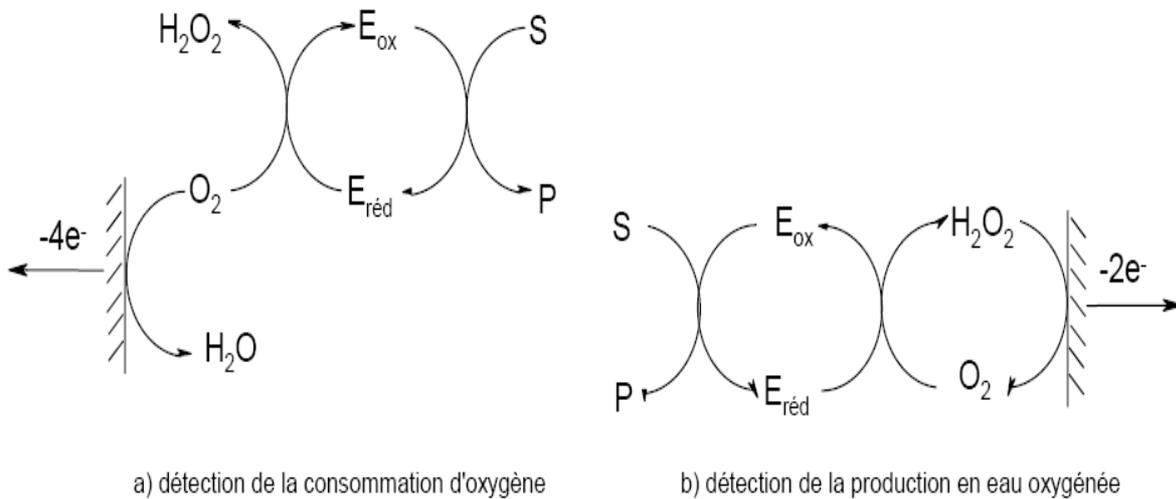


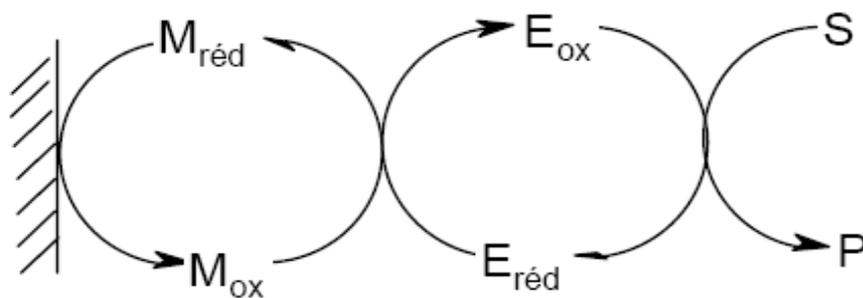
Figure I-12 : Représentation schématique de la diffusion du substrat S et du produit P dans une couche enzymatique fixée sur un transducteur

Le principe de biocapteurs électrochimiques à base d'enzymes fonctionnant en mode ampérométrique est le suivant : au cours de la réaction enzymatique de conversion du substrat, il y a consommation ou production d'une espèce électroactive dont on détermine la concentration par mesure d'un courant d'oxydation ou de réduction à une valeur de ΔE imposée. Une droite d'étalonnage permet de relier l'intensité du courant enregistré et la concentration du substrat dans la solution. Le bon fonctionnement de ces capteurs repose sur

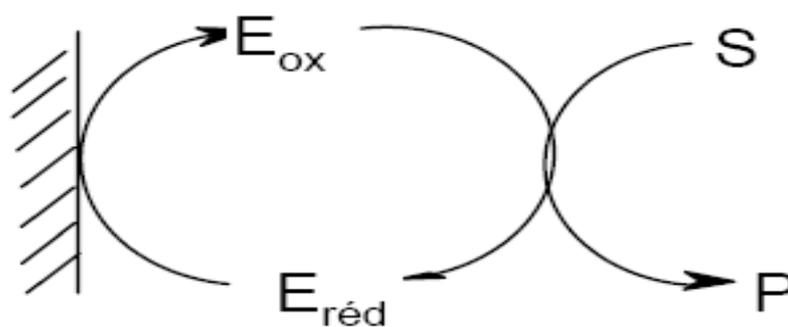
l'efficacité du transfert électronique entre la couche contenant l'enzyme (lieu de la réaction enzymatique) et l'électrode (lieu de la réaction électrochimique d'oxydation ou de réduction). Il existe trois types de biocapteurs ampérométriques. Le premier fonctionne avec une analyse directe au niveau de l'électrode de l'espèce électroactive qui intervient dans la réaction enzymatique. Le second correspond à une détection via l'oxydation ou la réduction d'un médiateur redox qui interagit avec l'espèce électroactive générée dans la réaction enzymatique ou qui régénère la forme active du cofacteur de l'enzyme. Enfin, le dernier utilise des électrodes où l'enzyme est connectée à la surface, par l'intermédiaire de composés conducteurs, afin de simplifier le transfert électronique (figure I- 13)



Biocapteurs ampérométriques du premier type



Biocapteurs ampérométriques du deuxième type



Biocapteurs ampérométriques du troisième type

Figure I-13 : Différents types de biocapteurs ampérométriques

Au cours de ces dernières années, des progrès considérables ont été faits sur la connaissance des enzymes, multipliant en même temps leurs applications en chimie analytique, en pharmacologie, en toxicologie, dans l'industrie agroalimentaire et dans le secteur biomédical [125].

I.3.3. PRINCIPE D'IMMOBILISATION DES ENZYMES

L'immobilisation de l'enzyme au contact du transducteur ou placée dans une position optimale vis-à-vis du transducteur (par exemple au bout d'une fibre optique) doit être réalisée de sorte à ce que les critères suivants soient respectés pour le bon fonctionnement du biocapteur :

- **stabilité** : conservation de l'activité de l'enzyme pendant toute la durée des mesures,
- **sélectivité** : aptitude de l'enzyme à reconnaître un seul substrat défini,
- **reproductibilité** : aptitude de l'enzyme à retrouver son activité initiale après une mesure,
- **sensibilité** : capacité à détecter une concentration faible de substrat,
- **accessibilité de l'espèce de reconnaissance** : capacité du substrat de passer facilement à travers la couche sensible vers l'enzyme.

La capacité de la matrice à immobiliser l'enzyme, sa stabilité mécanique et chimique, son coût, la nature des liaisons mises en jeu, l'activation du support, sont également des

paramètres à prendre en compte pour le développement d'un biocapteur enzymatique performant. Les méthodes d'immobilisation les plus courantes de l'enzyme sont schématisées sur la figure I-14 et détaillées dans les paragraphes suivants [126].

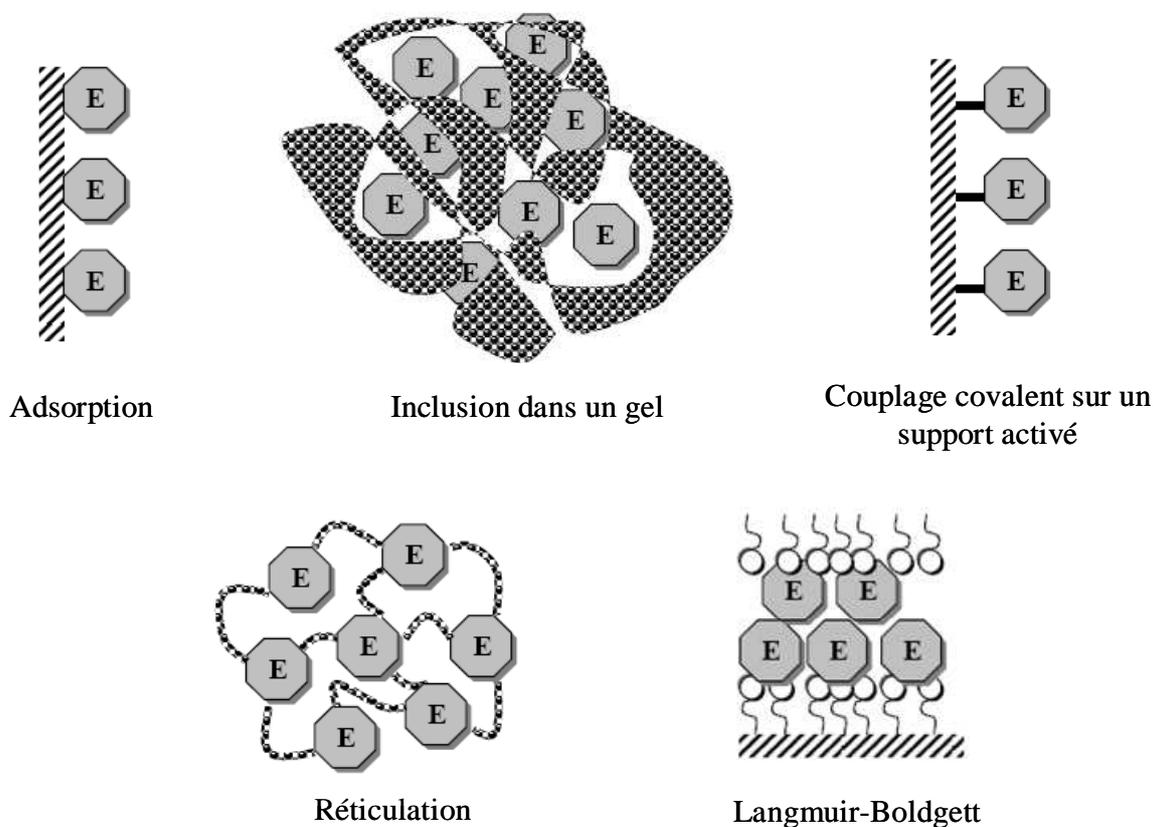


Figure I-14 : Principe d'immobilisation des enzymes [126].

1.3.3.1. Adsorption

L'adsorption est due à des interactions électrostatiques ou hydrophobes et à des liaisons hydrogène entre l'enzyme et la surface d'une couche active sur le transducteur. Les matériaux de cette couche active sont une résine échangeuse d'ions, un charbon actif, un gel de silice, une argile, un oxyde d'aluminium, un verre poreux ou une céramique...[128]. Bien que cette méthode permette une immobilisation simple et non dénaturante de l'enzyme, elle demeure peu utilisée pour la conception de biocapteurs car leur stabilité et leur durée de vie sont fortement affectées par la facilité de désorption des enzymes sous l'action de variations de pH, de température, de concentration en substrat ou de force ionique [129].

1.3.3.2. Inclusion ou piégeage

L'inclusion consiste à incorporer l'enzyme dans un gel insoluble organique (polymère) [130] ou inorganique [131]. L'enzyme est tout d'abord mélangée au gel, puis le mélange résultant est déposé à la surface du biocapteur. L'enzyme se trouve ainsi piégée mécaniquement à l'intérieur d'une matrice qui laisse toutefois diffuser le substrat grâce à une porosité adaptée. Le piégeage est difficile dans le cas d'enzymes de faible poids moléculaire et un relargage partiel de ces enzymes dans la solution peut avoir lieu.

1.3.3.3. Couplage covalent

Le couplage covalent consiste à créer des liaisons entre l'enzyme et la surface du transducteur qui doit posséder des groupements fonctionnels de type carboxylique (-COOH), amine (-NH₂), hydroxyle (-OH) ou thiol (-SH). Ces groupements étant peu réactifs, il est nécessaire de les activer au préalable pour qu'ils puissent réagir ensuite, dans des conditions douces, avec les groupements fonctionnels de l'enzyme qui ne sont pas impliqués dans le processus de reconnaissance moléculaire. Les principaux agents activateurs sont les carbodiimides, le bromure de cyanogène, les sels de diazonium, les isocyanates, les thiols. Cette méthode d'immobilisation conduit, a priori, à la formation d'une monocouche [132], des liaisons stables et des contraintes diffusionnelles limitées mais elle nécessite une surface de transducteur facilement fonctionnalisable pour obtenir un grand nombre de sites actifs.

1.3.3.4. Réticulation et co-réticulation

Ce couplage est basé sur la réaction des groupements fonctionnels d'un agent réticulant avec les groupements amine des enzymes pour former des pontages covalents (cross-linking) «enzyme-enzyme». Il existe deux modes de réticulation : un direct entre molécules d'enzymes, un indirect qui fait intervenir d'autres protéines inactives. Le premier mode aboutit à des biocapteurs stables mais les biomolécules immobilisées perdent une partie de leur activité du fait de la rigidification de leur structure tridimensionnelle. Le couplage indirect a été mis au point pour remédier à ce problème : il consiste à co-réticuler l'enzyme (E) avec une autre protéine inactive (P) telle que l'albumine qui permet une meilleure maîtrise de l'activité enzymatique sans altérer les propriétés mécaniques des couches obtenues. La

figure I-16 montre le principe de la réticulation avec le glutaraldéhyde qui est le plus souvent utilisé sous sa forme liquide ou vapeur [133,134].

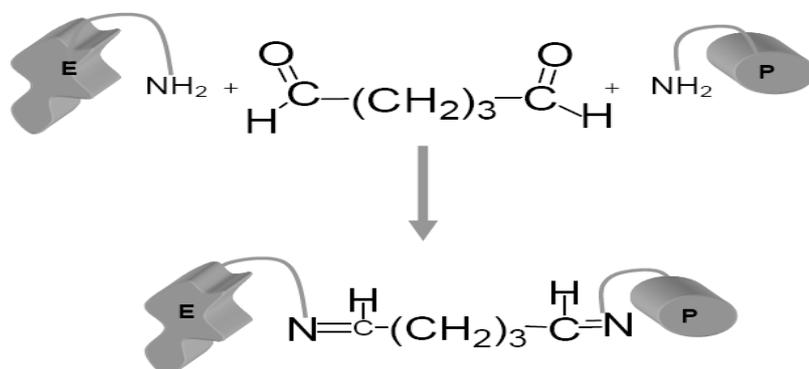


Figure I-15 : Principe de réticulation de l'enzyme avec le glutaraldéhyde [127].

1.3.3.5. Langmuir-Boldgett (LB)

Cette méthode consiste à emprisonner les molécules d'enzymes entre deux monocouches de composés amphiphiles (tensio-actifs). Les films sont constitués d'une à plusieurs monocouches assemblées en un arrangement ordonné de molécules amphiphiles [135]. Ces films ordonnés créent une matrice inerte dans laquelle l'enzyme peut être immobilisée. Cette méthode permet de contrôler les édifices moléculaires mais des manques de stabilité de l'enzyme ont été constatés [136].

1.3.4. BIOCAPTEURS ELECTROCHIMIQUES A BASE D'ENZYMES IMMOBILISEES DANS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

Des études récentes ont montré que les argiles sont des matrices inorganiques intéressantes pour l'immobilisation d'enzymes, en raison de leur porosité [137], de leur fort caractère hydrophile [138], de leur gonflement et utilisation facile. Cette immobilisation ne nécessite pas nécessairement de couplage covalent pour un grand nombre d'enzymes [97] si bien que la fabrication d'électrodes se fait par simple dépôt d'un mélange argile/enzyme à la surface d'un transducteur physique. Depuis 1987, plusieurs publications ont rapporté l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires pour la fabrication d'électrodes modifiées [12] avec des applications dans le domaine des biocapteurs [95,107,108] via l'immobilisation de l'hémoglobine [139], l'alcaline phosphatase [108], l'urease [95] la glucose oxydase [120]... dans leur structure.

L'élaboration du biocapteur ampérométrique par cette méthode fait intervenir plusieurs étapes dont :

- une synthèse de l'hydroxyde double lamellaire sous forme de poudre par coprécipitation à faible sursaturation (paragraphe I.2.2.1) suivie, dans certains cas d'un vieillissement dans la solution,
- la fabrication d'une suspension colloïdale contenant l'hydroxyde double lamellaire et l'enzyme,
- le dépôt d'un faible volume de cette suspension sur l'électrode et un séchage à température ambiante,
- une étape de réticulation avec le glutaraldéhyde et bovine sérum albumine pour former une « membrane » qui limite le passage en solution de l'enzyme.

Dan Shan et coll.[120], ont fabriqué selon cette procédure un biocapteur basé sur la glucose oxydase dans l'hydroxyde double lamellaire Zn-Al-Cl pour une détection ampérométrique du glucose. Le biocapteur ainsi obtenu présente une réponse rapide (5 secondes), une limite de détection basse ($0,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$) et une linéarité sur un domaine de concentration en glucose de $0,001$ à 12 mmol.L^{-1} . Ces performances sont bonnes mais le temps de fabrication du biocapteur est relativement long (1 jour) et l'adhérence du film sur la surface de l'électrode n'est que partielle.

Un procédé différent de fabrication de biocapteurs par la voie électrochimique a été développé par Mignani et coll. [140] et présenté dans le paragraphe I.2.2.7. L'immobilisation de la glucose oxydase dans l'hydroxyde double lamellaire Ni-Al- NO_3 a lieu durant la phase d'électrodéposition de ce composé. A la surface de ce film, on fait agir le glutaraldéhyde et la bovine sérum albumine afin de former un réseau qui limite le passage en solution de l'enzyme. Les performances de ce biocapteur sont les suivantes : une linéarité sur un domaine de concentration en glucose entre $0,001$ et 8 mmol.L^{-1} , une sensibilité de $7,7 \text{ mA.mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ et un temps de réponse de 5s.

I.3.5. CONCLUSION

Malgré le coût relativement important des enzymes, de nombreux biocapteurs enzymatiques ont été développés en laboratoire et certains ont été commercialisés. Chaque type de

biocapteur comporte à la fois des points forts et des points faibles. Le manque de stabilité durable dans le temps et la difficulté de fabrication sont les problèmes les plus souvent cités. Le procédé de fabrication par voie électrochimique du biocapteur présente les avantages suivants : une synthèse rapide du film hydroxyde double lamellaire-enzyme (quelques secondes à quelques minutes), une répartition homogène de l'hydroxyde double lamellaire et de l'enzyme à la surface d'électrode, une bonne adhérence de l'ensemble à la surface de l'électrode.

C'est pour ces raisons que nous avons entrepris cette étude pour étendre la fabrication à d'autres hydroxydes doubles lamellaires en choisissant comme enzymes la glucose oxydase et la lactate deshydrogénase.

I.4. CONCLUSION

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des composés très attrayants du fait de leur faible coût, leur non-toxicité, leur préparation facile, leur large gamme de composition et leurs propriétés d'adsorption, de piégeage ou d'échange anionique. L'analyse bibliographique de la littérature a montré que les conditions expérimentales de leur synthèse doivent être contrôlées pour obtenir le composé souhaité. Dans le chapitre II, nous nous attacherons à préciser les conditions expérimentales qui conduisent à la formation de films minces d'hydroxydes doubles lamellaires par voie électrochimique.

Les analyses chimiques et biologiques requièrent des systèmes simples, sensibles, spécifiques aptes à donner une information en temps réel. Les biocapteurs enzymatiques ampérométriques utilisant des matrices inorganiques à base d'hydroxydes doubles lamellaires pourraient répondre à ces exigences et trouver ainsi des applications dans des domaines divers (médical, chimique, environnement...). C'est ce que nous tenterons de démontrer dans le chapitre III.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11, (1991), 173-301.
- [2] E. Manasse, *Atti. Soc. Toscana SC. Nat. Proc. Verb.*, 24, (1915), 92.
- [3] A. de Roy, C. Forano, J.P. Besse, V. Rives, editor, *Layered Double Hydroxides : present and Future*, Nova science Publishers, New York, (2001)
- [4] R. Allmann, *Acta Cryst. B* 24, (1968), 972-977.
- [5] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.*, 37, (1969), 338
- [6] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.*, 39, (1973), 377.
- [7] X. Duan, D.G. Evans, D. M. P. Mingos, editor, *Layered Double Hydroxides: structure and bonding*, Springer Berlin Heidelberg, New York, (2005)
- [8] Kh. Ghanbari, S.Z. Bathaie, M.F. Mousavi, *Biosensors and Bioelectronics*, 23, (2008), 1825-1831.
- [9] T. Rohani, M.A.Taher, *Talanta*, 78, (2009), 743–747.
- [10] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini, *Journal of Hazardous Materials*, 163, (2009), 323–328.
- [11] B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, A. Vaccari, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 463, (1999), 123–127.
- [12] S. Therias, C. Mousty, *Applied Clay Science*, 10, (1995), 147-162.
- [13] J. Wang, A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick, *Geochimica et Cosmochimica acta*, 68, (2004), 3351-3365.
- [14] Y. Cudennec, A. Riou, Y. GeH rault, A. Lecerf, *Journal of Solid State Chemistry*, 151, (2000), 308-312
- [15] A. Vaccari, *Applied Clay Science*, 14, (1999), 161–198.
- [16] H.Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, (2006), 648–654
- [17] A.J. Marchi, C.R. Apestequia, *Applied Clay Science*, 13, (1998), 35-48.
- [18] W. Yang, Y. Kim, P. K. T. Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Chemical Engineering Science*, 57, (2002), 2945-2953.
- [19] L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin, A. Chaussé, *JMR. Génin, Electrochimica. Acta*, 46, (2001), 1815-1822.
- [20] A. Violante, M. Pucci, V. Cozzolino, J. Zhu, M. Pigna, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333, (2009), 63–70.

- [21] J. W. Boclair, P. S. Braterman, *Chem. Mater.*, 11, (1999), 298-302.
- [22] V. Prévot, C. Forano, J. P. Besse, *Applied Clay Science*, 18, (2001), 3-15.
- [23] P. Beaudot, M.E. De Roy, J. P. Besse, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, (2004), 2691-2698.
- [24] A. Tsyganok, A. Sayari, *Journal of solid State Chemistry*, 179, (2006), 1830-1841.
- [25] S.V. Prasanna, P. Vishnu Kamath, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, (2009), 439-445.
- [26] T. Bujdosó, Á. Patzkó, Z. Galbács, I. Dékány, *Applied Clay Science*, 44, (2009), 75-82.
- [27] H. Antony, A. Labrit, J.C. Rouchaud, L. Legrand, A. Chaussé *Electrochimica Acta*, 53, (2008), 7173-7181.
- [28] S. Aisawa, H. Kudo, T. Hoshi, S. Takahashi, H. Hirahara, Y. Umetsu, E. Narita, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, (2004), 3987-3994.
- [29] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita, *Journal of Solid State Chemistry*, 162, (2001), 52-62.
- [30] P. Porta, S. Morpurgo, *Applied Clay Science*, 10, (1995), 31-44.
- [31] S.K. Yun, V.R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Microporous Materials*, 4, (1995), 21-29.
- [32] S. Carlino, *Solid State Ionics*, 98, (1997), 73-84.
- [33] P.Liu, H. Wang, Z. Feng, P. Ying, C. Li, *Journal of Catalysis*, 256, (2008), 345-348.
- [34] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, (2000), 229-247.
- [35] S.L. Wang, C. H. Liu, M. K. Wang, Y. H. Chuang, P. N. Chiang, *Applied Clay Science*, 43, (2009), 79-85.
- [36] E. Kanazaki, *Materials Research Bulletin*, 34, (1999), 1435-1440.
- [37] S. Bonnet, C. Forano, J. P. Besse, *Materials Research Bulletin*, 33, (1998), 783-788.
- [38] A. I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa, *Journal of Catalysis*, 213, (2003), 191-203.
- [39] S. Vial, V. Prevot, C. Forano, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, (2006), 1048-1053.
- [40] M. Mohan Rao, B. Ramachandra Reddy, M. Jayalakshmi, V. Swarna Jaya, B. Sridhar, *Materials Research Bulletin*, 40, (2005), 347-349.
- [41] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1998).
- [42] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, *Applied Clay Science*, 36, (2007), 122-132.

- [43] X. Duan, Q. Jiao, Chinese Patent 99119385.7 to *Beijing University of Chemical Technology*, (1999).
- [44] X. Duan, Q. Jiao, Chinese Patent 00132145.5 to *Beijing University of Chemical Technology*, (2000).
- [45] L. Zhang, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *Materials Chemistry and Physics*, 87, (2004), 402–410.
- [46] L. Zhang, J. Zhu, X. Jiang, D. G. Evans, F. Li, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, (2006), 1678–1686.
- [47] R.P. Bontchev, S. Liu, J.L. Krumhansl, J. Voigt, T.M. Nenoff, *Chem. Mater.* 15, (2003), 3669-3675.
- [48] Y. F. Chao, P.-C. Chen, S.-L. Wang, *Applied Clay Science*, 40, (2008), 193–200.
- [49] M.R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. C. Hermosin, M. A. Ulibarri, *Applied Clay Science*, 32, (2006), 245-251.
- [50] S.P. Newman, W. Jones, *J. solid State Chem.*, 148, (1999), 26-40.
- [51] W. Meng, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *Materials Research Bulletin*, 39, (2004), 1185–1193.
- [52] Bish DL *Bull Minéral*, 103, (1980), 175.
- [53] J. Zhang, F. Zhan, L. Ren, D. Evnas, X. Duan, *Materials Chemistry and Physics*, 85, (2004), 207-214.
- [54] G.R. Williams, O’Hare D, *Solid State Sciences*, 8, (2006), 971-980.
- [55] M. Wei, J. Wang, R. Rao, D.G. Evans, X. Duan, *J. Solid State Chem.*, 177, (2004), 2534-2541.
- [56] J.H. Choy, E.Y. Jung, Y.H. Son, M. Park, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, (2004), 509–512.
- [57] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, *Polymer Degradation and Stability*, 91, (2006), 789-794.
- [58] M. Badreddine, A. Legrouri, A. Barroug, A. de Roy, J.P. Besse, *Materials Letters*, 38, (1999), 391-395.
- [59] R. Rojas, M. R. Perez, E. M. Erro, P. I. Ortiz, M. A. Ulibarri, C. E. Giacomelli, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, (2009), 425–431.
- [60] G. Renaudin, J.-P. Rapin, E. Elkaim, M. François, *Cement and Concrete Research*, 34, (2004), 1845–1852

- [61] G. Renaudin, J.-P. Rapin, B. Humbert, M. François, *Cement and Concrete Research*, 30, (2000), 307–314.
- [62] P. Benito, I. Guinea, M. Herrero, F. M. Labajos, V. Rives, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 633, (2007), 1815_1819
- [63] F. Boukraa, D. Saiah, B.L. Su, N. Bettahar, *Macromol. Symp.*, 273, (2008), 125–134
- [64] H.P. Boehn, J. Steinle, C. Vieweger, *Ingew Chem Int Ed Engl*, 16, (1977), 265.
- [65] E. Zhouri, A. El Hajbi, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 24, (1999), 57-62.
- [66] T. Stanimirova, G. Kirov, *Applied Clay Science*, 22, (2003), 295– 301
- [67] L. Demourgues-Guerlou, J. J. Braconnier, C. Delmas, *Journal of Solid State Chemistry*, 104, (1993), 359-367.
- [68] KS. Han, L. Guerlou-Demourgues, C. Delmas, *Solid State Ionics*, 84, (1996), 227-238.
- [69] JL. Paulhiac, O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, (1993), 11602-11603.
- [70] F. Yang, B.Y. Xie, J. Z. Sun, J. K. Jin, M. Wang, *Materials Letters*, 62, (2008), 1302-1304.
- [71] L. Indira, M. Dixit, P. V. Kamath, *Journal of Power Sources*, 52, (1994), 93-97.
- [72] L. Indira, P. V. Kamath, *Journal Materials Chemistry*, 4, (1994), 1487-1490.
- [73] S. Peulon, L. Legrand, H. Antony, A. Chausse, *Electrochemistry Communications*, 5, (2003), 208-213.
- [74] B. Ballarin, M. Berrettoni, I. Carpani, E. Scavetta, D. Tonelli, *Analytica Chimica Acta*, 538, (2005), 219.
- [75] E. Scavetta, B. Ballarin, M. Berrettoni, I. Carpani, M. Giorgetti, D. Tonelli, *Electrochimica Acta*, 51, (2006), 2129.
- [76] E. Scavetta, B. Ballarin, M. Gazzano, D. Tonelli, *Electrochimica Acta*, 54, (2009), 1027–1033.
- [77] M. S. Yarger, E. M. P. Steinmiller, K.S. Choi, *Inorganic Chemistry*, 47, (2008), 5859-5865.
- [78] F. Kovanda, T. Rojka, P. ka, K. tova, LucieObalova, K. Pacultova, Z. Bastl, T. Grygar, *Journal of Solid State Chemistry*, 182, (2009), 27–36.
- [79] H. Muller-Tamm, H. Frielingsdorf, G. Schweier, L. Reuter, German Pat.2,163,851 to BASF AG (1971).
- [80] L. Ren, J. He, D.G. Evans, X. Duan, R. Ma, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 16, (2001), 65–71.

- [81] L. Ren, J. He, S. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 18, (2002), 3–11.
- [82] M.B.A. Rahman, M. Basri, M.Z. Hussein, M.N.H. Idris, R.N.Z.A Rahman RNZA, A.B. Salleh, *Catalysis Today*, 93–95, (2004), 405–410.
- [83] L. Chatelet, J.V. Bottero, J. Yvon, A. Bouchelaghem, *Colloids Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 111, (1996), 167-175.
- [84] J. Das, D. Das, G. P. Dash, *J. Colloid Interface Sci.*, 251, (2002), 26-32.
- [85] M. Zhang, E.J. Readon, *Environ Sci. Tech.*, 37, (2003), 2947-2952.
- [86] EL. Crepaldi, J. Tronto, L.P. Cardoso, J.B. Valim, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, 211, (2002), 103-114.
- [87] J. Inacio, C. Taviot-Gueho C, C. Forano, J. P. Besse, *Applied Clay Science*, 18, (2001), 255-264.
- [88] F. Bruna, I. Pavlovic, R. Celis, C. Barriga, J. Cornejo, M.A. Ulibarri, *Applied Clay Science*, 42, (2008), 194–200.
- [89] P. Grubel, K. R. Bhaskar, D. R. Cave, P. Garik, H.E. Stanley, J.T. Lamont, *Aliment. Pharmacol. Ther.*, 11, (1997), 139–145.
- [90] M. del Arco, S. Gutierrez, C. Martin, V. Rives, J. Rocha, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, (2004), 3954–3962.
- [91] A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi, *J. Pharm. Sci.*, 81, (1992), 1139-1140.
- [92] B. Li, J. He, D.G. Evans, X. Duan, *Appl. Clay Sci.*, 27, (2004), 199-207.
- [93] Nakayama H, Takeshita K, Tshako M, *J. Pharm. Sci.*, 92, (2003), 2419-2426.
- [94] S.Y.Kwak, Y.J. Jeong, J.S. Park, J. H. Choy, *Solid State Ionics*, 151, (2002), 229– 234
- [95] S. Vial, V. Prevot, F. Leroux, C. Forano, *Microporous and Mesoporous Materials*, 107, (2008), 190-201.
- [96] H. Nakayama, N. Wada, M. Tshako, *International Journal of Pharmaceutics*, 269, (2004), 469–478.
- [97] S. Vial, C. Forano, D. Shan, C. Mousty, H. Barhoumi, C. Martelet, N. Jaffrezic, *Materials Science and Engineering C*, 26, (2006), 387–393.
- [98] X. Chen, C. Fu, Y. Wang, W. Yang, D. G. Evans, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, (2008), 356-361.
- [99] J. M. Oh, S. Y. Kwak, J. H. Choy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, (2006), 1028–1031.
- [100] R.S. Jayashree, P.V. Kamath, *J. Power Sources*, 107, (2002), 120-124.

- [101] H. Chen, J.M. Wang, T. Pan, H.M. Xiao, J. Zhang, C.N. Cao, *Int. Hydrogen Energy*, 27, (2002), 489-496.
- [102] Y. Li, W.Li, S. Chou, J. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, 456, (2008), 339-343.
- [103] H. Sakaebe, H. Uchino, M. Azuma, M. Shikano, S. Higuchi, *Solid State Ionics*, 113-115, (1998), 35-41.
- [104] C. Mousty, S. Therias, C. Forano, J.P. Besse, *J. Electroanal. Chem.*, 374, (1994), 63-69.
- [105] S. Therias, C. Mousty, *Appl. Clay Sci.*, 10, (1995), 147-162.
- [106] S. Therias, B. Lacroix, B. Schollhorn, C. Mousty, P. Palvadeau, *J. Electroanalytical Chemistry*, 455, (1998), 91-97.
- [107] D. Shan, S. Cosnier, C. Mousty, *Biosensors and Bioelectronics*, 20, (2004) 390–396.
- [108] C. Mousty, O. Kaftan, V. Prevot, C. Forano, *Sensors and Actuators B*, 133, (2008), 442–448.
- [109] L.C. Clark, C. Lyon, *NY. Ann, Acad. Sci.*, 102, (1962), 29-45.
- [110] C. Tran-Minh, *Les biocapteurs. Principes, constructions et applications*, (1991), Masson, Paris.
- [111] S. Fabiano, *Immobilisation d'enzymes dans des films de polymère conducteur : le PEDT*, (2002), thèse de l'Université Lyon I.
- [112] A. T. MAI, *Développement des biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection des polluants organiques en phase aqueuse*, (2004), thèse de l'Université Lyon I.
- [113] A. Haouz, C. Twist, C. Zentz, A. M. Kersabiec, S. Pin, B. Alpert, *Chemical Physics Letters*, 294, (1998), 197–203.
- [114] <http://www.biopole.com>
- [115] L. Stryer, J. M. Berg, J. L. Tymoczko, *BIOCHIMIE*, 5^{ème} édition (2003), Flammarion Médecine-sciences.
- [116] E.A.H. Hall, *Biosensors*. London, Open University Press, (1990).
- [117] H. Ohnuki, T. Saiki, A. Kusakari, M. Ichihara, M. Izumi, *This solid Films*, 516, (2008), 8860-8864.
- [118] J. Raba, S. Li, H. A. Mottola, *Anal. Chim. Acta*, 300, (1995), 299-305.
- [119] D. Shan, W. Yao, H. Xue, *Biosensors and Bioelectronics*, 23, (2007), 432–437.
- [120] D. Shan, W. Yao, H. Xue, *Electroanalysis*, 18, (2006), 1485–1491.
- [121] M. Colombari, B. Ballarin, I. Carpani, L. Guadagnini, A. Mignani, E. Scavetta, D. Tonelli, *Electroanalysis* 19, (2007), 2321-2327.

- [122] S. Cosnier, C. Mousty, C. Gondran, A. Lepellec, *Materials Science and Engineering C*, 26, (2006), 442–447.
- [123] C. Sass, M. Briand, S. Benslimane, M. Renaud, Y. Briand, *Biological Chemistry*, 264, (1989), 4076-4081.
- [124] J.D. Artiss, R.E. Karcher, K.T. Cavanagh, S.L. Collins, V.J. Peterson, S. Varma, B.Zak, *Am. J. Clin. Pathol.* 114, (2000), 139–143.
- [125] C.O. Ibrahim, *Bioresource Technology*, 99, (2008), 4572-4582.
- [126] K. Mosbach., *Methods in Enzymology : Immobilized Enzymes*, Academic Press New York, (1976).
- [127] Houcine Barhoumi, *Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application « biocapteur » en hémodialyse rénale*, thèse de la Faculté des Sciences de Monastir, (2006).
- [128] F. Scheller and F. Schubert, *Biosensors : Techniques and instrumentation in analytical chemistry*, 11, (1992).
- [129] P. V. Car, L.D. Bowers, *Immobilized Enzymes in Analytical and Clinical Chemistry*, (1980), Willey, NewYork.
- [130] K. Wan, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, A.P. Soldatkin, *Sensors and Actuators B*, 58, (1999), 399–408.
- [131] J.L. Besombes, S. Cosnier, P. Labbé, *Talanta*, 44, (1997), 2209-2215.
- [132] J. Rickert, T. Weiss, W. Gopel, *Sensors and Actuators B*, 31, (1996), 45-50.
- [133] M. Albreda-Sirvent, A. Merkoçi. S. Alegret, *Sensors and Actuators B* (2000), 69, 153.
- [134] Y. G. LI, X. Y. Zhou, L. J. Feng, Z. Jiang, L. Ma., *Analytica Chimica Acta*, 382, (1999), 277-282.
- [135] A. Kusakari, M. Izumi, H. Ohnuki, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 321, (2008), 47–51.
- [136] K. Wan, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, *Talanta*, 52 (2000), 663-670.
- [137] D. Shan, C. Mousty, S. Cosnier, S. L. Mu, *J. Electroanal. Chem.*, 537, (2002), 103-109.
- [138] C.Mousty, *App. Clay Sci.*, 27, (2004), 159-177.
- [139] M. Li, S. Chen, F. Ni, Y. Wang, L. Wang, *Electrochimica Acta*, 53, (2008), 7255-7260.
- [140] A. Mignani, E. Scavetta, D. Tonelli, *Analytica Chimica Acta*, 577, (2006), 98–106.

CHAPITRE II :
SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DES
HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

II.1. INTRODUCTION.....	48
II.2. CONDITIONS GENERALES DE SYNTHÈSE DES FILMS MINCES	
.....	49
II.2.1. PRINCIPE.....	49
II.2.2.DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES ELECTROLYTES.	51
<i>II.2.2.1. Cas de l'hydrotalcite.....</i>	<i>52</i>
<i>II.2.2.2. Cas de la pyroaurite.....</i>	<i>67</i>
<i>II.2.2.3. Cas d'autres Hydroxydes Doubles Lamellaires</i>	<i>79</i>
<i>II.2.2.4. Discussion</i>	<i>95</i>
II.3. SYNTHÈSE DE FILMS MINCES D'HYDROTALCITE.....	97
II.3.1. SUIVIS DE LA SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE.....	97
II.3.2. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	101
II.3.3. ANALYSES PAR ICP-OES	106
II.3.4. DOMAINES DE FORMATION	107
II.4. SYNTHÈSE DE FILMS MINCES DE PYROAURITE	111
II.4.1. SUIVIS DE LA SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE.....	111
II.4.2. DOMAINES DE FORMATION	114
II.5. SYNTHÈSE DE FILMS MINCES D'AUTRES HYDROXYDES	
DOUBLES LAMELLAIRES	118
II.5.1. SYNTHÈSE DE FILMS MINCES Fe^{II}/Fe^{III} ET Fe^{II}/Al^{III}	119
II.5.2. SYNTHÈSE DE FILMS MINCES A BASE DE Zn^{II}/Al^{III}	120
II.5.3. DISCUSSION	125
II.6. CONCLUSION.....	126
BIBLIOGRAPHIE	127

II.1. INTRODUCTION

L'examen de la littérature (chapitre I) a montré que les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) étaient, dans la plupart des études, synthétisés sous forme de poudre par voie chimique. L'avantage majeur de cette voie de synthèse réside dans la possibilité d'obtention de quantités assez importantes de produit, ce qui peut rendre plus aisées certaines analyses. Cependant, ce n'est pas le cas pour les analyses électrochimiques car il faut préparer des électrodes et se pose alors le problème de contact électrique entre le matériau actif et le support conducteur.

Aussi, il nous a semblé préférable de mettre en œuvre la voie de synthèse électrochimique de ces composés directement à la surface du substrat inerte conducteur car on simplifie ainsi les étapes de séparation, rinçage, séchage et on rend plus facile le couplage entre caractérisations in-situ et analyses électrochimiques. Cette voie de synthèse a été initiée par Kamath et Coll. [1] et reprise assez récemment par Scavetta et coll. [2] pour les composés Ni-Al-NO₃, par Legrand et coll. [3] pour les rouilles vertes et par Choi et coll. [4] pour les composés Zn-Al-NO₃. Elle consiste à provoquer un déplacement local d'équilibre, par réduction ou oxydation d'une espèce en solution, qui induit la précipitation du composé à l'électrode sous forme de film mince.

La connaissance des conditions de formation des hydroxydes doubles lamellaires s'avère nécessaire pour définir la composition de l'électrolyte à utiliser pour une synthèse électrochimique sélective de ces composés. Pour atteindre cette connaissance, nous avons réalisé des études préalables consistant à neutraliser des mélanges de cations métalliques divalents M^{II} et trivalents M^{III} en présence d'anions Aⁿ⁻ par la soude, selon un protocole proche de celui utilisé par Boclair et coll. [5]. A l'aide de suivis de pH de la solution, nous avons ainsi pu définir les conditions d'obtention des hydroxydes doubles lamellaires $[M_{1-x}^{II} M_x^{III} (OH)_2]^{x+} [x/nA^{n-}, mH_2O]^{x-}$. Ces études préalables seront détaillées dans une première partie. Nous présenterons ensuite la synthèse sous forme de films minces par voie électrochimique de l'hydrotalcite et de la pyroaurite. Puis, nous étendrons cette voie de synthèse à d'autres hydroxydes doubles lamellaires avant de conclure.

II.2. CONDITIONS GENERALES DE SYNTHÈSE DES FILMS MINCES

Après avoir présenté le principe général de la synthèse électrochimique des hydroxydes doubles lamellaires, nous donnerons les résultats relatifs aux études préalables en solution, résultats sur lesquels nous nous sommes appuyés pour définir la composition des électrolytes pour la préparation des films minces par voie électrochimique.

II.2.1. PRINCIPE

Le principe de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires en film mince est schématisé sur la figure II-1. Les précurseurs, cations métalliques M^{II} et M^{III} et anions A^{n-} sont initialement présents en solution en tant qu'espèces complètement ou partiellement solubles. La synthèse est basée sur la production électrochimique d'ions OH^- à l'électrode ; cette production induit une augmentation locale du pH autour de l'électrode qui conduit à la précipitation de l'hydroxyde double lamellaire sur la surface de l'électrode. Cette méthode de synthèse a été déjà utilisée pour produire des couches minces de composés tels que des oxydes [6-8] des hydroxydes simples [9,10] ou des carbonates [11].

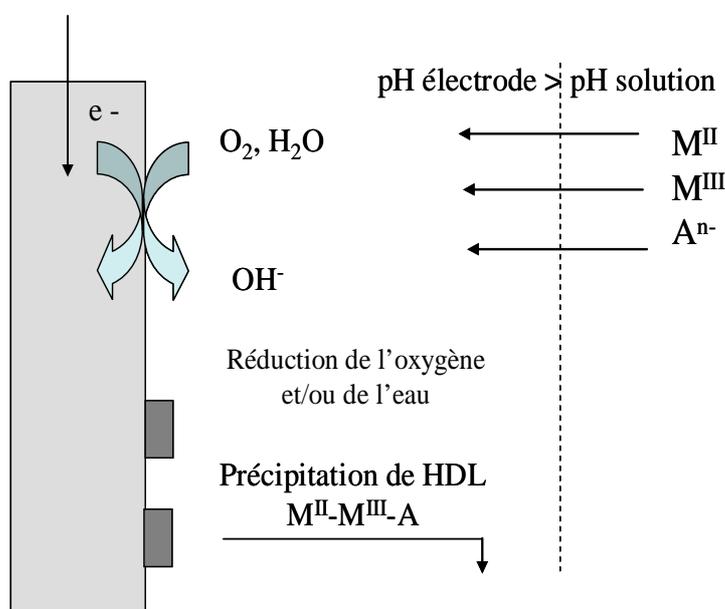


Figure II-1 : Synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires en film mince induite via la réduction électrochimique de l'oxygène ou de l'eau.

La réduction peut concerner plusieurs espèces si elles sont présentes dans le milieu : l'oxygène dissous, l'eau, le peroxyde d'hydrogène selon les équations suivantes [6-7] :



Le transfert électronique est provoqué par l'imposition d'un potentiel ou d'un courant au substrat conducteur. La figure II-2 présente le voltampérogramme enregistré à une électrode d'or, dans un milieu aéré et agité par un barbotage d'air comprimé. Deux processus de réduction sont visibles : le premier sous forme d'une vague concerne l'oxygène dissous et le second sous forme d'un mur correspond à la réduction de l'eau.

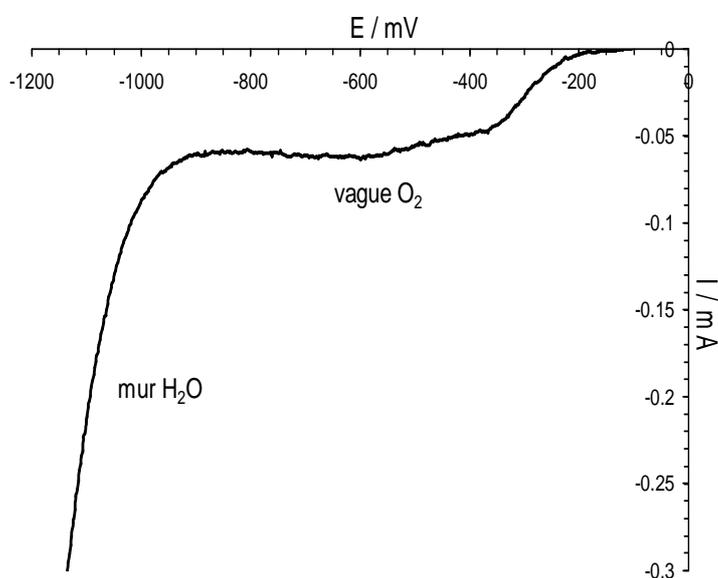


Figure II-2 : Voltampérogramme à une électrode d'or dans un milieu aéré contenant MgCl_2 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, AlCl_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / NaHCO_3 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 8,4 à 25°C , sous agitation à une vitesse de balayage des potentiels de 10 mV/s .

Dans cette voie de synthèse, deux paramètres sont importants : l'imposition électrochimique et la composition de la solution. Le choix de la valeur de courant ou de potentiel à appliquer à l'électrode est en effet primordial car il faut ajuster la production locale d'ions HO^- avec les flux des espèces M^{II} , M^{III} et $\text{A}^{\text{n-}}$ pour éviter la précipitation d'espèces autres que l'hydroxyde double lamellaire (hydroxydes métalliques simples par exemple) ou la perte en solution des ions HO^- créés. De même, la composition de la solution doit être ajustée de sorte à favoriser la précipitation sélective de l'hydroxyde double lamellaire.

II.2.2.DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES ELECTROLYTES.

Afin de choisir la composition de l'électrolyte la mieux adaptée à la synthèse électrochimique sélective des hydroxydes doubles lamellaires, nous avons réalisé au préalable des dosages de solutions contenant les espèces M^{II} , M^{III} et A^{n-} par la soude afin de déterminer le domaine de pH de formation de ces composés. Ces dosages apportent des informations essentielles car les synthèses sont vraisemblablement contrôlées par des critères thermodynamiques mais aussi par des limitations cinétiques.

Pour ces études préalables, nous avons toujours utilisé 100 mL d'un mélange contenant $3 \cdot 10^{-2}$ mole de sel MCl_2 (cation divalent) et 10^{-2} mole de sel MCl_3 (cation trivalent) auquel on ajoute $0,5 \cdot 10^{-2}$ mole de sel $NaHCO_3$ lorsque le pH atteint environ 6 au cours de l'ajout de soude. Dans le but de contourner les limitations d'ordre cinétique, nous avons remplacé, pour certaines synthèses, le sel $NaHCO_3$ par un complexant, l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (noté EDTA) sous sa forme disodique Na_2H_2Y (10^{-2} mole) dans le mélange initial. Ceci n'exclut pas dans ce dernier cas, la présence d'ions carbonate ou bicarbonate dans les solutions à cause de l'équilibre de dissolution du CO_2 de l'air. Par la suite, afin d'alléger l'écriture du texte et des légendes des figures, nous ne donnerons que la nature des espèces mises dans la solution initiale ; les concentrations des espèces sont supposées être celles du mélange décrit ci-dessus. La solution de soude utilisée est toujours à la concentration de 4 mole.L⁻¹. Les dosages ont été réalisés à la température de 25°C.

Le tableau II-1 indique les sels MCl_2 et MCl_3 utilisés et les mélanges réalisés :

	$AlCl_3$	$FeCl_3$	$CrCl_3$
$MgCl_2$	x	x	x
$FeCl_2$	x	x	
$ZnCl_2$	x		
$CaCl_2$	x		

Tableau II-1 : Sels de cations divalents et trivalents utilisés et mélanges réalisés.

On enregistre les évolutions de pH de la solution en fonction du volume de soude ajouté. L'appareillage utilisé pour ces dosages est précisé dans l'annexe A.

Les différentes réactions mise en évidence sur la courbe de dosage d'un mélange sont identifiées par comparaison avec les courbes de neutralisation de solutions simples ne contenant qu'un seul sel et/ou par caractérisation des solides formés et/ou par analyse des espèces restant en solution après neutralisation.

II.2.2.1. Cas de l'hydrotalcite

II.2.2.1.1. Courbes pHmétriques

La figure II-3 reporte les évolutions de pH enregistrées au cours de la neutralisation de mélanges contenant MgCl₂, AlCl₃ et NaHCO₃ ou un seul sel métallique (MgCl₂ ou AlCl₃) et NaHCO₃ par la soude.

L'analyse des courbes de neutralisation des mélanges simples montre que :

- dans le cas de AlCl₃ et NaHCO₃, les volumes de soude aux sauts de pH sont compatibles avec la formation de Al(OH)_{3(s)} (processus A) selon :



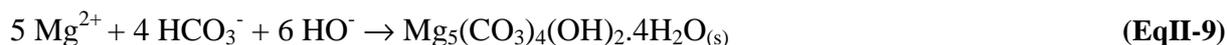
puis la neutralisation des ions bicarbonate ajoutés et la formation des ions aluminate AlO₂⁻ (processus D) selon :



- dans le cas de MgCl₂ et NaHCO₃, le volume de soude mis en jeu au cours du processus C (~15,3 mL) est plus faible que celui correspondant à la neutralisation des ions bicarbonate (EqII-5) et la formation de la brucite Mg(OH)_{2(s)} (16,25 mL) selon :



Le volume mis en jeu ne correspond pas non plus à une formation de magnésite ou d'hydromagnésite selon :



car 13,75 mL et 13,88 mL de soude seraient alors nécessaires.

Par contre, les caractérisations physicochimiques du solide obtenu à l'issue du processus C montrent la présence d'un seul composé, la brucite, qui doit être le composé le plus stable.

Dans le cas du mélange $MgCl_2$, $AlCl_3$ et $NaHCO_3$, la comparaison des courbes de neutralisation et le nombre de moles de soude ($3 \cdot 10^{-2}$ mole pour 10^{-2} mole de Al^{3+}) permettent d'attribuer le premier " pseudo-plateau " de pH (processus A) à la formation du précipité $Al(OH)_{3(s)}$. Le second plateau (processus B), à pH $\sim 8,5$, valeur proche de celle trouvée dans les travaux de Bocclair et Braterman (pH $\sim 8,2$) [5], devrait correspondre à la formation de l'hydrotalcite selon la réaction :



Seul un composé mixte est en effet susceptible de se former dans cette zone car la brucite, la magnésite, l'hydromagnésite ou les ions aluminates sont obtenus à des valeurs de pH plus élevées. La formule d'hydrotalcite écrite dans l'équation II-10 suppose uniquement l'intercalation d'ions carbonate pour assurer l'électroneutralité de la structure mais l'intercalation, au moins partielle, d'ions chlorure n'est pas à exclure car le milieu en contient une quantité importante, issue de la dissociation des sels métalliques. Des dosages dont les résultats seront donnés dans le paragraphe II.2.2.1.3, montreront effectivement l'intercalation simultanée des deux anions. Il est à noter que dans l'écriture des réactions de synthèse des HDLs, nous ne tenons pas compte des molécules d'eau intercalées.

Le second plateau de pH sur la courbe de neutralisation du mélange $AlCl_3$, $MgCl_2$ et $NaHCO_3$ est suivi d'une zone de dérive du pH entre $\sim 8,5$ et ~ 11 . Dans cette zone, il peut y avoir formation simultanée de l'hydrotalcite et d'autres composés solides à base de magnésium (brucite, magnésite, hydromagnésite). La formation d'hydrotalcite est en effet toujours possible car il reste des espèces disponibles par rapport à la composition initiale du mélange ; l'élévation de pH observée est alors à relier à l'existence de limitations cinétiques de la réaction. Le saut de pH, pour un volume de soude de 13 mL, indique la fin de la neutralisation des espèces de la solution. Ce volume est un peu plus faible que celui attendu si on considère la réaction II-10 seule (13,75 mL). Au delà de ce volume, il y a ajout de soude en excès et le pH tend à se stabiliser.

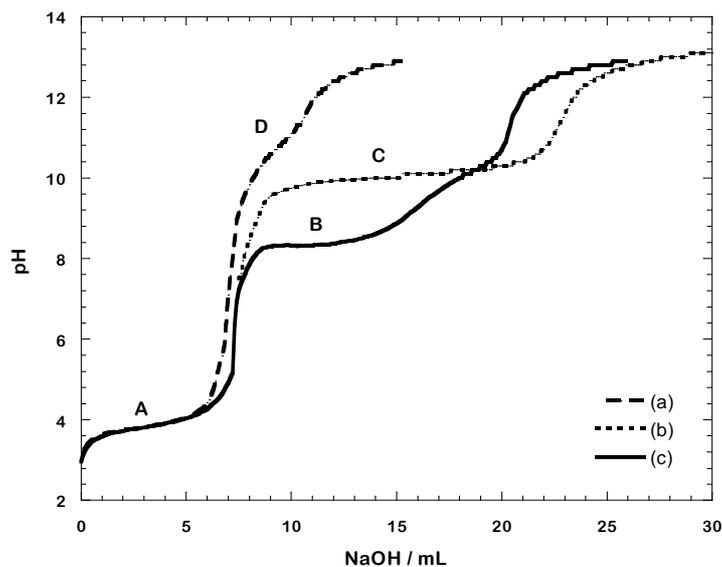


Figure II-3 : Evolutions du pH au cours de l'addition de NaOH à un mélange : (a) AlCl_3 et NaHCO_3 , (b) MgCl_2 et NaHCO_3 , (c) AlCl_3 , MgCl_2 et NaHCO_3 , sous agitation. La courbe de neutralisation du mélange $\text{Mg}(\text{Cl})_2$ et NaHCO_3 a été translaturée le long de l'axe de volume pour faciliter la comparaison.

Nous avons attribué la limitation cinétique au fait que la formation d'hydroxalcite met en jeu une espèce solide, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, dont la dissolution devient de plus en plus difficile au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Afin de remédier à ce problème, nous avons introduit dans le mélange, un agent complexant, l'EDTA, dans le but d'augmenter la part de précurseur aluminium(III) soluble. La figure II-4 présente le diagramme de prédominance du complexant en fonction du pH de la solution. Initialement, 10^{-2} moles d'EDTA sont introduites sous la forme $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

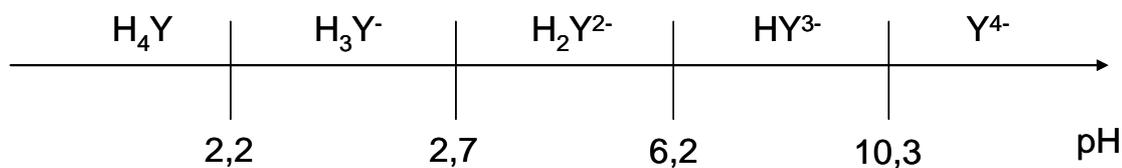


Figure II-4 : Diagramme de prédominance de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique en fonction du pH

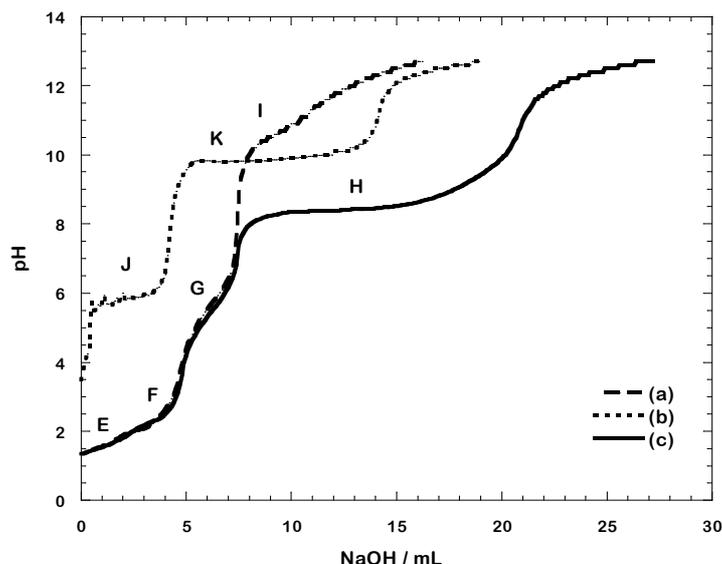


Figure II-5 : Evolutions du pH au cours de l'addition de NaOH à un mélange : (a) AlCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, (b) MgCl_2 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, (c) AlCl_3 , MgCl_2 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

La courbe de neutralisation du mélange présente trois sauts de pH (Figure II-5) suggérant l'existence de trois réactions de neutralisation successives. Un examen plus détaillé de la courbe montre qu'il existe vraisemblablement un saut de pH mal défini autour de 2,5 mL. Le volume de soude total mis en jeu -5 mL- et la limpidité de la solution sont cohérents avec la formation du complexe soluble AlHY (processus E) et sa neutralisation quasi simultanée en AlY^- (processus F) selon :



Le processus G met en jeu 2,5 mL de soude, soit 10^{-2} mole, pour 10^{-2} mole de Al^{III} et correspond à la réaction suivante :

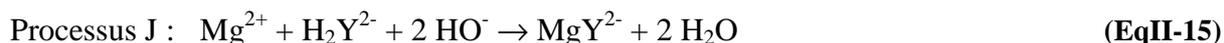


Un léger voile blanc est visible, au cours de ce processus, dans la solution indiquant une précipitation partielle de l'aluminium (de l'ordre de 15%) sous forme $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. Cette précipitation peut être éliminée en diminuant, par exemple d'un facteur 2, les concentrations initiales de sel d'aluminium et de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

Au cours de la dernière neutralisation (processus H), il y a formation progressive d'un précipité blanc correspondant à un hydroxyde double lamellaire formé à partir des espèces Mg^{2+} et $\text{Al}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$. Nous n'écrivons pas la réaction de formation car à ce stade, nous ne

connaissons pas la nature de l'espèce anionique intercalée : les ions carbonate ou chlorure, des complexes anioniques renfermant l'EDTA sont tous susceptibles d'être présents dans la structure du composé [12].

Les neutralisations supplémentaires sur les courbes de dosage des cations seuls ont été attribuées aux réactions suivantes sur la base des volumes de soude trouvés aux sauts de pH :



Processus K : neutralisation des $2 \cdot 10^{-2}$ moles d'ions Mg^{2+} non complexés pour former $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$ selon EqII-7.

Réactions	Notation	K*	Ref*	pH _{demi éq} théorique
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{HO}^- \rightarrow \text{Al(OH)}_{3(s)}$	EqII-4	$10^{32,7}$	[5,13,14]	3,6
$\text{HCO}_3^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	EqII-5	$10^{3,7}$	[15]	10,3
$\text{Al(OH)}_{3(s)} + \text{HO}^- \rightarrow \text{AlO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	EqII-6	$10^{0,3}$	[14,16]	12,3
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{Mg(OH)}_{2(s)}$	EqII-7	$10^{11,6}$	[5,13,14]	8,7
$\text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{Mg(CO}_3)_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	EqII-8	$10^{16,3}$	[15]	9,3
$5\text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^- + 6\text{HO}^- \rightarrow \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	EqII-9	$10^{37,7}$	[17]	9,5
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{HO}^- \rightarrow \text{AlHY} + \text{H}_2\text{O}$	EqII-11	$10^{16,2}$	[15]	0,9
$\text{AlHY} + \text{HO}^- \rightarrow \text{AlY}^- + \text{H}_2\text{O}$	EqII-12	$10^{11,4}$	[15]	2,6
$\text{AlY}^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{Al(OH)Y}^{2-}$	EqII-13	$10^{8,1}$	[15]	5,9
$\text{Al(OH)Y}^{2-} + 3 \text{HO}^- \leftrightarrow \text{AlO}_2^- + \text{Y}^{4-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	EqII-14	$10^{8,8}$	[15]	10,6
$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{MgY}^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	EqII-15	$10^{20,1}$	[15]	4,3

*Ref. : références bibliographiques

*K : constantes d'équilibre des réactions

Tableau II-2 : Constantes des réactions acide-base mises en jeu et valeurs de pH théorique calculées à la demi-équivalence.

Le tableau II-2 regroupe les différentes réactions envisagées ci-dessus, les constantes d'équilibre disponibles dans la littérature et un point caractéristique du dosage acide-base, le pH à la demi-équivalence de chaque réaction. Ce pH a été calculé en utilisant les valeurs de

constantes de la littérature en supposant que toutes les réactions sont très favorisées dans le sens d'écriture choisi.

Cette action a pour objectif de comparer les valeurs trouvées par le calcul à celles obtenues expérimentalement au cours des dosages pour confirmer l'attribution des réactions donnée ci-dessus. Les valeurs de pH déduites des courbes expérimentales sont regroupées dans le tableau II-3.

Processus	pH _{demi éq} expérimental
A	3,9
C	10
D	10,7
E	1,6
F	2,4
G	5,7
I	10,7
J	5,8
K	10

Tableau II-3 : Valeurs de pH aux demi-équivalences relevées sur les courbes expérimentales des dosages.

L'analyse de ces tableaux permet de tirer les remarques suivantes pour le dosage en présence de NaHCO₃ :

- il existe une bonne concordance entre les deux valeurs de pH à la demi neutralisation pour la réaction de formation de Al(OH)_{3(s)} (EqII-4) et le processus A,

- la différence entre les deux valeurs de pH à la demi-neutralisation pour la réaction de formation de AlO₂⁻ (EqII-6) et le processus D confirme l'existence simultanée des deux réactions proposées au cours de l'analyse de la courbe de dosage : la formation de AlO₂⁻ et la neutralisation des ions bicarbonate,

- la différence entre les valeurs de pH à la demi-neutralisation pour les réactions de formation de la brucite, de la magnésite, de l'hydromagnésite et le processus C indique que ce processus est complexe.

L'analyse de ces mêmes tableaux permet de tirer les remarques suivantes pour le dosage en présence de Na₂H₂Y :

- les deux premiers processus de neutralisation sont trop proches pour qu'une comparaison puisse être faite entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques,

- il existe une bonne concordance entre les valeurs calculées de pH à la demi neutralisation pour les réactions de formation de Al(OH)Y^{2-} , AlO_2^- et les valeurs expérimentales relevées pour les processus G et I,

- la différence entre les valeurs de pH à la demi-neutralisation pour la réaction de formation du complexe MgY^{2-} et le processus J confirme que ce processus est plus complexe ; il doit faire intervenir la formation d'autres composés tels que la magnésite,

- la formation de ce composé doit également intervenir durant le processus K, ce qui conduit à une différence entre les valeurs calculée et expérimentale de pH à la demi-équivalence.

En conclusion, il convient de souligner que l'allure des courbes de dosages du mélange AlCl_3 , MgCl_2 et NaHCO_3 reste pratiquement inchangée lorsqu'on modifie la température et le débit d'ajout de soude. Les données expérimentales correspondantes sont données dans l'annexe A.

II.2.2.1.2. Analyse des précipités par FTIR et DRX

Les composés solides synthétisés au cours des dosages des solutions par la soude ont été identifiés par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge en utilisant comme références les données correspondantes de la littérature.

La figure II-6 présente le diagramme de diffraction des rayons X du solide récupéré à la fin du dosage d'un mélange MgCl_2 , AlCl_3 et NaHCO_3 (arrêt au saut de pH correspondant à un volume de soude versé de 20,5 mL avec filtration immédiate du précipité). Ce diagramme est cohérent avec ceux présentés dans la littérature pour l'hydrotalcite car il présente toutes les raies 00l caractéristiques de cette famille de composés. La valeur de la distance inter-feuillet déduite de ce diagramme, $d = 7,92 \text{ \AA}$, est supérieure à celle donnée dans la littérature [18,19] pour une hydrotalcite avec des ions carbonate intercalés. Ceci suggère l'existence d'une co-intercalation d'anions plus volumineux, vraisemblablement celle d'ions chlorure car la distance inter-feuillet trouvée est proche de celle donnée dans les références [20,21] pour le composé $[\text{Mg}_{5.98}\text{Al}_{2.02}(\text{OH})_{16}]\text{Cl}_{1.95}(\text{CO}_3)_{0.07} \cdot 7.6\text{H}_2\text{O}$ dans lequel ces ions sont majoritairement incorporés. Aucune raie caractéristique de la brucite n'est visible sur le diagramme de diffraction des rayons X.

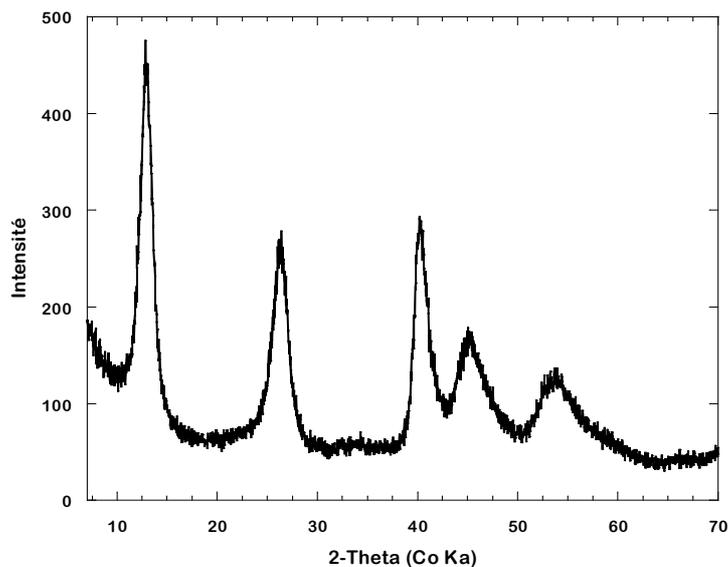


Figure II-6 : Diagramme de diffraction des rayons X du précipité obtenu à la fin du processus B lors du dosage du mélange $MgCl_2$, $AlCl_3$ et $NaHCO_3$ par $NaOH$.

Le précipité a également été analysé par spectroscopie infrarouge. Le spectre (Figure II-7) obtenu présente les bandes caractéristiques de l'hydrotalcite répertoriées dans la littérature [12].

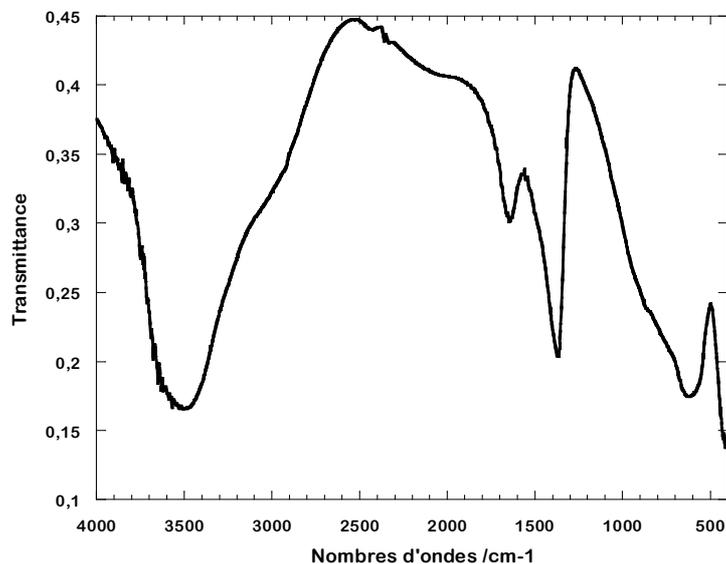


Figure II-7 : Spectre infrarouge du précipité obtenu à la fin du processus B lors du dosage du mélange $MgCl_2$, $AlCl_3$ et $NaHCO_3$ par $NaOH$.

Le tableau II-4 donne les bandes relevées sur le spectre de la Figure II-7 et leurs attributions en fonction des données de la littérature.

Fréquences infrarouge /cm ⁻¹	Attributions
3840-2720	Mode de vibration ν-OH
1640	Mode de déformation OH δ(H ₂ O)
1370	Mode de vibration ν ₃ (CO ₃)
650	Modes de vibration ν ₄ (CO ₃) et ν ₂ (CO ₃)
860	

Tableau II-4 : Fréquences des bandes présentes sur le spectre de la figure II-8 et attributions de celles-ci à partir des données de la littérature [12].

En conclusion, les analyses de diffraction X et de spectroscopie infrarouge montrent la formation d'hydrotalcite alors que la dérive du pH sur la courbe de suivi pHmétrique aurait pu laisser supposer une formation simultanée d'hydrotalcite et de brucite.

Les mêmes caractérisations physico-chimiques ont été faites sur le précipité formé à la fin du processus H dans le mélange MgCl₂, AlCl₃ et Na₂H₂Y. Le remplacement de NaHCO₃ par Na₂H₂Y dans la solution se traduit par une augmentation de la largeur à mi-hauteur de toutes les raies de diffraction du précipité formé. Ceci suggère que chaque raie est une somme de composantes correspondant à une hydrotalcite dans laquelle plusieurs anions sont intercalés.

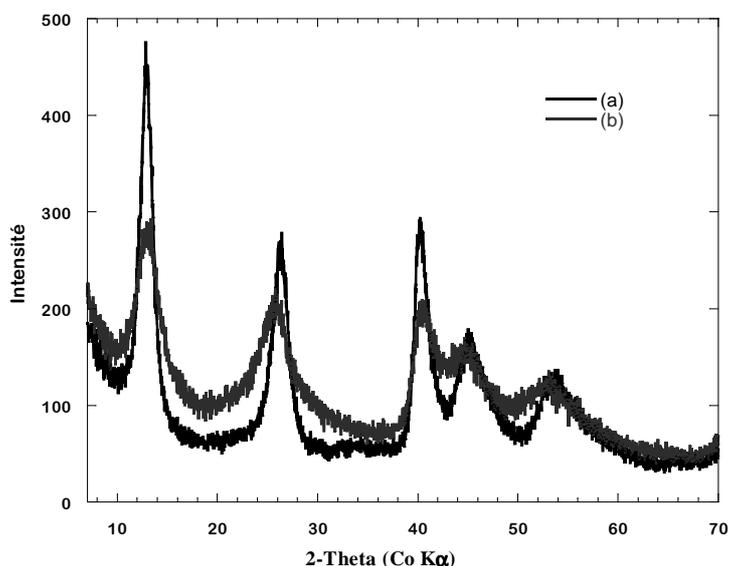


Figure II-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus lors de la neutralisation par NaOH des solutions (a) MgCl₂, AlCl₃ et NaHCO₃ et (b) MgCl₂, AlCl₃ et Na₂H₂Y jusqu'à un volume de 21,5 mL.

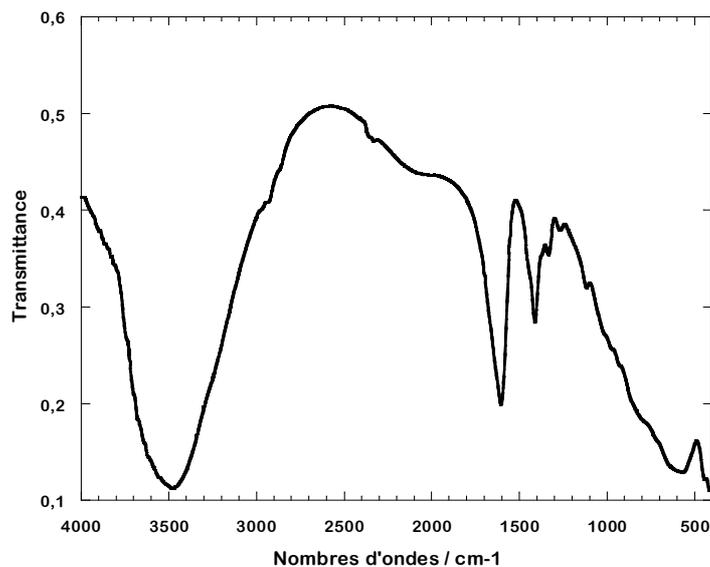


Figure II-9 : Spectre infrarouge du solide récupéré à la fin du processus H lors du dosage d'une solution contenant $MgCl_2$, $AlCl_3$ et Na_2H_2Y par $NaOH$.

Le spectre infrarouge du précipité est présenté sur la figure II-9 ; les fréquences des bandes du spectre et l'attribution de ces bandes sur la base de la littérature relative aux hydroxydes doubles lamellaires et à l'EDTA [5,22], sont données dans le tableau II-5. La présence de l'EDTA dans le précipité est confirmée par l'existence des bandes de vibration ν_{C-H} (2972 cm^{-1}) et $\nu(COO^-)$ (1600 et 1408 cm^{-1}) de cette espèce sur le spectre. La présence de l'EDTA via un piégeage d'électrolyte dans la structure poreuse de l'hydrotalcite a été écartée car le spectre infrarouge ne met pas en évidence une présence importante d'eau (bande H_2O vers 1650 cm^{-1}) dans le composé et les rinçages plus poussés du précipité n'ont eu aucun effet sur les bandes attribuées à l'EDTA.

Fréquences infrarouge / cm^{-1}	Attributions
3740-2820	Mode de vibration $\nu-OH$
2972	Mode de vibration ν_{C-H} des groupes alkyl
1640	Mode de déformation $OH\ \delta(H_2O)$
1600	Mode de vibration anti-symétrique $\nu_1(COO^-)$
1408	Mode de vibration symétrique $\nu_1(COO^-)$
1372	Mode de vibration $\nu_3(CO_3)$

Tableau II-5 : Fréquences des bandes présentes sur la figure II-9 et attributions des bandes à partir des données de la littérature [12,22].

Nous avons également montré que la concentration d'EDTA n'a aucun effet sur la nature du composé formé.

II.2.2.1.3. Détermination de la composition des précipités

Les précipités obtenus lors de l'addition de soude ont fait l'objet de dosages, après une étape de solubilisation en milieu acide, afin de déterminer leur composition :

- dosage des cations métalliques par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy),
- dosage des ions carbonate par pHmétrie,
- dosage des ions chlorure par argentimétrie,
- dosage de l'EDTA par les ions Fe^{3+} .

Les protocoles de ces dosages sont décrits en annexe C. Les différents dosages ont été effectués sur une masse de 0,05 g de solide formé à l'issue de la neutralisation des mélanges MgCl_2 , AlCl_3 avec NaHCO_3 ou avec $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ par la soude. Les résultats obtenus sont rassemblés respectivement dans les tableaux II-6 et II-7.

Les quantités théoriques figurant dans les tableaux ont été calculées en se basant sur :

- la formation de $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{CO}_3\sim 4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ (EqII-10) et $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{Cl}\sim 4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ (EqII-16) pour le tableau II-6, c'est à dire des composés ayant une composition Mg/Al de 6/2 avec intercalation d'ions carbonate ou d'ions chlorure dans la structure,

- la formation de $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{Cl}\sim 4\text{H}_2\text{O}]^{2-} + 2\text{MgY}^{2-}$ (EqII-17), $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{CO}_3\sim 3\text{H}_2\text{O}]^{2-} + 2\text{MgY}^{2-}$ (EqII-18) et $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{MgY}\sim 3\text{H}_2\text{O}]^{2-} + \text{MgY}^{2-}$ (EqII-19) pour le tableau II-7, c'est à dire des composés ayant une composition Mg/Al de 4/2 avec intercalation d'ions carbonate, chlorure ou MgY^{2-} dans la structure.

Toutes les réactions de formation de ces composés ont été supposées totales et sont rappelées dans les légendes des deux tableaux. Le nombre de molécules d'eau dans l'inter-feuillet des composés formés a été choisi respectivement selon les références [23-25]

Le rapport R_1 figurant dans les tableaux II-6 et II-7 permet de traduire simplement les résultats des dosages des cations métalliques ; il sert aussi à valider s'il existe un écart significatif avec les rapports théoriques 3 et 2 correspondant aux compositions en Mg/Al des feuillets de type 6/2 ou 4/2, sous réserve que les ions métalliques ne soient pas impliqués dans les espèces intercalées entre les feuillets.

Milieu avec NaHCO ₃	Quantités expérimentales 10 ⁻⁶ mol	Quantités théoriques 10 ⁻⁶ mol	
		(EqII-10)	(EqII-16)
Al ³⁺	158,5±2,8	165,6	162,7
Mg ²⁺	500±11,4	496,8	488
$R_1 = \frac{n(\text{Mg}^{2+})}{n(\text{Al}^{3+})}$	~3,1	3,0	3,0
CO ₃ ²⁻	67,5±2,5	82,8	0
Cl ⁻	32,5±0,5	0	162,7
$R_2 = \frac{2 n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{Cl}^-)}{n(\text{Al}^{3+})}$	1,1	1,0	1,0

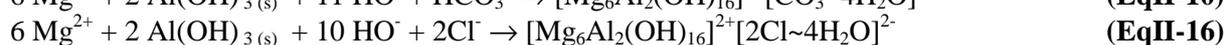
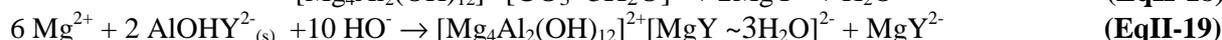
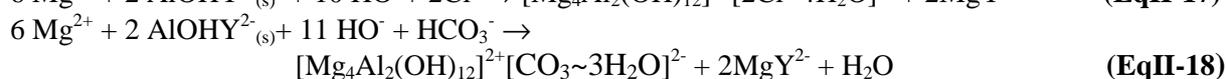
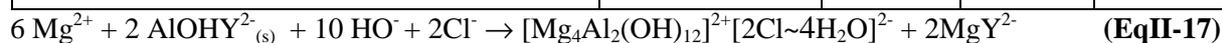


Tableau II-6 : Quantités d'ions Al³⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻ et Cl⁻ déduites de dosages de précipités formés ou quantités calculées en supposant la formation des composés figurant dans les (EqII-10) et (EqII-16).

Les rapports R₂ et R_{2a}, selon le nombre d'espèces anioniques susceptibles d'être intercalés dans les interfeuillettes, devraient être égaux à un s'il y a stricte compensation des charges positives excédentaires apportées par la substitution du magnésium par l'aluminium dans la structure du feuillet par celle des différents anions intercalés dans les inter-feuillettes.

Milieu avec Na ₂ H ₂ Y	Quantités expérimentales 10 ⁻⁶ mol	Quantités théoriques 10 ⁻⁶ mol		
		(EqII-17)	(EqII-18)	(EqII-19)
Al ³⁺	197,1±3,4	200,7	221,6	124,7
Mg ²⁺	396,8±9,9	401,5	443,2	311,8
$R_1 = \frac{n(\text{Mg}^{2+})}{n(\text{Al}^{3+})}$	~2,0	2,0	2,0	2,5
CO ₃ ²⁻	35±1,0	0	110,8	0
Cl ⁻	67±0,5	200,7	0	0
EDTA	32,5±2,5	0	0	62,4
$R_2 = \frac{2 n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{Cl}^-)}{n(\text{Al}^{3+})}$	0,7	1,0	1,0	0
$R_{2a} = \frac{2 n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{Cl}^-) + 2 n(\text{EDTA})}{n(\text{Al}^{3+})}$	1,0	1,0	1,0	1,0



R_{2a} : on suppose EDTA dans le solide sous la forme d'un anion divalent MgY²⁻ [12]

Tableau II-7 : Quantités d'ions Al³⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, Cl⁻, EDTA déduites de dosages de précipités formés ou quantités calculées en supposant la formation des composés figurant dans les (EqII-17), (EqII-18) et (EqII-19).

En présence de NaHCO₃, le nombre de moles d'ions Al³⁺ et Mg²⁺ dosés conduit à un rapport R₁ proche de 3 en accord avec une composition de feuillet du type ([Mg₆Al₂(OH)₁₆]²⁺). La quantité d'ions carbonate dosés est plus faible que la quantité théorique calculée en supposant la formation d'une hydrotalcite avec la seule intercalation de ces ions. Parallèlement, le dosage par argentimétrie démontre la présence d'ions chlorure dans le solide formé. La présence de ces ions est justifiée par leur co-intercalation avec les ions carbonate dans les interfeuillet de l'hydrotalcite, co-intercalation envisagée lors des analyses de diffraction X. L'intercalation partielle d'ions chlorure (~20% en équivalents de charges, si on considère le rapport entre le nombre d'ions Cl⁻ et d'ions Al³⁺) pourrait se justifier par leur concentration importante (0,9 mol L⁻¹) dans la solution (sels utilisés : AlCl₃.6H₂O et MgCl₂.6H₂O), même

s'il est connu que l'affinité des hydroxydes doubles lamellaires est plus marquée pour les anions divalents que pour les anions monovalents [25]

Nous avons cherché à établir une formule d'hydrotalcite qui prend en compte nos résultats de dosage. En se basant sur les formules de la littérature et la structure des hydroxydes doubles lamellaires [25], les points suivants ont été respectés :

$$- n(\text{OH})_{\text{feuille}} = 2 \left(n(\text{Mg}^{2+}) + n(\text{Al}^{3+}) \right)$$

- la formule est établie pour un total de 8 cations et donc de 16 OH dans le feuillet ; la composition en aluminium est calculée à l'aide du rapport $Al = \frac{n(\text{Al})}{n(\text{Al}) + n(\text{Mg})} \times 8$ dans

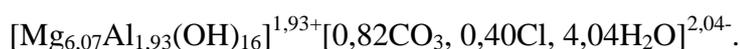
lequel $n(\text{Al})$ et $n(\text{Mg})$ sont les nombres de moles d'aluminium et de magnésium déterminés à l'aide des dosages ; le calcul de la composition en magnésium est fait de manière identique

$$- m(\text{H}_2\text{O})_{\text{int erfeuille}} = m_{\text{solide}} - m(\text{Mg}) - m(\text{Al}) - m(\text{OH})_{\text{feuille}} - m(\text{CO}_3) - m(\text{Cl})$$

m_{solide} est égale à 0,05 g ; les autres masses ($m(\text{Mg})$, $m(\text{Al})$, $m(\text{OH})_{\text{feuille}}$, $m(\text{CO}_3)$ et $m(\text{Cl})$) sont calculées à partir des nombres de moles déterminées dans les différents dosages.

- la composition en carbonate dans le solide est calculée à l'aide du rapport : $CO_3 = \frac{n(\text{CO}_3)}{n(\text{Al}) + n(\text{Mg})} \times 8$ dans lequel $n(\text{CO}_3)$, $n(\text{Mg})$ et $n(\text{Al})$ sont respectivement les nombres de moles de carbonate, d'aluminium et de magnésium déterminés à l'aide des dosages ; le calcul de la composition en chlorure est fait de manière identique.

La formule suivante peut ainsi être proposée:



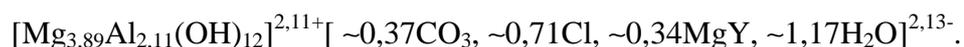
Dans cette formule, la neutralité électrique n'est pas exactement respectée ; elle pourrait l'être simplement en remplaçant dans la composition HO^- par O^{2-} à la hauteur de 0,11. En ce qui concerne l'eau, on trouve un nombre de moles assez proche du nombre proposé dans la littérature (4 moles) ce qui correspond à 4 sites vacants, les 4 autres sites étant occupés par les anions CO_3^{2-} et Cl^- .

En présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, le rapport R_1 est proche de 2, valeur qui pourrait être compatible avec la formation d'un hydroxyde double lamellaire dont la composition du feuillet serait $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}$. Les rapports R_2 et R_{2a} respectivement inférieur et égal à 1 sont cohérents avec une co-intercalation d'une espèce associant l'EDTA. L'intercalation de plusieurs espèces anioniques avait déjà été envisagée pour justifier l'élargissement des raies de diffraction X

(figure II-8). La quantité d'EDTA présente dans le solide formé (au total 3,62 g) représente 20% du nombre de moles initialement introduit sous forme $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Cette valeur a été confirmée par un dosage complémentaire de l'EDTA du filtrat, après isolation du solide, par les ions Fe^{3+} (c'est à dire sur la solution récupérée après filtration de la suspension à la fin du processus H figure II-5 dont le pH a été ajusté à 3). On dose ainsi 80 % du nombre de moles initialement introduit sous forme $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. La courbe obtenue a une allure différente de celle correspondant au dosage de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ seul à la même concentration. Par contre, elle est très proche de celle d'un mélange $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ et Mg^{2+} avec des concentrations voisines (annexe C). Ceci suggère que la neutralisation de H_2Y^{2-} s'accompagne de la formation de MgY^{2-} , complexe présent lors de la formation de l'hydroxyde double lamellaire, d'où son intercalation possible dans l'interfeuille.

La compensation des charges excédentaires apportées par la substitution du magnésium par l'aluminium pour assurer l'électroneutralité de la structure serait ainsi assurée par les ions Cl^- , les ions CO_3^{2-} et l'espèce associant l'EDTA avec un rapport (%) du nombre d'équivalents apportés par chacune de ces espèces sur le nombre d'ions Al^{3+} de ~34%, ~36% et ~30 %, respectivement.

A partir des résultats du tableau II-7, en respectant les mêmes règles que celles précisées ci-dessus, nous proposons la formule suivante pour l'hydrotalcite formée dans nos conditions en présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$:



La composition en magnésium et en aluminium des feuillets a été réajustée afin de prendre en compte la présence du magnésium dans les interfeuillets.

Dans la formule proposée, la neutralité électrique n'est pas exactement respectée ; elle pourrait l'être simplement en remplaçant HO^- par O^{2-} à la hauteur de 0,02 dans la composition. Les molécules d'eau occupent 1,17 sites de l'espace interfoliaire et le reste des sites est occupé par les anions carbonate, chlorure et l'espèce MgY^{2-} .

II.2.2.2. Cas de la pyroaurite

II.2.2.2.1. Courbes pHmétriques

Les dosages ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour l'hydrotalcite. La figure II-10 donne les évolutions du pH enregistrées au cours de la neutralisation d'une solution contenant MgCl_2 , FeCl_3 et NaHCO_3 ou un seul sel (MgCl_2 ou FeCl_3) et NaHCO_3 par la soude.

L'analyse de la courbe de neutralisation du mélange simple FeCl_3 et NaHCO_3 montre que les volumes de soude aux sauts de pH sont compatibles avec la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ (processus A) selon :



et la neutralisation des ions bicarbonate ajoutés (processus C) selon l'équation EqII-5 déjà écrite dans le paragraphe II.2.2.1.1. :



La courbe de neutralisation du mélange simple MgCl_2 - NaHCO_3 a déjà été analysée au paragraphe II.2.2.1.1.

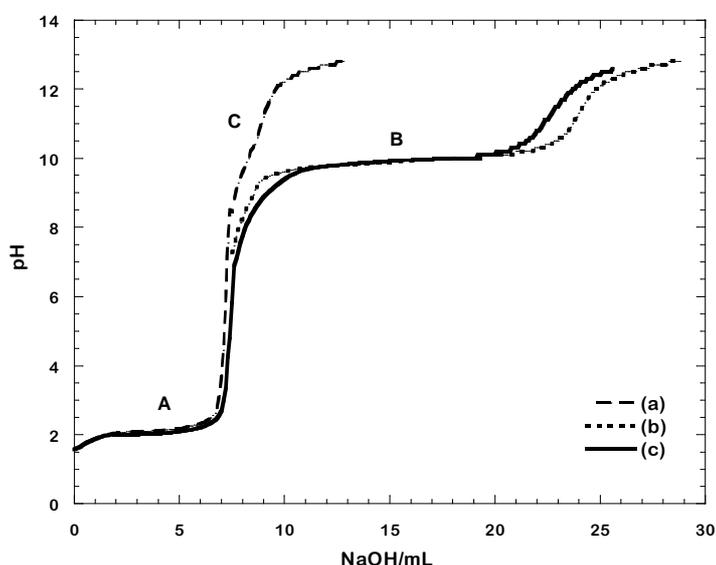


Figure II-10 : Evolutions du pH au cours de l'addition de NaOH à une solution : (a) FeCl_3 et NaHCO_3 , (b) MgCl_2 et NaHCO_3 , (c) FeCl_3 , MgCl_2 et NaHCO_3 .

Dans le cas du mélange MgCl_2 , FeCl_3 et NaHCO_3 , la comparaison des courbes de neutralisation et le nombre de moles de soude mis en jeu ($3 \cdot 10^{-2}$ moles pour 10^{-2} moles de Fe^{3+}) permettent d'attribuer le premier processus (processus A) à la réaction de formation du

précipité $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$. Le second plateau de pH (processus B) à pH ~ 10 pourrait correspondre à la formation simultanée de la pyroaurite selon :



et de la brucite (EqII-7) puisque ces deux composés sont susceptibles de se former dans cette zone de pH. Le saut de pH, pour un volume de soude versé de 15 mL, indique la fin de la neutralisation des espèces de la solution. Ce volume est intermédiaire entre les volumes calculés pour les réactions de formation de la pyroaurite (13,75 mL) et de la brucite (16,25 mL).

La figure II-11 présente les évolutions de pH obtenues au cours de la neutralisation de solutions contenant MgCl_2 , FeCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ou un seul sel (MgCl_2 ou FeCl_3) et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ par la soude.

La courbe de neutralisation du mélange simple FeCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ présente deux processus de neutralisation (D et E), mettant en jeu respectivement $2 \cdot 10^{-2}$ moles et 10^{-2} moles de NaOH pour 10^{-2} moles de Fe(III). La solution reste limpide au cours de ces neutralisations, ce qui exclut la formation de précipités. L'allure de la courbe (démarrage perpendiculaire à l'axe des ordonnées) au cours du processus D est typique du dosage d'un acide fort par une base forte. Les ions H^+ résultent de la complexation des ions Fe^{3+} par l'EDTA :



Avec une constante d'équilibre K égale à $10^{8,6}$, cette réaction apparaît très favorisée. Le pH de la solution calculé avant addition de la soude (pH = 0,7), en considérant la réaction de complexation comme quasi-totale est cohérent avec le pH expérimental (pH= 0,65).

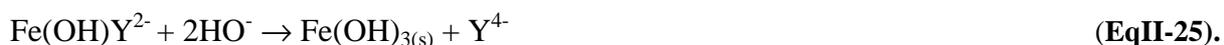
Le processus D doit donc correspondre à la neutralisation suivante :



Le processus E conduit ensuite à la formation du complexe $\text{Fe}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$:



Le dernier processus (processus F) met en jeu $2 \cdot 10^{-2}$ moles de NaOH pour 10^{-2} moles de Fe(III) et conduit à la formation d'un précipité de couleur rouille en solution selon la réaction suivante :



Les 2 processus H et I sur la courbe de dosage du mélange MgCl_2 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ correspondent respectivement à la formation de MgY^{2-} (EqII-15) et de $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ (EqII-7).

Dans le cas du mélange $MgCl_2$, $AlCl_3$ et Na_2H_2Y , la comparaison des courbes de neutralisation et le nombre de moles de soude mis en jeu permettent de démontrer que les deux premiers processus correspondent bien à la neutralisation des ions H^+ puis de l'espèce FeY^- comme dans le cas du mélange simple $AlCl_3 - Na_2H_2Y$. Le dernier processus (processus G) conduit à la formation d'un précipité de couleur jaune qui doit être un hydroxyde double lamellaire à base de fer et magnésium.

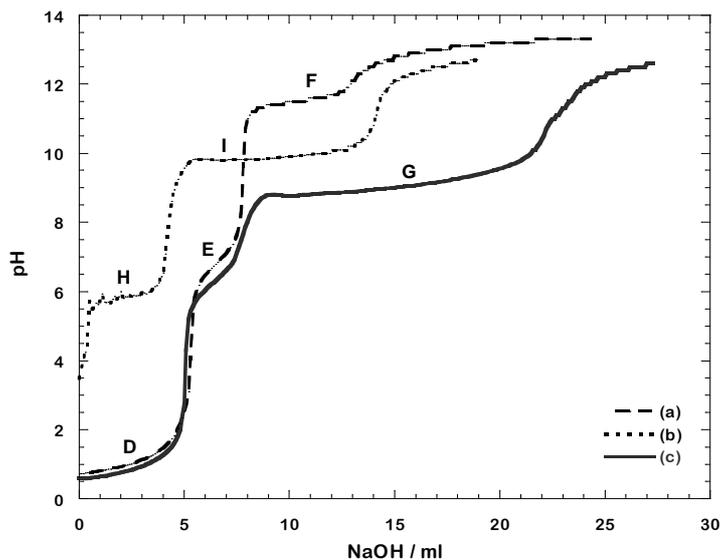


Figure II-11 : Evolutions du pH au cours de l'addition de NaOH à une solution de (a) $FeCl_3$ et Na_2H_2Y , (b) $MgCl_2$ et Na_2H_2Y et (c) $FeCl_3$, $MgCl_2$ et Na_2H_2Y .

Réactions	Notation	K	Ref.	pH _{demi éq} théorique
$Fe^{3+} + 3HO^- \rightarrow Fe(OH)_3(s)$	EqII-20	$10^{38,4}$	[26]	1,7
$HCO_3^- + HO^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$	EqII-5	$10^{3,7}$	[15]	10,3
$H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$	EqII-23	10^{14}	[15]	1,3
$FeY^- + HO^- \rightarrow Fe(OH)Y^{2-}$	EqII-24	$10^{6,5}$	[15]	7,5
$Fe(OH)Y^{2-} + 2 HO^- \rightarrow Fe(OH)_3(s) + Y^{4-}$	EqII-25	$10^{8,8}$	[15,26]	10,6
$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} + 2 HO^- \rightarrow MgY^{2-} + 2 H_2O$	EqII-15	$10^{20,1}$	[15]	4,3
$Mg^{2+} + 2HO^- \rightarrow Mg(OH)_2(s)$	EqII-7	$10^{11,6}$	[5]	8,8

Tableau II-8 : Constantes des réactions acide-base mises en jeu et valeurs de pH théoriques calculées à la demi-équivalence.

Processus	pH _{demi éq} expérimental
A	2
C	10,7
D	1
E	6,5
F	11,4
H	5,8
I	10

Tableau II-9 : Valeurs de pH aux demi-équivalences relevées sur les courbes expérimentales de dosages.

Le tableau II-8 regroupe les différentes réactions envisagées ci-dessus, les constantes d'équilibre disponibles dans la littérature et le pH théorique à la demi-équivalence de chaque réaction que nous avons pu calculer à partir des constantes. Il est à noter que pour le calcul, nous avons supposé que toutes les réactions étaient très favorisées dans le sens d'écriture. Les valeurs de pH déduites des courbes expérimentales sont regroupées dans le tableau II-9.

L'analyse de ces tableaux permet de montrer, pour le dosage en présence de NaHCO_3 , une relative bonne concordance entre les deux valeurs de pH à la demi neutralisation pour la réaction de formation de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ (EqII-20) et le processus A et entre les deux valeurs de pH à la demi neutralisation pour la neutralisation de HCO_3^- (EqII-5) et le processus C.

L'analyse de ces tableaux permet de tirer les remarques suivantes pour le dosage en présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$:

- il existe une bonne concordance entre les deux valeurs de pH à la demi-équivalence pour la réaction de neutralisation des protons (EqII-23) et le processus D,

- il existe par contre un écart d'une unité de pH entre les deux valeurs de pH à la demi neutralisation pour la réaction de formation de $\text{Fe}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$ (EqII-24) et le processus E et entre les deux valeurs de pH à la demi-équivalence pour la réaction de formation de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ (EqII-25) et le processus F. Cet écart pourrait être lié à la valeur de la constante de formation du complexe $\text{Fe}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$ donnée dans la littérature [15]

Pour les processus H et I, l'explication a été déjà présentée au paragraphe II.2.2.1.1.

II.2.2.2.2. Analyses des précipités par FTIR et DRX

Des précipités ont été synthétisés en neutralisant le mélange FeCl_3 , MgCl_2 et NaHCO_3 jusqu'à atteindre le saut de pH correspondant à la fin du processus B (volume total de soude versé de ~22 mL) ; ils ont ensuite subi un vieillissement dans la solution de synthèse avant leur filtration. Nous avons constaté que plus le temps de vieillissement dans la solution est important, plus la coloration de la suspension devient claire ; elle passe d'une couleur marron rouille à une couleur jaune. Les précipités obtenus en neutralisant le mélange FeCl_3 , MgCl_2 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ jusqu'à atteindre le saut de pH correspondant à la fin du processus G (volume total de soude versé de 22 mL) sont de couleur jaune dès leur formation.

Dans le but d'identifier la nature du ou des solides présents, des analyses par diffraction X et par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur les précipités ayant subi un vieillissement dans la solution avec NaHCO_3 . Les diagrammes de diffraction X de la figure II-12 montrent, dans tous les cas, la présence d'un seul composé cristallisé, la pyroaurite. La position des raies (003) et (012) conduit aux paramètres de maille suivants, $a = 0,554 \text{ nm}$, $c = 2,400 \text{ nm}$ et à une distance inter-feuillet $d = 0,792 \text{ nm}$. Cette distance est un peu plus élevée que celles de la littérature [27,28] suggérant la co-intercalation des ions chlorure avec les ions carbonate dans la structure, comme dans le cas de l'hydrotalcite. On constate également sur la figure II-12 une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction avec le temps de vieillissement. La formule de Scherrer lie la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction et la taille des cristallites [29] :

$$D(hkl) = \frac{K \times \lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad \text{(EqII-26),}$$

D est la dimension en \AA des cristallites suivant la direction hkl correspondante (ici 003),
 k est un facteur de forme (rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale pour un profil de pic «typique») ; il vaut 1 (0,89) si on utilise la largeur intégrale (la largeur à mi-hauteur),

λ est la longueur d'onde du tube utilisé (ici anticathode au cuivre, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$),

$FWHM$ est la largeur à mi-hauteur, exprimée en 2θ , donnée par le programme utilisé EVA,

θ est la position angulaire du pic considéré.

Le tableau II-10 reporte les différentes valeurs des paramètres caractéristiques de la raie 003 en fonction du temps de vieillissement des précipités dans la solution avec NaHCO_3 . Il

montre qu'après un temps de vieillissement de cinquante heures, la cristallinité du solide évolue peu.

L'analyse par diffraction X du solide obtenu en présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (figure II-13a) conduit à un diagramme présentant des raies de diffraction positionnées à des valeurs de 2θ quasi identiques à celles obtenues pour le précipité formé en présence de NaHCO_3 . Cette similitude suggère la formation de pyroaurite sans intercalation de l'EDTA - sous forme libre ou complexée - au sein de la structure.

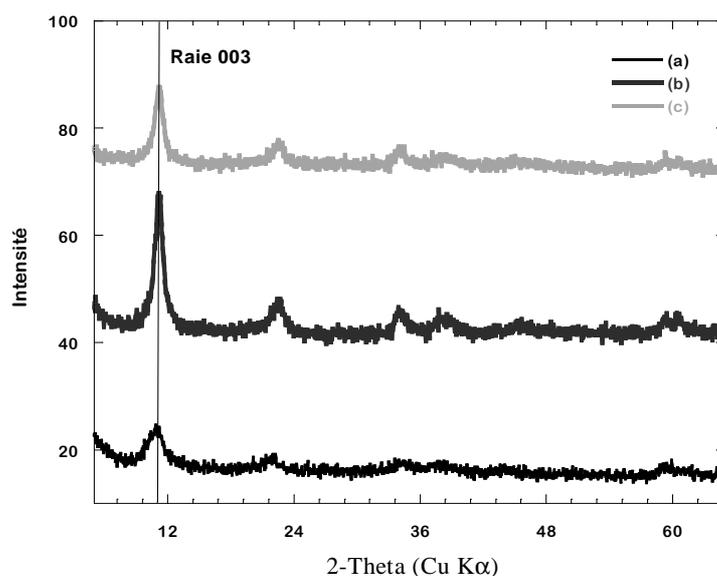


Figure II-12 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus à la fin du processus B au cours du dosage de mélanges MgCl_2 , FeCl_3 et NaHCO_3 par NaOH qui ont subi différents temps de vieillissement en solution : a) 0 heure b) 50 heures, c) 96 heures.

Temps de vieillissement (h)	Position en 2θ	Distance interfeuillelet (nm)	FWHM (2θ)	Taille des cristallites (nm)
0	10,897	0,811	1,490	0,379
50	11,158	0,792	0,924	0,611
96	11,164	0,792	0,910	0,621

Tableau II-10 : Paramètres caractéristiques des raies de diffraction (003) des précipités ayant subi différents temps de vieillissement en solution.

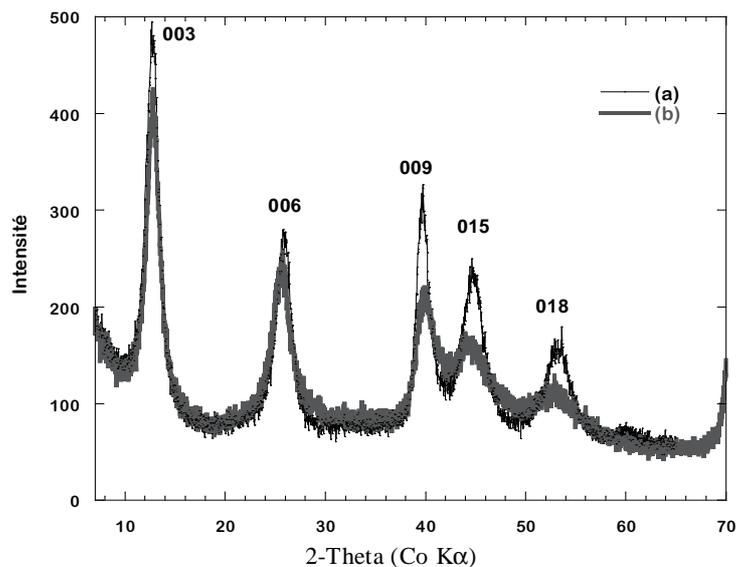


Figure II-13 : Diagrammes de diffraction des rayons X de précipités obtenus respectivement à la fin des processus G et B au cours de dosages par NaOH des mélanges (a) $MgCl_2$, $FeCl_3$ et Na_2H_2Y et (b) $MgCl_2$, $FeCl_3$ et $NaHCO_3$ sans temps de vieillissement.

Les précipités ont été ensuite analysés par spectroscopie infrarouge. Les spectres infrarouge des divers précipités formés en présence de $NaHCO_3$ avec différents temps de vieillissement dans la solution sont rassemblés sur la figure II-14. Les trois spectres présentent les bandes caractéristiques de la pyroaurite avec des nombres d'onde correspondant à ceux rapportés dans la littérature [30,31] (tableau II-11). Le spectre du précipité sans temps de vieillissement dans la solution, montre un épaulement supplémentaire à 3700 cm^{-1} caractéristique de la brucite $Mg(OH)_2$ [32] et un élargissement des bandes caractéristique des ions carbonate à 1480 et 1370 cm^{-1} , suggérant une adsorption de ces ions sur ce composé.

La brucite est vraisemblablement à l'état amorphe dans le précipité car nous ne l'avons pas détectée sur le diagramme de diffraction X. Si on admet la formation de la brucite, cela signifie que le fer est en excès dans la solution et qu'il est susceptible de précipiter, lors de l'addition de la soude, sous forme d'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_{3(s)}$ qui donne une couleur marron rouille au précipité tout juste formé. Le vieillissement dans la solution permet la transformation de la brucite et de l'hydroxyde ferrique en pyroaurite, ce qui explique la modification de coloration du précipité, observée dans nos expériences.

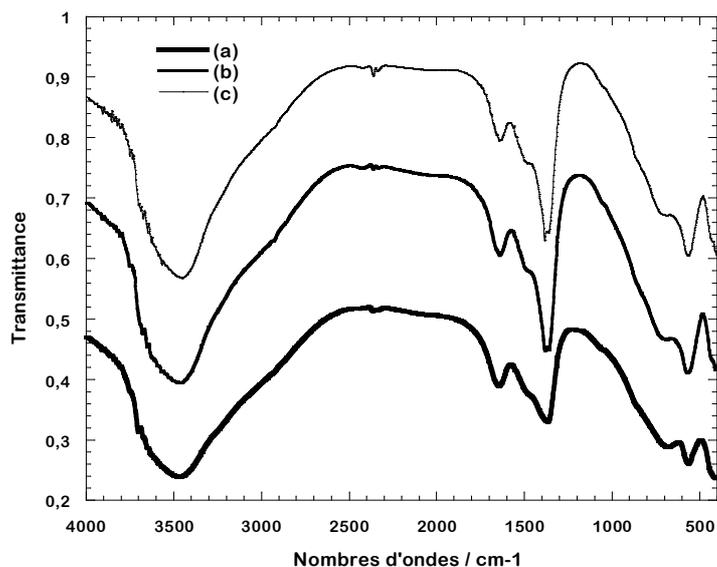


Figure II-14 : Spectres infrarouge des précipités formés au cours de la neutralisation de mélanges $MgCl_2$, $FeCl_3$ et $NaHCO_3$ par $NaOH$ avec arrêt du dosage à la fin du processus B (figure II-10), suivi d'un vieillissement dans la solution de (a) 0 h, (b) 50 h et (c) 96 h

Fréquences infrarouge / cm^{-1}	Attributions
3500	Mode de vibration ν_{OH} des feuillets
2940	Mode de vibration de la liaison hydrogène entre l'eau et les carbonate inter-feuillets.
1640	Mode de déformation OH $\delta(H_2O)$
1480	} Mode de vibration $\nu_3(CO_3)$
1370	
680	Mode de vibration $\nu_4(CO_3)$

Tableau II-11 : Fréquences des bandes infrarouge des spectres de la figure II-14 et attributions de celles-ci selon les données de la littérature [30-32].

Le spectre infrarouge du précipité obtenu au cours de la neutralisation du mélange $MgCl_2$, $FeCl_3$ et Na_2H_2Y (figure II-15a) comporte en plus des bandes caractéristiques de la pyroaurite (tableau II-12), des bandes supplémentaires vers 1620 et 1410 cm^{-1} attribuables, selon la littérature [12], à l'EDTA. Nous avons écarté l'hypothèse d'une intercalation importante de cette espèce dans les interfeuillets de l'hydroxyde double lamellaire, au cours de l'analyse du diagramme de diffraction X du précipité (paramètres de maille non modifiés par la présence

de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). L'hypothèse la plus probable pour justifier la présence de l'EDTA reste donc une simple fixation de ce composé sur la pyroaurite, même si une intercalation très faible dans les interfeuillettes ne peut pas être exclue.

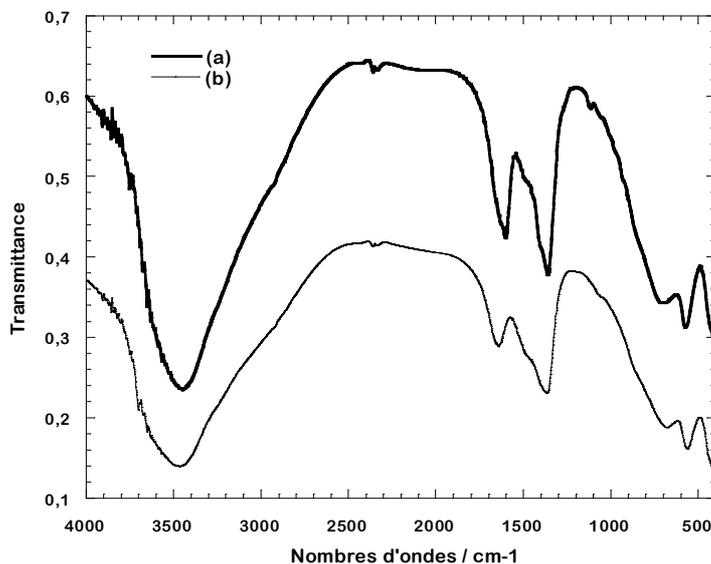


Figure II-15 : Spectres infrarouge des précipités obtenus au cours du dosage par la soude des mélanges (a) MgCl_2 , FeCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ et (b) MgCl_2 , FeCl_3 et NaHCO_3 par NaOH , sans temps de vieillissement.

Fréquences infrarouge / cm^{-1}	Attributions
3840-2720 cm^{-1}	Mode de vibration ν_{OH} des feuillettes et de l'eau intercalée.
2930-2850	Mode de vibration $\nu_{\text{C-H}}$ des groupes alkyl
1620	Mode de vibration symétrique ν_{COO^-} de l'EDTA
1410 cm^{-1}	Mode de vibration asymétrique ν_{COO^-} de l'EDTA
1120 cm^{-1}	Mode de vibration $\nu_{\text{C-N}}$ de l'EDTA

Tableau II-12 : Fréquences des bandes présentes sur le spectre de la figure II-15 et attributions des bandes selon les données de la littérature [30,12].

II.2.2.2.3. Détermination de la composition des précipités

Les analyses par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X indiquent la formation prépondérante de la pyroaurite avec NaHCO_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Afin de conforter ce résultat, la même série de dosages que celle effectuée dans le cas de l'hydrotalcite a été faite,

à savoir le dosage des cations métalliques par ICP-OES, le dosage des ions carbonate par pHmétrie, le dosage des ions chlorure par argentimétrie et le dosage de l'EDTA par les ions Fe^{3+} . Ces différents dosages ont été effectués sur une masse de 0,05 g de solide préalablement solubilisé en milieu acide. Les tableaux II-13 et II-14 regroupent les différents résultats obtenus.

Les quantités théoriques figurant dans les tableaux ont été calculées en se basant sur :

- la formation de $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}]^{2+}[CO_3\sim 4H_2O]^{2-}$ (EqII-21) et $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}]^{2+}[2Cl\sim 4H_2O]^{2-}$ (EqII-27) pour le tableau II-13,
- la formation de $[Mg_4Fe_2(OH)_{12}]^{2+}[2Cl\sim 4H_2O]^{2-} + 2MgY^{2-}$ (EqII-28), $Mg_4Fe_2(OH)_{12}]^{2+}[CO_3\sim 3H_2O]^{2-} + 2MgY^{2-}$ (EqII-29) et $[Mg_4Fe_2(OH)_{12}]^{2+}[MgY\sim 3H_2O]^{2-} + MgY^{2-}$ (EqII-30) pour le tableau II-14.

Toutes les réactions de formation de ces composés ont été supposées quasi-totales et sont rappelées dans les légendes des deux tableaux.

Milieu $NaHCO_3$	Quantités expérimentales 10^{-6} mol	Quantités théoriques 10^{-6} mol	
		(EqII-21)	(EqII-27)
Fe^{3+}	143,1±5,4	151,2	148,7
Mg^{2+}	469,4±10,8	453,5	446,1
$R_1 = \frac{n(Mg^{2+})}{n(Fe^{3+})}$	3,3	3,0	3,0
CO_3^{2-}	60±0,5	75,6	0
Cl^-	32,5±2,5	0	148,7
$R_2 = \frac{2 n(CO_3^{2-}) + n(Cl^-)}{n(Fe^{3+})}$	1,1	1,0	1,0

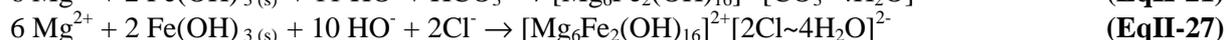
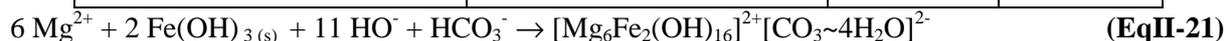


Tableau II-13 : Quantités d'ions Fe^{3+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} et Cl^- déduites des dosages de précipités formés ou quantités calculées en supposant la formation des composés figurant dans les (EqII-21) et (EqII-27).

Milieu Na ₂ H ₂ Y	Quantités expérimentales 10 ⁻⁶ mol	Quantités théoriques 10 ⁻⁶ mol		
		(EqII-28)	(EqII-29)	(EqII-30)
Fe ³⁺	190,5±6,2	185,9	196,4	131,3
Mg ²⁺	389,9±10,3	371,8	392,8	262,6
$R_1 = \frac{n(\text{Mg}^{2+})}{n(\text{Fe}^{3+})}$	~2,0	2,0	2,0	2,5
CO ₃ ²⁻	45±0,5	0	98,2	0
Cl ⁻	60±2,5	185,9	0	0
EDTA	7,1±0,5	0	0	65,7
$R_2 = \frac{2 n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{Cl}^-)}{n(\text{Fe}^{3+})}$	0,8	1,0	1,0	0
$R_{2a} = \frac{2 n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{Cl}^-) + 2 n(\text{EDTA})}{n(\text{Fe}^{3+})}$	0,9	1,0	1,0	1,0

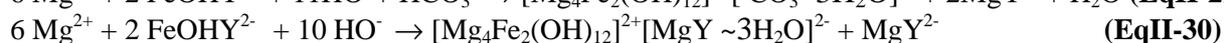
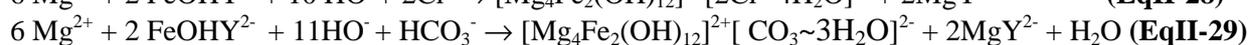


Tableau II-14 : quantités d'ions Fe³⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, Cl⁻ et EDTA déduites des dosages de précipités formés ou quantités calculées en supposant la formation des composés figurant dans les (EqII-28), (EqII-29) et (EqII-30).

En présence de NaHCO₃, le nombre d'ions Fe³⁺ et Mg²⁺ dosés conduit à un rapport R₁ de 3,3 cohérent avec une composition des feuillettes [Mg₆Fe₂(OH)₁₆]²⁺. La quantité d'ions carbonate dosés est plus faible que la quantité théorique calculée en supposant la formation de la pyroaurite avec la seule intercalation des ions carbonate [Mg₆Fe₂(OH)₁₆]²⁺[CO₃~4H₂O]²⁻. Le dosage par argentimétrie montre la présence d'ions chlorure et confirme ainsi la co-intercalation de ces ions avec les ions carbonate dans les interfeuillettes de la pyroaurite. Le rapport R₂ est proche de 1. Cette co-intercalation d'ions carbonate et chlorure dans la structure du solide a déjà été envisagée pour justifier la distance entre les feuillettes (d = 0,792 nm), trouvée à partir de l'analyse de diffraction X (paragraphe II.2.2.2.2).

A partir des données du tableau II-13 et en respectant les points suivants,

$$- n(\text{OH})_{\text{feuillette}} = 2 (n(\text{Mg}^{2+}) + n(\text{Fe}^{3+})),$$

$$- m(\text{H}_2\text{O})_{\text{interfeuillette}} = m_{\text{solide}} - m(\text{Mg}) - m(\text{Fe}) - m(\text{OH})_{\text{feuillette}} - m(\text{CO}_3) - m(\text{Cl}),$$

- un total de 8 cations et donc de 16 OH dans le feuillette,

la formule suivante peut être proposée :



La neutralité électrique n'est pas exactement respectée dans la formule proposée; elle pourrait l'être en remplaçant 0,11 HO⁻ par 0,11 O²⁻ dans la composition du feuillet. La formule donne une quantité d'eau légèrement inférieure à la valeur 4 proposée dans la littérature [29] pour la pyroaurite.

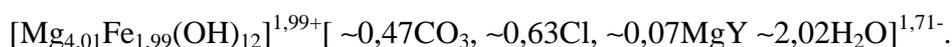
En présence de Na₂H₂Y, le rapport R₁ est proche de 2 ce qui suggère :

- la formation d'un hydroxyde double lamellaire dont la composition du feuillet serait proche de [Mg₄Fe₂(OH)₁₂]²⁺

- une intercalation de MgY²⁻ peu probable dans les feuillets.

La compensation des charges électriques liées à la substitution du magnésium par le fer est assurée par les ions carbonate (~47% en équivalents de charges, si on considère le rapport entre le nombre d'ions CO₃²⁻ et d'ions Fe³⁺) et les ions chlorure (~32% en équivalents de charges si on considère le rapport entre le nombre d'ions Cl⁻ et d'ions Fe³⁺). La présence de ces deux anions dans l'interfeuillet a été envisagée au cours des analyses de diffraction X du solide (paragraphe II.2.2.2.2). La valeur légèrement inférieure à 1 du rapport R_{2a} pourrait être justifiée par une compensation partielle des charges électriques excédentaires par l'espèce MgY²⁻ même si cette espèce est peu présente dans le solide formé : la quantité d'EDTA présente dans le solide formé (au total 3,14g) ne représente que ~5% du nombre de moles initialement introduit sous forme de Na₂H₂Y. Un dosage analogue à celui du paragraphe II.2.2.1.3 a permis de valider que 95% du nombre de moles d'EDTA initialement introduit se retrouve effectivement dans le filtrat après séparation de la suspension à la fin du processus G (figure II-11). MgY²⁻ est donc présent en trop faible quantité dans le solide pour modifier de manière significative la structure de l'hydroxyde double lamellaire ; ceci est en accord avec les diffractogrammes très similaires obtenus pour les solides formés en milieu NaHCO₃ et en milieu Na₂H₂Y (figure II-13).

Les résultats de dosage nous conduisent à proposer la composition suivante pour le solide formé en présence de Na₂H₂Y :



Cette formule est établie pour un total de 6 cations et donc 12 OH dans le feuillet.

La neutralité électrique n'est pas exactement respectée ; elle pourrait l'être en remplaçant 0,28 HO⁻ par 0,28 O²⁻ dans la composition du feuillet.

II.2.2.3. Cas d'autres Hydroxydes Doubles Lamellaires

Des essais de synthèse d'autres hydroxydes doubles lamellaires ont également été réalisés. Le tableau II-15 reporte la composition des mélanges initiaux, les conditions de dosage par la soude avec le temps de vieillissement éventuel dans la solution du solide et la nature des solides formés qui ont été identifiés par des analyses de diffraction X et de spectroscopie infrarouge. Les protocoles précis des dosages, les courbes de suivi de pH, les diagrammes de diffraction et les spectres infrarouge sont donnés dans l'annexe A.

	Mélange initial	Conditions de dosage	Solides formés
(1)	MgCl ₂ + CrCl ₃ + NaHCO ₃	T=25°C	Mg(OH) ₂ + Cr(OH) ₃ [33,34]
(2)	MgCl ₂ + CrCl ₃ + NaHCO ₃	T=50°C	Mg(OH) ₂ + Cr(OH) ₃
(3)	MgCl ₂ + CrCl ₃ + Na ₂ H ₂ Y	T=25°C	Mg(OH) ₂ + Cr(OH) ₃
(4)	CaCl ₂ + AlCl ₃ + NaHCO ₃	T=25°C	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂ + Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ Cl ₂ .4H ₂ O [35,36]
(5)	CaCl ₂ + AlCl ₃	T=25°C, solution désaérée	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂ + Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ Cl ₂ .4H ₂ O
(6)	CaCl ₂ + AlCl ₃ + Na ₂ H ₂ Y	T=25°C, solution désaérée	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
(7)	FeCl ₂ + FeCl ₃ + NaHCO ₃ *	T=25°C, pH ≈ 8	Rouille verte carbonatée (HDL), d=7,65 Å [37,38]
(8)	FeCl ₂ + FeCl ₃ + NaHCO ₃ *	T=25°C, pH ≥ 10	Magnétite Fe ₃ O ₄ [39]
(9)	FeCl ₂ + FeCl ₃ + Na ₂ H ₂ Y *	T=25°C	Rouille verte carbonatée (HDL)
(10)	FeCl ₂ + AlCl ₃ + NaHCO ₃ *	T=25°C, pH ≈ 10	HDL [40]
(11)	FeCl ₂ + AlCl ₃ + Na ₂ H ₂ Y *	T=25°C, pH ≈ 9	HDL
(12)	ZnCl ₂ + AlCl ₃ + NaHCO ₃	T=25°C, pH ≈ 9	HDL avec intercalation de carbonate d=7,79Å.[41]
(13)	ZnCl ₂ + AlCl ₃ + Na ₂ H ₂ Y	T=25°C, pH ≈ 6	HDL avec intercalation de l'EDTA d=14,58 Å.[22]

- t_{vieillessement} : temps de vieillissement de la suspension dans la solution après synthèse. Aucune indication n'est mise dans le tableau s'il n'y a pas d'étape de vieillissement

- Les valeurs de pH indiquées dans le tableau sont relevées en fin de neutralisation des cations métalliques (saut de pH avant excès de soude).

- * Avec des mélanges contenant du Fe(II), le dosage par la soude, le rinçage, la filtration et le séchage du solide ont été réalisés sous un flux continu d'argon.

Tableau II-15 : Dosages réalisés et composés solides formés.

L'examen de ce tableau permet de dégager les points suivants:

➤ Mg^{II}/Cr^{III}

Les analyses du solide formé en fin de dosage montrent la formation de deux hydroxydes, Cr(OH)₃ et Mg(OH)₂. Un temps de vieillissement dans la solution (50 heures), une température plus élevée au cours du dosage, l'ajout de Na₂H₂Y n'ont aucun effet sur la nature des produits formés. Ces résultats sont en accord avec des données de la littérature [33,34].

➤ Ca^{II}/Al^{III}

La synthèse d'un hydroxyde double lamellaire avec intercalation d'ions carbonate dans la structure est impossible dans les conditions choisies. A pH~8,2 (annexe A) intervient en effet la précipitation de la calcite CaCO₃, composé très stable selon:



Cette formation conduit à une consommation quasi-totale des ions HCO₃⁻ (les ions Ca²⁺ sont en excès par rapport à ces ions dans la solution).

A pH plus élevé, environ 11,2, a lieu la précipitation de l'hydrocalumite, un hydroxyde double lamellaire dont la formule chimique globale est Ca₄Al₂(OH)₁₂Cl₂.4H₂O. La formation de portlandite Ca(OH)₂ intervient également au cours de l'addition de la soude (présence d'une bande FTIR à 3640 cm⁻¹ correspondant au mode de vibration νOH de ce composé) [36].

L'ajout de Na₂H₂Y dans la solution ne modifie pas la nature des composés formés dans la mesure où la réaction de complexation des ions aluminium par l'EDTA est favorisée ; dans ces conditions, les ions calcium restent toujours disponibles pour former l'hydrocalumite et la portlandite.

➤ Fe^{II}/Al^{III}

Le dosage est réalisé sous argon afin d'éviter l'oxydation des ions Fe²⁺ par l'air. Le spectre infrarouge du solide de coloration vert-bleu obtenu (figure II-16) est similaire à celui de l'hydrotalcite (figure II-7) ; il présente, en particulier, une bande large vers 3453 cm⁻¹ correspondant au mode de vibration νOH des feuillettes et de l'eau, une bande à 1640 cm⁻¹ attribuée au mode de déformation OH δ(H₂O), une bande à 1360 cm⁻¹ des ions carbonate intercalés et enfin, une bande à 560 cm⁻¹ attribuée au mode de vibration de la liaison Fe-O [34].

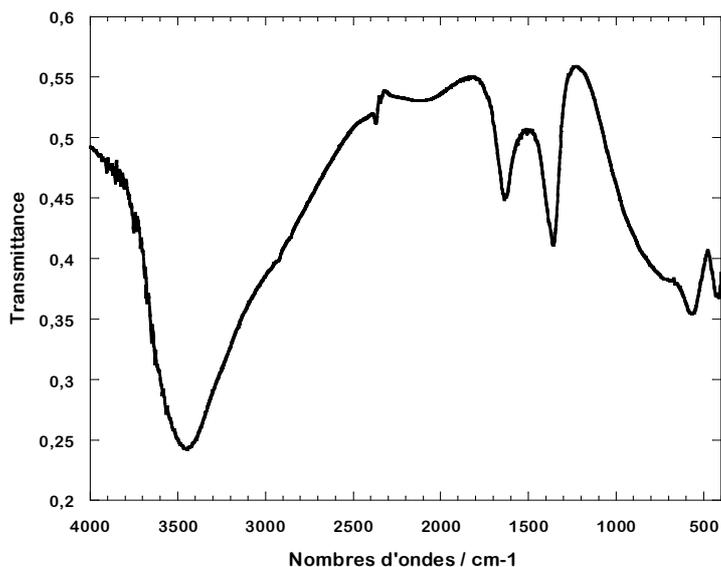


Figure II-16 : Spectre infrarouge du précipité obtenu au cours de la neutralisation du mélange FeCl_2 , AlCl_3 et NaHCO_3 par NaOH , à $\text{pH} = 8,7$ avec arrêt de l'ajout avant le dernier saut de pH .

En présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, le spectre infrarouge (figure II-17) du solide formé présente, en plus des bandes caractéristiques mentionnées ci-dessus, deux bandes situées à 1600 et 1400 cm^{-1} liées aux modes de vibration des groupements carboxyle de l'EDTA.

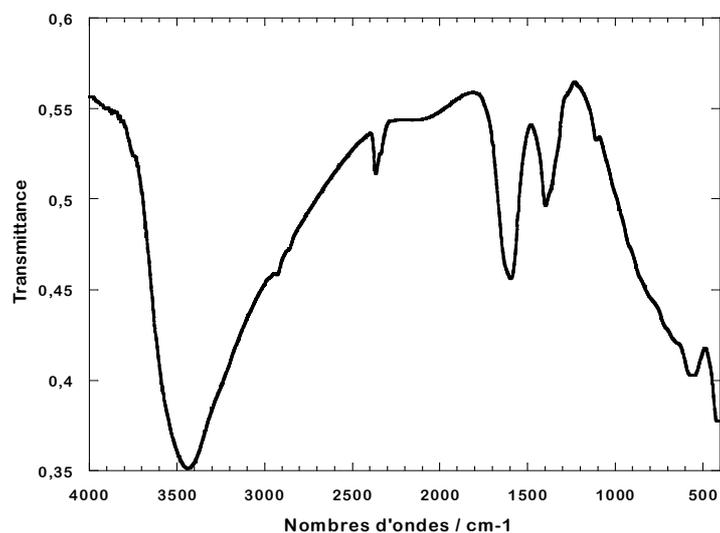


Figure II-17 : Spectre infrarouge du précipité obtenu à la fin de la neutralisation des cations métallique dans le mélange FeCl_2 , AlCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ par NaOH à $\text{pH} = 8$, au saut de pH .

➤ Fe^{II}/Fe^{III}

Les hydroxydes doubles lamellaires à base de Fe(II)/Fe(III) communément appelés rouilles vertes sont synthétisés selon différentes voies : oxydation par l'air d'une solution de Fe^{II} [42,43], oxydation électrochimique de fer métal [44,45] ou d'une solution de Fe^{II} [46], bioréduction d'une suspension d'oxyhydroxydes ferriques [47] ou coprécipitation d'une solution Fe(II)/Fe(III) [48,49]. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée ici, avec succès.

La neutralisation d'un mélange FeCl₂, FeCl₃ et NaHCO₃ par NaOH (annexe A) conduit à la formation intermédiaire d'un précipité vert foncé de rouille verte carbonatée. Le spectre infrarouge du précipité (figure II-18) présente en effet les bandes caractéristiques de cet hydroxyde double lamellaire : la bande à 3445 cm⁻¹ caractéristique du mode de vibration νOH, les bandes à 2931 et 1630 cm⁻¹ relatives aux modes de déformation OH δ(H₂O), une bande à 1348 cm⁻¹ attribuée au carbonate et une bande à 472 cm⁻¹ attribuée au mode de déformation Fe-OH [46,50]. L'analyse du spectre de diffraction X (figure II-19) conduit à une distance inter-feuillet d = 0,765 nm, valeur en accord avec celle donnée dans la littérature pour la rouille verte carbonatée.

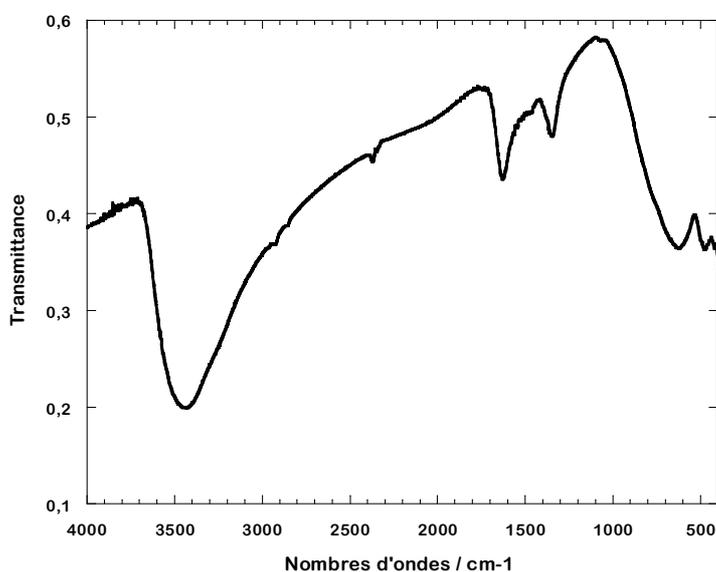


Figure II-18 : Spectre infrarouge du précipité obtenu au cours du dosage sous argon du mélange FeCl₂, FeCl₃ et NaHCO₃ par NaOH avec arrêt de l'addition à pH 8,8.

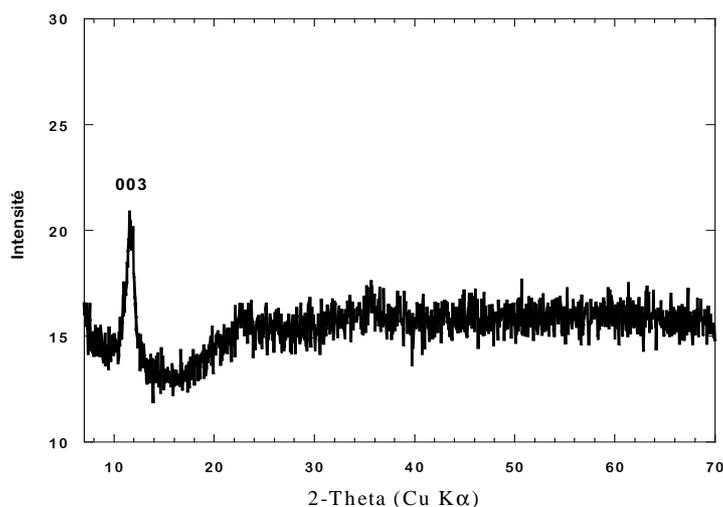


Figure II-19 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide obtenu sous argon au cours du dosage du mélange FeCl₃, FeCl₂ et NaHCO₃ par NaOH avec arrêt de l'addition à pH 8,8.

Si l'addition de soude est poursuivie au-delà du saut de pH, correspondant à la neutralisation de cations métalliques avec les ions carbonate, la rouille verte carbonatée est transformée en magnétite et en hydroxyde ferreux selon:



Le spectre infrarouge du solide (Figure II-20) montre en effet :

- une bande à 570 cm⁻¹ attribuée selon les références [34,39,51] à la magnétite,
- la forte atténuation de la bande à 1370 cm⁻¹ caractéristique des ions carbonate intercalés indiquant la détérioration de la structure de la rouille verte.

La présence de la bande d'eau à 1630cm⁻¹ est liée à un séchage partiel du solide.

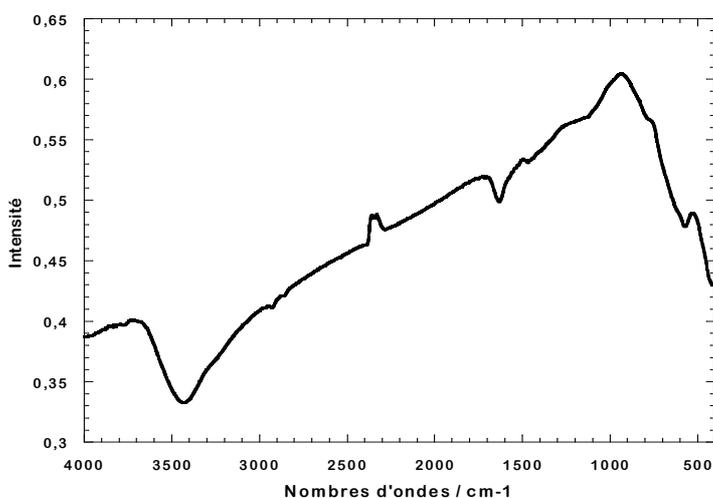


Figure II-20 : Spectre infrarouge du précipité obtenu à pH 13 au cours du dosage sous argon du mélange FeCl₂, FeCl₃ et NaHCO₃ par NaOH.

Le précipité formé au cours du dosage du mélange de FeCl₂, FeCl₃ et Na₂H₂Y par la soude est également la rouille verte carbonatée avec adsorption de l'EDTA à la surface.

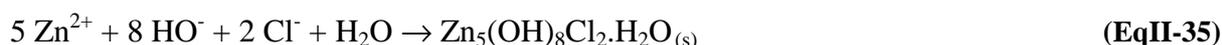
➤ Zn^{II}-Al^{III}

La figure II-21 reporte les évolutions de pH enregistrées au cours de la neutralisation de mélanges contenant ZnCl₂, AlCl₃ et NaHCO₃ ou un seul sel (ZnCl₂ ou AlCl₃) et NaHCO₃ par la soude. Le cas du mélange simple AlCl₃ et NaHCO₃, a déjà été analysé dans le paragraphe II.2.2.1.1. Dans le cas du mélange simple ZnCl₂ et NaHCO₃, le volume de soude mis en jeu au cours du processus C (~11 mL) n'est pas compatible avec l'une des deux hypothèses suivantes : la neutralisation des ions bicarbonate (EqII-5) associée à la formation de l'hydroxyde de zinc Zn(OH)_{2(s)} (EqII-33) ou la neutralisation des ions bicarbonate associée à la formation de l'oxyde de zinc ZnO_(s) (EqII-34) :



car elles mettent en jeu toutes les deux un volume total de soude de 16,25 mL.

Par contre, les ions bicarbonate ajoutés en cours de dosage et les ions chlorure provenant de la solubilisation des sels métalliques peuvent entrer dans la composition des composés formés pour conduire à la formation de la simonkolleite (Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O), de structure lamellaire [39,50], ou de la smithsonite (ZnCO₃) selon les équations II-35 et II-36 :

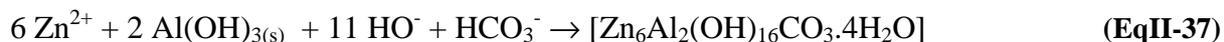


Les volumes de soude nécessaires pour la formation de ces deux composés, respectivement 12 mL et 13,75 mL, sont légèrement supérieurs à celui engagé dans le processus C.

Les caractérisations physicochimiques du solide formé à l'issue du processus C montrent la présence majoritaire de la simonkolleite.

Dans le cas du mélange ZnCl₂, AlCl₃ et NaHCO₃, la comparaison des courbes de neutralisation et le nombre de moles de soude mis en jeu (3 10⁻² mole pour 10⁻² mole de Al³⁺) permettent d'attribuer le processus A à la réaction de formation du précipité Al(OH)_{3(s)}. Le processus B, accompagné d'un précipité, met en jeu un volume de soude de 12 mL et se situe dans une zone de pH proche du processus C où nous avons montré que la simonkolleite est le produit majoritaire. Ainsi, il peut y avoir :

- soit la formation d'un hydroxyde double lamellaire avec un rapport Zn/Al égal à 6/2 selon la réaction suivante :



qui nécessiterait un volume de soude de 13,75 mL,

- soit la formation de simonkolleite qui nécessiterait un volume de soude de 12 mL,
- soit un mélange des deux.

Pour un pH supérieur à 8, la courbe présente une dérive par rapport à celle obtenue pour un dosage du mélange ZnCl₂ et NaHCO₃ (figure II-21b). Cette dérive met en jeu un volume supplémentaire de soude de 1,8 mL. Ce phénomène pourrait être lié au processus D qui traduit les réactions de dissolution de l'aluminium avec formation des ions aluminate et la neutralisation des ions bicarbonate (processus D). Ces derniers peuvent être présents soit en solution, soit incorporés dans le solide. Un dosage par la soude du filtrat (solution récupérée après filtration de la suspension et récupération du solide) préalablement acidifié ne montre aucun pseudo-plateau ni précipité, ce qui prouve l'absence de l'aluminium en solution. Il est par conséquent incorporé dans la phase solide, soit sous la forme de ZnAl₂O₄ ou adsorbé à la surface du HDL.

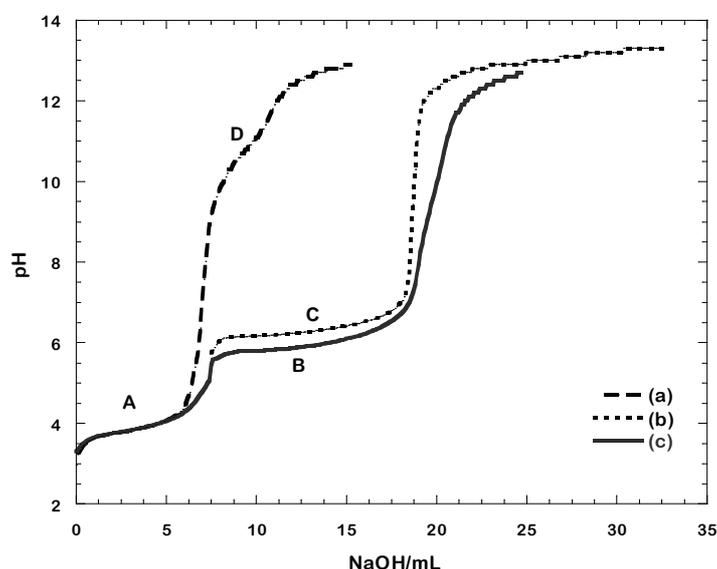


Figure II-21 : Evolution du pH au cours de l'addition de NaOH à une solution : (a) AlCl₃ et NaHCO₃, (b) ZnCl₂ et NaHCO₃, (c) AlCl₃, ZnCl₂ et NaHCO₃.

La figure II-22 reporte les évolutions de pH enregistrées au cours de la neutralisation de mélanges contenant ZnCl₂, AlCl₃ et Na₂H₂Y ou un seul sel (ZnCl₂ ou AlCl₃) et Na₂H₂Y par la soude.

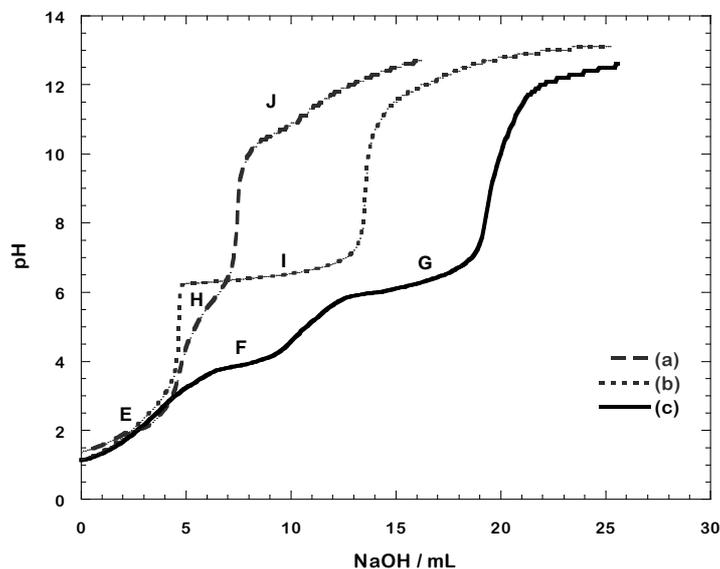


Figure II-22 : Evolution du pH au cours de l'addition de NaOH à une solution : (a) AlCl₃ et Na₂H₂Y, (b) ZnCl₂ et Na₂H₂Y, (c) AlCl₃, ZnCl₂ et Na₂H₂Y.

La courbe de neutralisation du mélange AlCl₃, ZnCl₂ et Na₂H₂Y présente trois sauts de pH suggérant l'intervention de trois réactions de neutralisation successives. Le volume de soude mis en jeu (5 mL), la limpidité de la solution et la comparaison avec les courbes obtenues avec les solutions simples montrent que le processus E peut correspondre à l'une des réactions suivantes :



L'addition de soude au delà de 5 mL conduit à l'apparition d'un précipité au cours du processus F (pH ~ 4) que nous avons identifié comme étant Al(OH)_{3(s)}, (Eq.II-4). En effet, les courbes de dosage des mélanges AlCl₃ et Na₂H₂Y ou ZnCl₂ et Na₂H₂Y ne présentent pas de processus de neutralisation dans cette zone de pH. Par contre, on retrouve un processus dans cette zone de pH sur la courbe de dosage de AlCl₃ et NaHCO₃ (figure II-21a). Ceci suggère que le processus E correspond pour une large part à la réaction de formation du complexe ZnY²⁻ (EqII-39).

Le processus G peut correspondre à la formation d'un composé mixte à base d'aluminium et zinc mais aussi à la précipitation des ions Zn^{2+} sous forme de simonkolleite. La seconde réaction ne peut pas être exclue car les pH sont très proches. Enfin, on rappelle que le processus J correspond à la formation de AlO_2^- selon l'équation II-6 décrite au paragraphe II.2.2.1.1.

Le tableau II-16 regroupe les différentes réactions envisagées ci-dessus, les constantes d'équilibres disponibles dans la littérature et le pH théorique à la demi-équivalence de chaque réaction. Dans le tableau II-17, nous avons reporté les valeurs expérimentales de pH aux demi-équivalences.

L'analyse de ces deux tableaux permet de tirer les remarques suivantes pour le dosage en présence de $NaHCO_3$:

- il existe une bonne concordance entre les deux valeurs de pH à la demi-équivalence pour la réaction de formation de $Al(OH)_3$ (EqII-4 et processus A)

- la différence entre les deux valeurs de pH à la demi-équivalence pour la réaction de formation de AlO_2^- (EqII-6) et le processus D confirme l'existence simultanée des deux réactions proposées au cours de l'analyse de la courbe de dosage : la formation de AlO_2^- et la neutralisation des ions bicarbonate,

- la valeur prélevée expérimentalement sur le processus C (figure II-22) est en bonne concordance avec les valeurs de pH à la demi-équivalence calculées pour les réactions de formation de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_{2(s)}$, de la zincite $ZnO_{(s)}$ et de la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O_{(s)}$, ce qui laisse envisager la possibilité de formation simultanée des trois précipités. Au contraire, la formation de la smithsonite ($ZnCO_3$) se fait à un pH beaucoup plus faible (pH =3,2) et aucun processus n'a été remarqué dans cette zone.

L'analyse des tableaux II-16 et II-17 permet de tirer les remarques suivantes pour le dosage en présence de Na_2H_2Y :

- la formation du complexe ZnY^{2-} est un peu plus favorisée que celle du complexe AlY^- ,

- la valeur déterminée au processus F est en bon accord avec la réaction de précipitation d'aluminium selon EqII-4,

- le pH à la demi-équivalence du processus I est proche de ceux calculés en considérant les réactions EqII-33, EqII-34 et EqII-35,

- enfin, on rappelle que les processus H et J ont déjà été reliés aux EqII-13 et EqII-14 dans le paragraphe II.2.2.1.1.

Réactions	Notation	K	Ref.	pH _{demi éq} théorique
$Al^{3+} + 3HO^{-} \rightarrow Al(OH)_{3(s)}$	EqII-4	$10^{32,7}$	[5]	3,6
$HCO_3^{-} + HO^{-} \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$	EqII-5	$10^{3,7}$	[15]	10,3
$Al(OH)_{3(s)} + HO^{-} \rightarrow AlO_2^{-} + 2 H_2O$	EqII-6	$10^{0,3}$	[14,16]	12,3
$Zn^{2+} + 2HO^{-} \rightarrow Zn(OH)_{2(s)}$	EqII-33	$10^{15,5}$	[53]	6,2
$Zn^{2+} + 2HO^{-} \rightarrow Zn(O)_{(s)} + H_2O$	EqII-34	10^{17}	[53]	6
$5Zn^{2+} + 2Cl^{-} + 8HO^{-} + H_2O \rightarrow [Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O_{(s)}]$	EqII-35	10^{71}	[54,55]	5,8
$Zn^{2+} + HCO_3^{-} + HO^{-} \rightarrow Zn(CO_3)_{(s)} + H_2O$	EqII-36	$10^{13,1}$	[56]	3,2
$Al^{3+} + H_2Y^{2-} + 2 HO^{-} \rightarrow AlY^{-} + 2 H_2O$	EqII-38	$10^{27,6}$	[15]	0,9
$Zn^{2+} + H_2Y^{2-} + 2 HO^{-} \rightarrow ZnY^{2-} + 2 H_2O$	EqII-39	10^{28}	[15]	0,3

Tableau II-16 : Constantes des réactions acide-base mises en jeu et valeurs théoriques de pH calculées à la demi-équivalence.

Processus	pH _{demi éq} expérimental
A	3,9
C	6,3
D	10
E	2
F	3,9
H	5,7
I	6,5
J	10,7

Tableau II-17 : Valeurs de pH aux demi-équivalences relevées sur les courbes expérimentales de dosage.

Les précipités formés lors des dosages par NaOH des solutions AlCl_3 , ZnCl_2 , NaHCO_3 et AlCl_3 , ZnCl_2 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ont été analysés par diffraction X et par spectroscopie infrarouge.

En milieu NaHCO_3 , le diagramme de diffraction des rayons X (figure II-23) du solide formé à la fin du processus B (Figure II-21) présente les raies 00l caractéristiques d'un composé de type hydroxyde double lamellaire avec intercalation d'ions carbonate. En plus de ces raies, il existe des raies d'intensité plus faible dont la position n'est pas compatible avec celle des raies principales de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($21,99^\circ$), ZnO ($42,35^\circ$) ou ZnCO_3 ($32,53^\circ$). Dans le tableau II-18, nous avons reporté les positions des raies de la figure II-23, celles du composé $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (fiche JCPDS 38-486), celles de la simonkolleite $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fiche JCPDS 7-155) et de la gahnite ZnAl_2O_4 (fiche JCPDS 005-0669).

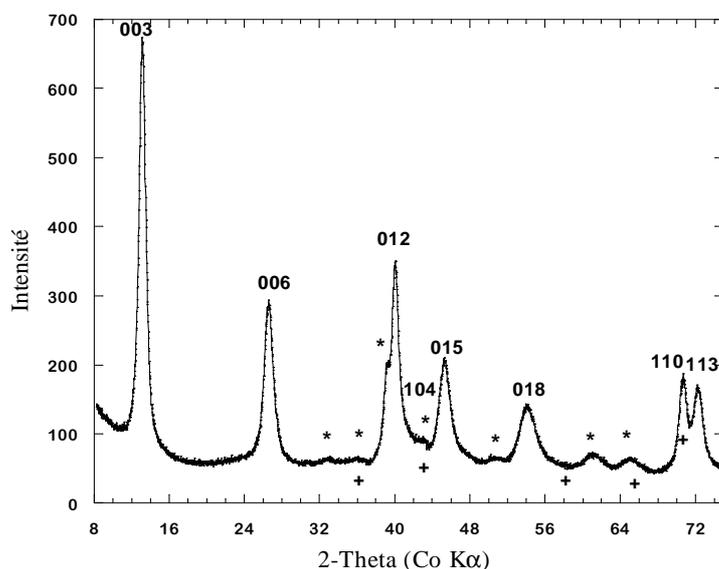


Figure II-23 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide obtenu à la fin du processus B au cours du dosage d'un mélange AlCl_3 , ZnCl_2 et NaHCO_3 par NaOH.

L'analyse de ce tableau montre :

- la formation d'un HDL avec une distance interfoliaire (calculée à partir de la raie 003) $d = 0,782$ nm compatible avec une insertion d'ions carbonate dans la structure,
- la formation de la simonkolleite avec les raies 202, 110 et 113, la raie 003 (100%) de ce composé sort à un angle 2θ très proche de la raie 003 (100%) du HDL,
- la possible présence de la gahnite ZnAl_2O_4 avec les raies 220, 311, 422 et 511 dont l'intensité suggère une mauvaise cristallinité et/ou une quantité très faible.

Une étape de vieillissement de la suspension, dont l'objectif était d'obtenir le HDL pur, s'est avérée inefficace (simonkoleite toujours présente).

Position en 2θ figure II-23	HDL $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$			Simonkoleite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$			Gahnite $ZnAl_2O_4$		
	hkl	I (%)	2θ	hkl	I (%)	2θ	hkl	I (%)	2θ
13,12	003	100	13,52	003	100	13,05			
				101	20	19,25			
26,57	006	44	27,23	104	20	25,71			
				015	25	28,94			
32,84				110	35	32,78			
35,92				113	30	35,43	220	84	36,44
				107	25	36,22			
				021	55	38,32			
39,21				202	65	39,12			
40,03	012	42	40,36	018	20	40,23			
43,00	104	11	43,54				311	100	43,05
45,27	015	33	45,79	205	35	44,27			
51,00				119	20	52,48			
54,06	018	30	54,73						
60,91				217	14	60,79			
64,84				128	14	63,79	422	24	65,65
70,63	110	13	71,12	220	35	68,71	511	40	70,18
				223	16	70,28			
72,27	113	15	72,82						
76,89	116	8	77,76				440	43	77,50

I : intensité des raies

Tableau II-18 : Position en 2θ des raies du diagramme de la figure II-23 et des raies caractéristiques du composé HDL $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (fiche JCPDS 38-486), de la simonkoleite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (JCPDS 7-155) et de la gahnite $ZnAl_2O_4$ (fiche JCPDS 005-0669).

Le spectre infrarouge du solide (Figure II-24) est assez similaire à celui attribué dans la littérature [41], au composé $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ indiquant sa formation majoritaire. Les bandes de ce composé sont répertoriées dans le tableau II-19.

Les épaulements à ~ 700 et ~ 900 cm^{-1} peuvent être attribués à la simonkolleite [57,51]. Les modes νOH caractéristiques de ce composé, 3455 et 3590 cm^{-1} , ne peuvent pas être discernés du massif.

La présence d'une quantité faible de gahnite ZnAl_2O_4 est difficile à apprécier par spectroscopie infrarouge car les deux bandes caractéristiques à ~ 530 et ~ 660 cm^{-1} [58] sont trop proches de celles du HDL.

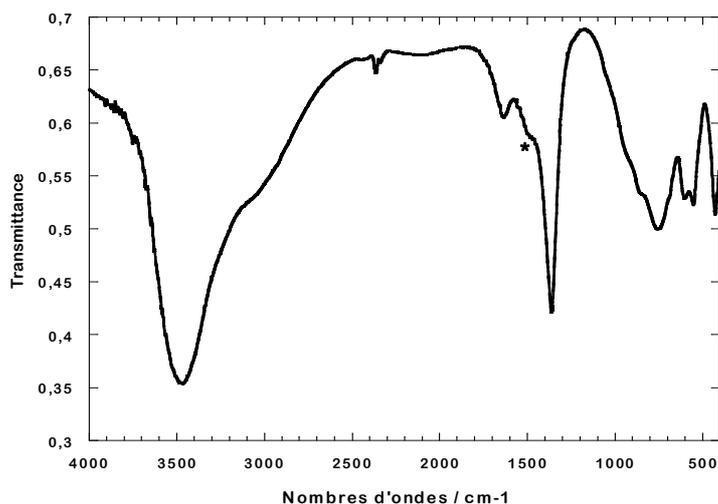


Figure II-24 : Spectre infrarouge du précipité obtenu à la fin du processus B au cours du dosage d'un mélange AlCl_3 , ZnCl_2 et NaHCO_3 par NaOH .

Fréquences trouvées	fréquences de Réf.[39]	Attributions
3478	3425	Mode de vibration O-H de feuillet HDL
3000	3000	Mode de vibration $\nu\text{H-CO}_3$ de l'interfeuillet
1630	1627	Mode de vibration O-H de l'eau
1360	1364	Mode de vibration ν_3 des ions carbonate
858	864	Mode de vibration ν_2 des ions carbonate
681	691	Mode de vibration ν_4 des ions carbonate
609	613	Mode vibrationnel de translation de Zn-OH
554 et 770	554 et 790	Mode vibrationnel de translation de Al-OH
432	431	Mode vibrationnel de déformation de HO-Zn-Al-OH

Tableau II-19 : Fréquences des bandes du spectre de la figure II-24 et comparaisons avec celles du HDL $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ d'après la réf. [41].

Le diagramme de diffraction X du précipité formé à la fin du processus G en présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ est reporté sur la Figure II-25 (b). La présence de raies de type 00l sur ce diagramme suggère la formation d'un hydroxyde double lamellaire avec une distance inter-feuillet importante (Tableau II-20), et donc l'intercalation d'une espèce renfermant l'EDTA dans la structure. Aucun autre composé (cristallisé) n'est détecté.

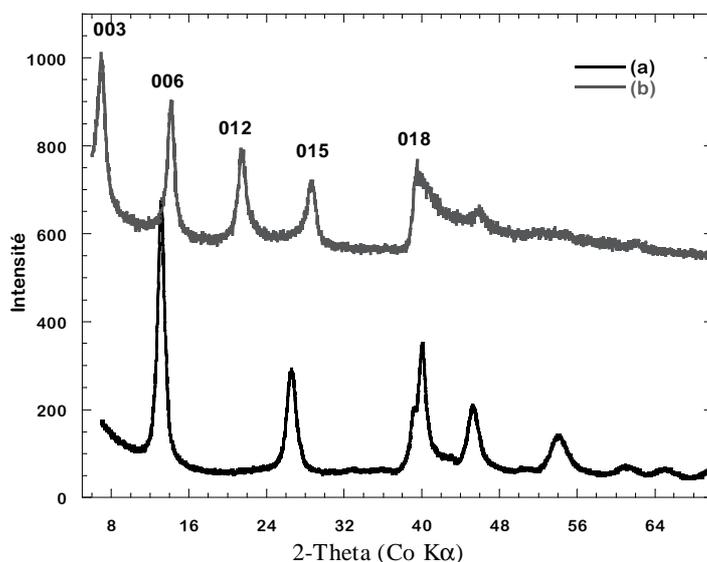


Figure II-25 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus au dernier saut de pH au cours du dosage par NaOH des solutions : (a) AlCl_3 , ZnCl_2 et NaHCO_3 , (b) AlCl_3 , ZnCl_2 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

composé	a / nm	c / nm	Distance interfeuillet / nm
Zn-Al-CO_3	0,306	2,353	0,782
Zn-Al-EDTA	0,456	4,386	1,462

Tableau II-20 : Paramètres de mailles des composés hydroxydes doubles lamellaires formés en présence de NaHCO_3 et de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

Nous nous sommes ensuite attachés à déterminer la composition des hydroxydes doubles lamellaires formés en présence de NaHCO_3 et de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ en réalisant le dosage du Zn et Al par la méthode ICP-OES, le dosage des ions chlorure par argentimétrie, le dosage des ions carbonate par pHmétrie et le dosage de l'EDTA par les ions Fe^{3+} . Les dosages ont été réalisés avec une masse de 0,05g de solide préalablement dissous dans une solution acide. Les résultats sont regroupés dans les tableaux II-21 et II-22.

Les quantités théoriques figurant dans les tableaux ont été calculées en se basant sur :

- la formation de $[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{CO}_3\sim 4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ (EqII-37) et $[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{2Cl}\sim 4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ (EqII-41) pour le tableau II-21,

- la formation de $[Zn_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}[2Cl\sim 4H_2O]^{2-}$ (EqII-42), $Zn_4Al_2(OH)_{12}[CO_3\sim 3H_2O]^{2-}$ (EqII-38) ou $[Zn_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}[ZnY^{2-}\sim 3H_2O]^{2-}$ (EqII-43) pour le tableau II-22.

Toutes les réactions de formation de ces composés ont été supposées totales et sont rappelées dans les légendes des deux tableaux.

Milieu NaHCO ₃	Quantités expérimentales 10 ⁻⁶ mol	Quantités théoriques 10 ⁻⁶ mol	
		(EqII-37)	(EqII-41)
Al ³⁺	114,1±2,1	117,6	116,1
Zn ²⁺	360,7±8,4	352,8	348,3
$R_1 = \frac{n(Zn^{2+})}{n(Al^{3+})}$	~3,1	3	3
CO ₃ ²⁻	55±6	58,8	0
Cl ⁻	53,3±2,5	0	116,1
$R_2 = \frac{2n(CO_3^{2-}) + n(Cl^-)}{n(Al^{3+})}$	1,4	1	1

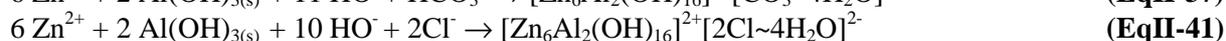
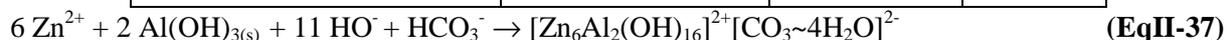


Tableau II-21 : quantités d'ions Al³⁺, Zn²⁺, CO₃²⁻ et Cl⁻ expérimentales et calculées à partir des EqII-37 et EqII-41.

En présence de NaHCO₃, le rapport R₁ est proche de 3, valeur qui pourrait être compatible avec la formation d'un hydroxyde double lamellaire de composition du feuillet Zn/Al 6/2. La quantité d'ions carbonate dosée est proche de la valeur théorique calculée en supposant la formation du HDL $[Zn_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}[CO_3\sim 4H_2O]^{2-}$ (96% en équivalent de charges, si on considère le rapport entre le nombre d'ions CO₃²⁻ et d'ions Al³⁺).

La quantité d'ions chlorure déterminée par argentimétrie est beaucoup plus élevée que celle trouvée dans le cas de d'hydrotalcite (paragraphe II.2.2.1.3) ou de la pyroaurite (paragraphe II.2.2.2.3). Cette quantité conduirait à un rapport R₂ très supérieur à 1 si les ions chlorure étaient pris en compte dans le calcul. La présence de ces ions chlorure est plutôt justifiable en considérant le second précipité formé, la simonkolleite, identifié au cours des analyses physicochimiques (DRX et FTIR).

Si on admet que tous les ions chlorure dosés proviennent de la simonkolleite, cela reviendrait à admettre que $133,3 \cdot 10^{-6}$ moles de zinc sont aussi utilisées pour cette formation. Ainsi, sur les $360,7 \cdot 10^{-6}$ moles de zinc dosées, $227,5 \cdot 10^{-6}$ moles proviendraient du HDL et de la gahnite $ZnAl_2O_4$. On rappelle que cette dernière a été envisagée compte tenu de la dérive de pH sur la courbe de dosage (figure II-21) et a été validée par diffraction des rayons X. Il est difficile dans ce cas de déterminer une composition exacte de l'hydroxyde double lamellaire puisque aucun dosage ne nous permet de calculer la quantité exacte de $ZnAl_2O_4$ formé. Nous n'avons pas développé d'avantage le calcul de composition pour ce mélange.

En présence de Na_2H_2Y , le rapport R_1 est proche de 2,5, valeur compatible avec la formation d'un hydroxyde double lamellaire avec une composition de feuillets du type $[Zn_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}$ et avec l'intercalation d'une espèce associant l'EDTA dans l'interfeuillelet selon l'équation II-43. La valeur de R_2 inférieure à 1 confirme également l'intercalation d'une autre espèce que les ions carbonate et chlorure dans l'interfeuillelet, ces derniers n'assurent que ~52% et ~8% en équivalents de charges, respectivement. On notera également que cette faible teneur en chlorure est cohérente avec l'absence de la simonkolleite dans le solide.

Milieu Na_2H_2Y	Quantités expérimentales 10^{-6} mol	Quantités théoriques 10^{-6} mol		
		(EqII-42)	(EqII-38)	(EqII-43)
Al^{3+}	$114,5 \pm 6,2$	150,9	157,8	99,3
Zn^{2+}	$279,3 \pm 10,3$	301,9	315,7	248,2
$R_1 = \frac{n(Zn^{2+})}{n(Al^{3+})}$	~2,4	2	2	2,5
CO_3^{2-}	$30 \pm 0,5$	0	78,9	0
Cl^-	$8,7 \pm 0,5$	150,9	0	0
EDTA	$54 \pm 0,5$	0	0	49,6
$R_2 = \frac{2n(CO_3^{2-}) + n(Cl^-)}{n(Al^{3+})}$	0,6	1	1	0
$R_{2a} = \frac{2n(CO_3^{2-}) + n(Cl^-) + 2n(EDTA)}{n(Al^{3+})}$	~1,5	1	1	1

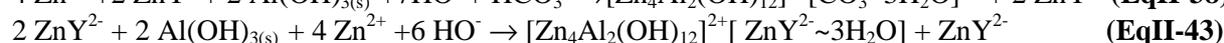
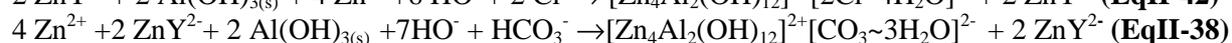
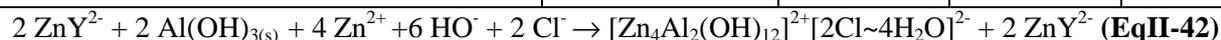


Tableau II-22 : quantités d'ions Al^{3+} , Zn^{2+} , CO_3^{2-} , Cl^- et EDTA déduites de dosages de précipités formés ou quantités calculées en supposant la formation des composés figurant dans les (EqII-42), (EqII-38) et (EqII-43).

Le rapport R_{2a} supérieur à 1 est en accord avec un complément de compensation de charges assuré par une espèce associant l'EDTA (94% en équivalent de charge), en accord avec les analyses de diffraction des rayons X du solide formé. Ces résultats n'excluent pas pour autant l'adsorption ou la fixation d'une quantité d'anions à la surface du solide.

A partir des résultats ci-dessus, en supposant que tous les anions dosés sont présents dans l'interfeuille, nous pouvons proposer la formule suivante pour l'hydroxyde double lamellaire formé en présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, basée sur un total de 6 cations et donc 12 OH dans le feuillet :



Cette formule conduit à un écart de charges important. Pour respecter la neutralité électrique en se basant sur les résultats de diffraction X, nous pouvons supposer que seul ZnY^{2-} est intercalé, les ions carbonate et chlorure étant simplement présents à la surface ou dans les pores du solide. Cette hypothèse nous conduit à proposer la formule suivante pour l'hydroxyde double lamellaire synthétisé :



II.2.2.4. Discussion

Des synthèses d'hydroxydes doubles lamellaires par addition de soude à un mélange de cations métalliques divalents et trivalents, nous pouvons retenir les points suivants :

- dans les conditions opératoires de cette étude, l'addition de soude peut conduire à la précipitation sélective d'un composé dont la pureté a été contrôlée en mettant en œuvre la spectroscopie infrarouge et la diffraction X,

- la complexation du cation trivalent Al^{3+} ou Fe^{3+} par l'EDTA, facilite la formation de l'hydroxyde double lamellaire avec un rapport cation divalent/cation trivalent de 2 (4/2) dans le feuillet et une intercalation majoritaire des ions carbonate et chlorure dans l'interfeuille,

- la complexation du cation divalent Zn^{2+} par l'EDTA conduit à l'obtention d'un hydroxyde double lamellaire avec un rapport cation divalent/cation trivalent de 2 (4/2) dans le feuillet et l'intercalation majoritaire de l'anion ZnY^{2-} dans l'interfeuille,

- les dosages des solutions de Ca/Al ou Mg/Cr par la soude ne conduisent qu'à la formation de mélanges de solides quelles que soient les conditions opératoires choisies (température, temps de vieillissement du précipité dans la solution, décarbonatation de la solution...). Ces mélanges seront donc écartés lors de la synthèse des films minces d'hydroxydes doubles lamellaires par voie électrochimique sur un support conducteur.

Ces études préalables nous ont permis de préciser les conditions expérimentales optimales de formation des hydroxydes doubles lamellaires : une composition de la solution en cations divalents et trivalents vérifiant le rapport $M^{II}/M^{III} = 6/2$, la présence d'anions (carbonate ou EDTA) dans la solution, un pH correspondant à celui du plateau de précipitation de l'hydroxyde double lamellaire relevé sur les courbes de dosage, une température de 25°C.

Ces conditions seront respectées lors de la synthèse des films minces d'hydroxydes doubles lamellaires par voie électrochimique sur un support conducteur.

II.3. SYNTHÈSE DE FILMS MINCES D'HYDROTALCITE

II.3.1. SUIVIS DE LA SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE

Les films minces ont été synthétisés, par chronoampérométrie, en imposant différentes valeurs de potentiel sur la vague de l'oxygène ou le mur de réduction de l'eau indiquées sur la figure II-2 (paragraphe II.2.1) ; l'électrolyte contient $MgCl_2$, $AlCl_3$ et $NaHCO_3$ ou $MgCl_2$, $AlCl_3$ et Na_2H_2Y à des concentrations identiques à celles des dosages (ces concentrations, comme dans le paragraphe II.2, ne seront pas mentionnées dans le texte et dans les légendes des figures dans un souci d'alléger la présentation). La soude est ajoutée à la solution pour que son pH atteigne celui du palier de précipitation de l'hydrotalcite (~8,4).

A ce pH :

- en présence de $NaHCO_3$, l'aluminium est sous forme $Al(OH)_3$ à l'état précipité et le magnésium est sous une forme soluble Mg^{2+} .
- en présence de Na_2H_2Y , toutes les espèces sont sous forme soluble, $Al(OH)Y^{2-}$ et Mg^{2+} .

Par la suite, nous avons fait le choix :

- de mentionner la nature des composés mis au départ dans la solution avant l'ajout de soude quand on cite l'électrolyte,
- de préciser la valeur à laquelle le pH de l'électrolyte a été ajusté entre parenthèses.

Le film mince est synthétisé sur le quartz d'or d'une microbalance ce qui permet d'avoir un suivi gravimétrique in-situ durant la synthèse. Le dispositif expérimental (cellule électrochimique, microbalance à quartz et appareillage électrochimique) est présenté dans l'annexe B. Toutes les synthèses ont été réalisées à température ambiante.

La figure II-26 donne les évolutions de la densité de courant et de la variation de masse en fonction du temps d'imposition du potentiel. La densité de courant est maximale au départ puis elle diminue au cours du temps, d'abord rapidement puis plus progressivement ; cette diminution est liée à un recouvrement progressif de la surface par le film [59,60]. La masse augmente de manière continue pendant toute la période d'imposition du potentiel. Lorsque le potentiel n'est plus imposé ($t > 200$ secondes), la masse reste stable : le film est donc insoluble dans la solution de synthèse.

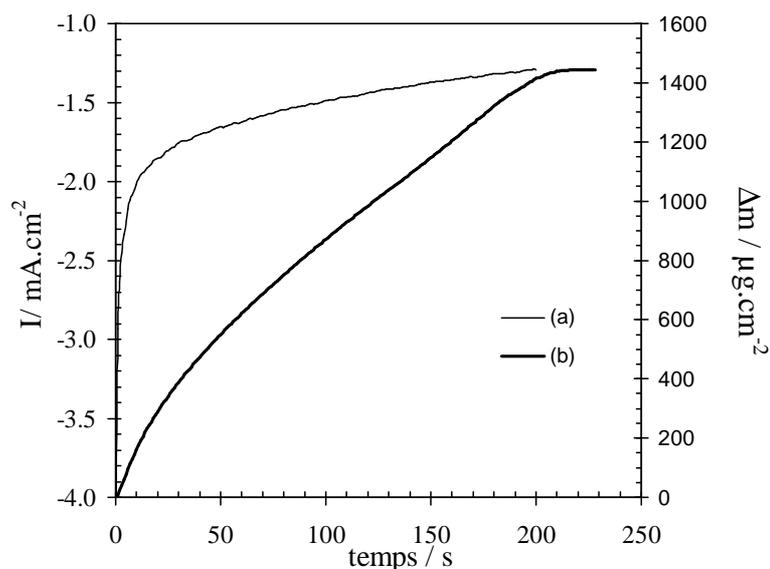


Figure II-26 : Evolutions de (a) la densité de courant de réduction I et (b) la masse Δm en fonction du temps d'imposition d'un potentiel de $-1,6$ V à un quartz d'or dans une solution $MgCl_2$, $AlCl_3$ et $NaHCO_3$ (pH initial ajusté à 8,4) et température ambiante.

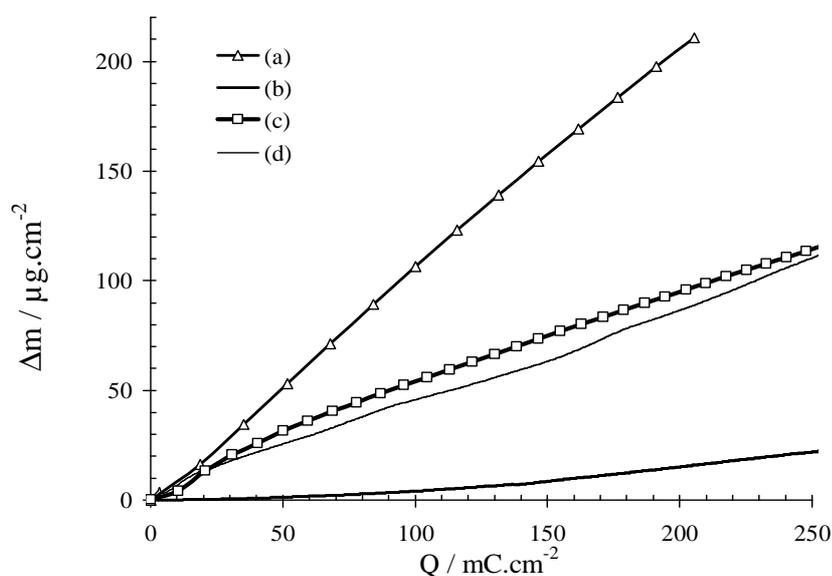


Figure II-27 : Variation de la masse, Δm , en fonction de la quantité d'électricité, Q mise en jeu au cours de l'imposition de potentiel de $-1,6$ V (a et c) et $-1,2$ V (b et d) à un quartz d'or dans un mélange : (a et b) $MgCl_2$, $AlCl_3$ et $NaHCO_3$ pH initial ajusté à 8,4 et (c et d) $MgCl_2$, $AlCl_3$ et Na_2H_2Y pH initial ajusté à 8,2.

La figure II-27 reporte les prises de masse en fonction de la quantité d'électricité mise en jeu dans la réduction, dans une solution avec $NaHCO_3$ ou avec Na_2H_2Y . Dans les deux cas, on observe une période transitoire initiale, avant l'installation d'un régime linéaire correspondant à une formation progressive du film. En plus, une différence importante de pente avec le

potentiel imposé est constatée pour les films électrodéposés en milieu NaHCO_3 (-1,6V courbe (a) et -1,2 V courbe (b)). Cet effet n'est pas remarqué pour la synthèse en milieu $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Par la suite et afin de confirmer ces résultats, une étude de suivi de synthèse à différents potentiels imposés a été effectuée.

La figure II-28 rassemble les valeurs de pentes expérimentales obtenues pour différentes valeurs de potentiel imposé au quartz d'or de microbalance, en milieu NaHCO_3 . Les droites correspondent aux pentes théoriques des réactions de synthèse de divers composés susceptibles de se former dans nos conditions, hydrotalcites avec divers ions intercalés et avec une composition en feuillets Mg/Al de 6/2 et brucite, en considérant un rendement de précipitation de 100% :

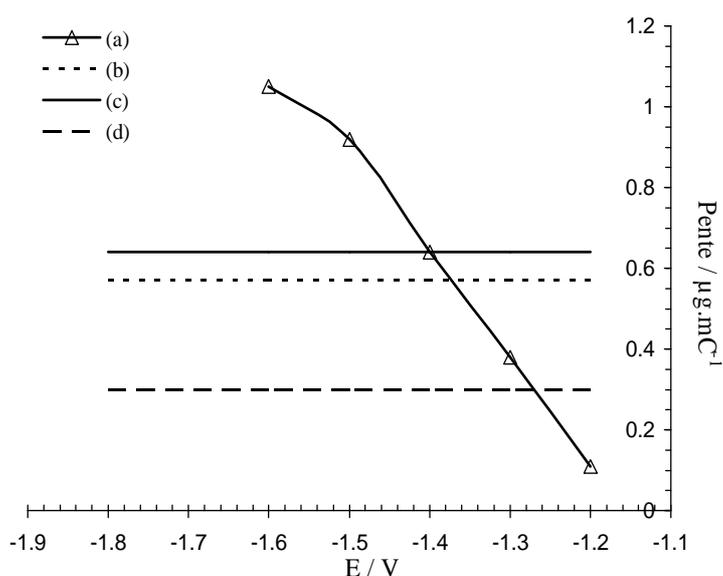


Figure II-28 : Evolution des pentes des droites $\Delta m - Q$ en fonction du potentiel imposé au quartz d'or (a) dans un mélange MgCl_2 , AlCl_3 et NaHCO_3 pH initial ajusté à 8,4. Les droites (b), (c) et (d) correspondent respectivement aux pentes théoriques pour la formation de $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][2\text{Cl}, 4\text{H}_2\text{O}]$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Les pentes déduites des courbes expérimentales augmentent avec le potentiel de réduction imposé ; elles sont très différentes des pentes théoriques calculées en supposant la formation de l'hydrotalcite ou de la brucite. Un résultat similaire a déjà été obtenu avec des films de

rouilles vertes ou des films de brucite pure [60] et a été expliqué par la porosité et la grande surface de contact solide/électrolyte.

La figure II-29 rassemble les valeurs de pentes expérimentales obtenues pour différentes valeurs de potentiel imposé au quartz d'or, en milieu $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Les droites correspondent aux pentes théoriques des réactions de synthèse de divers composés susceptibles de se former dans nos conditions, hydrotalcites avec divers ions intercalés et des compositions en feuillets de rapports Mg/Al 4/2 en considérant un rendement de précipitation de 100% :

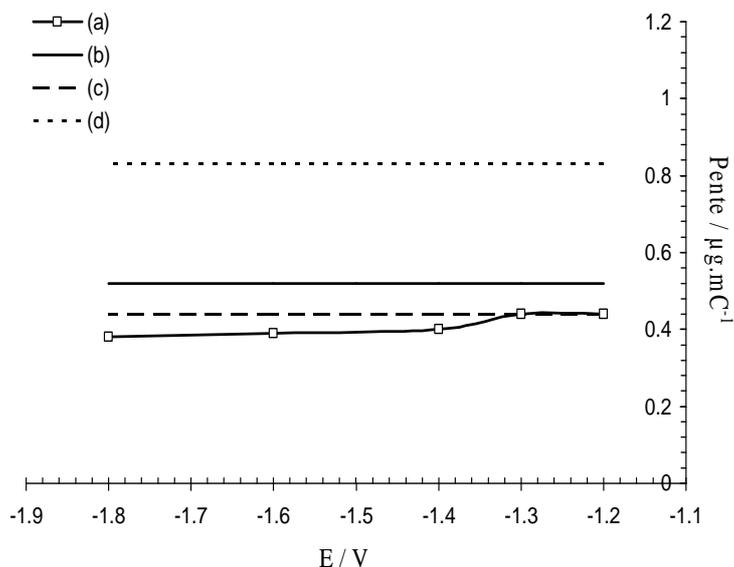


Figure II-29 : Evolution des pentes des droites $\Delta m - Q$ en fonction du potentiel imposé à un quartz d'or dans un mélange MgCl_2 , AlCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ pH initial ajusté à 8,2. Les droites (b), (c) et (d) correspondent respectivement aux pentes théoriques pour la formation de $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][2\text{Cl},4\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3^{2-},3\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{MgY},3\text{H}_2\text{O}]$

En présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (figure II-29), les pentes déduites des courbes expérimentales évoluent peu avec le potentiel imposé (entre 0,38 et 0,44 $\mu\text{g}/\text{mC}$) et sont proches de la valeur théorique calculée pour la réaction de formation de l'hydrotalcite avec des ions carbonate intercalés. Ce comportement différent de celui obtenu avec NaHCO_3 est à relier à une

morphologie plus compacte du précipité qui conduit à une surface de contact plus faible entre l'électrolyte et le dépôt.

En conclusion, les écarts entre les pentes expérimentales et les pentes théoriques ne nous permettent pas de préciser la nature des composés présents dans les films formés. Par contre, les suivis in-situ de prise de masse par microbalance montrent une formation quasi-continue du dépôt durant toute la période d'imposition du potentiel de réduction.

II.3.2. CARACTERISATIONS PHYSICO-CIMIQUES

Les films synthétisés sur électrodes d'or ont été analysés :

- par diffraction aux rayons X et spectroscopie infra-rouge pour déterminer la nature des composés formés,
- par microscopie électronique à balayage afin de préciser leur morphologie.

La taille du support a été changée (disque d'or de $0,79 \text{ cm}^2$ au lieu du quartz de microbalance de $1,33 \text{ cm}^2$) afin de rendre possible les caractérisations physico-chimiques.

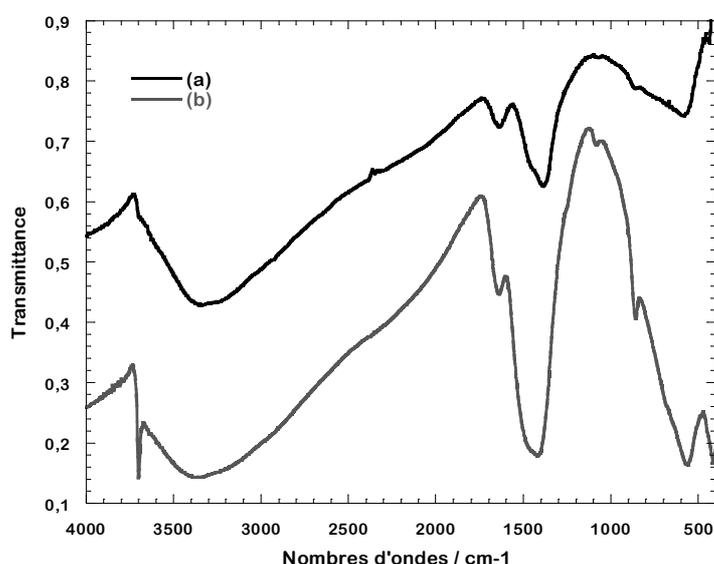


Figure II-30 : Spectres infrarouge des films obtenus sur électrode d'or dans une solution de MgCl_2 , AlCl_3 et NaHCO_3 (pH initial ajusté à 8,4) pour les potentiels imposés suivants : (a) $-1,4 \text{ V}$ (I moyen = $1,52 \text{ mA.cm}^{-2}$, $t=300\text{s}$ et $Q = 456 \text{ mC.cm}^{-2}$) et (b) $-1,6 \text{ V}$ (I moyen = $1,89 \text{ mA.cm}^{-2}$; $t=300\text{s}$ et $Q = 1135 \text{ mC.cm}^{-2}$).

La figure II-30 présente les spectres infrarouge de films synthétisés à deux potentiels différents, en présence de NaHCO_3 . Les deux spectres présentent les bandes caractéristiques de l'hydrocalcite à savoir la bande d'eau présente dans l'interfeuillet à 1648cm^{-1} et les bandes

de vibration ν_3 et ν_2 des ions carbonate intercalés à 1380 et 860 cm^{-1}). Celui formé à plus bas potentiel (figure II-30b) présente en plus une bande fine et intense vers 3700 cm^{-1} caractéristique de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et un élargissement de la bande à 1380 cm^{-1} lié à l'adsorption de carbonate sur les phases solides.

Les clichés MEB de ces deux films montrent des morphologies différentes (Figure II. 31). La comparaison avec le cliché MEB d'un dépôt de brucite (figure II-32) conforte la formation de la brucite pour un film formé au potentiel le plus bas. Par contre, quelle que soient les conditions de formation, les dépôts sont extrêmement poreux et leurs épaisseurs sont largement supérieures à celles calculées à partir des formules chimiques et des masses volumiques des précipités susceptibles de se former. A titre d'exemple, pour l'hydrotalcite de formule $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$ et de masse volumique $2,06\text{ g.cm}^{-3}$ [61], l'épaisseur d'un dépôt compact de 456 mC cm^{-2} devrait être de l'ordre de $1,26\text{ }\mu\text{m}$ (et même moins si le rendement de précipitation est inférieur à 100%) et non de plusieurs μm comme le montre le cliché de la figure II-31a. Ceci conforte l'explication donnée plus haut pour justifier l'écart entre les pentes expérimentales et théoriques pour les prises de masse.

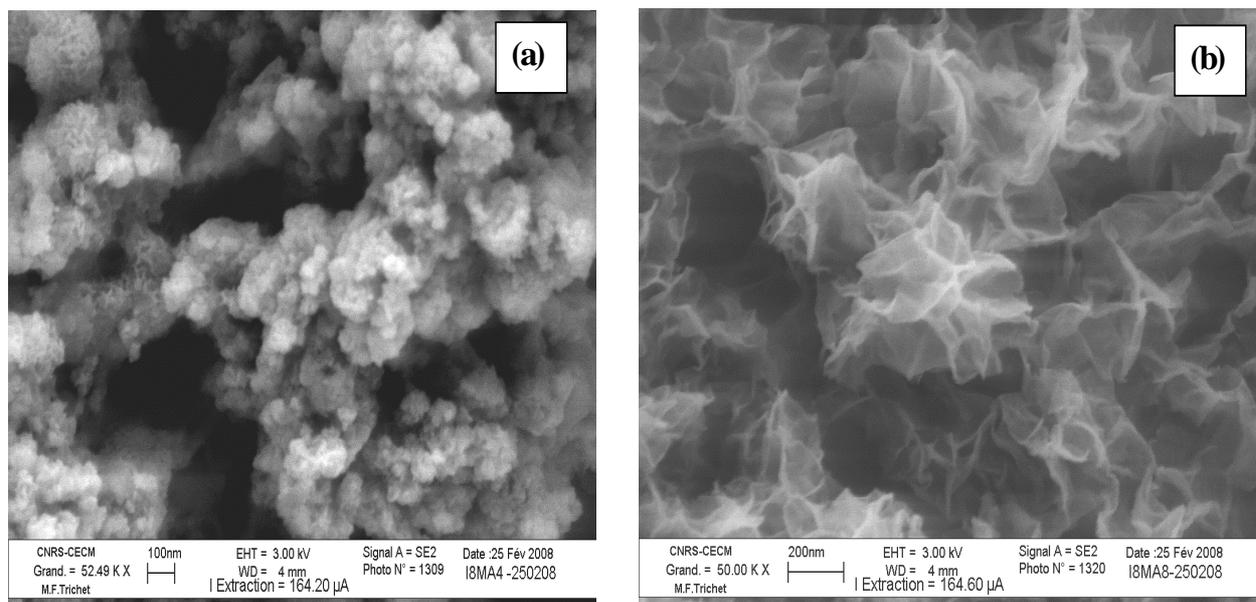


Figure II-31 : Clichés MEB des films obtenus sur une électrode d'or dans une solution de MgCl_2 , AlCl_3 et NaHCO_3 (pH initial ajusté à 8,4) pour les potentiels imposés suivant : (a) $-1,4\text{ V}$ (I moyen = $1,52\text{ mA.cm}^{-2}$ $t = 300\text{ s}$ et $Q = 456\text{ mC.cm}^{-2}$) et (b) $-1,6\text{ V}$; (I moyen = $1,89\text{ mA.cm}^{-2}$, $t=300\text{ s}$; $Q = 1135\text{ mC.cm}^{-2}$).

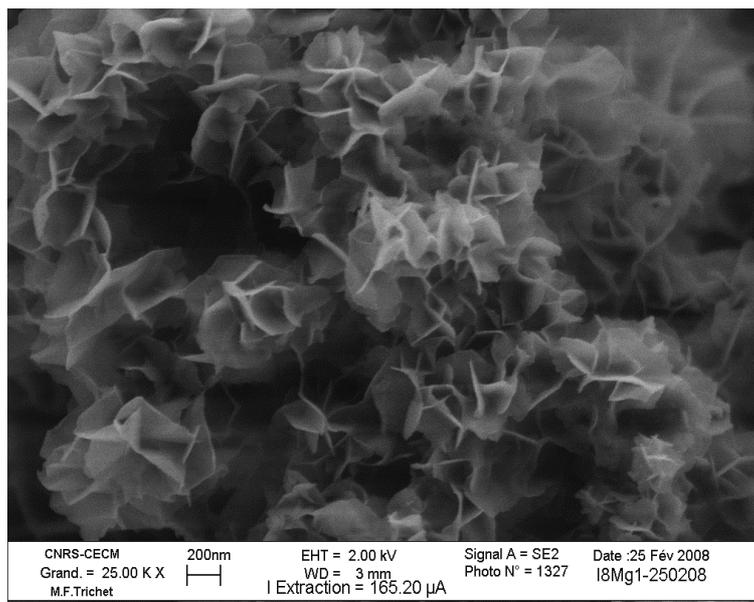


Figure II-32 : Cliché MEB d'un film de brucite obtenue par imposition d'un potentiel de $-1,4\text{ V}$ (I moyen = $0,80\text{ mA.cm}^{-2}$; $t = 300\text{ s}$ et $Q = 241\text{ mC.cm}^{-2}$) à une électrode d'or dans une solution constituée de MgCl_2 et NaHCO_3 (pH initial ajusté à 9,5).

La figure II-33 présente le diagramme de diffraction des rayons X du film formé en présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

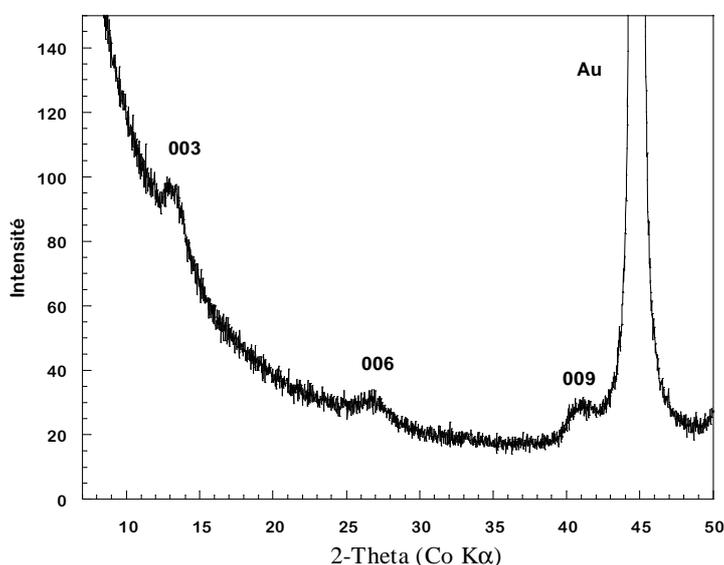


Figure II-33 : Diagramme de diffraction des rayons X du film obtenu après imposition d'un potentiel de $-1,2\text{ V}$ (I moyen = $0,30\text{ mA.cm}^{-2}$; $t = 600\text{ s}$; $Q = 181\text{ mC.cm}^{-2}$) à une électrode d'or dans une solution de MgCl_2 , AlCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (pH initial ajusté à 8,2).

Les raies de diffraction (00l) sont caractéristiques d'un hydroxyde double lamellaire avec une distance interfeuillet $d = 7,79\text{ \AA}$; cette valeur est cohérente avec l'intercalation d'ions

carbonate et/ou chlorure dans la structure. L'hypothèse de l'intercalation d'une espèce contenant l'EDTA entre les feuillets de l'hydroxyde double lamellaire ne peut pas être validée à partir de ce diagramme car l'intensité des pics de diffraction est trop faible et l'extraction d'autres pics, comme dans le cas du paragraphe II.2.2.1, est impossible. Pour remédier à cette difficulté, il faudrait synthétiser un film plus important mais lorsqu'on augmente le temps de synthèse, on obtient un mélange de composés comme nous le montrerons dans la suite de ce paragraphe.

La figure II-34 présente le spectre infrarouge de ce film et le tableau II-23 précise les fréquences des bandes infrarouges et leurs attributions en fonction des données disponibles dans la littérature [12,23].

Le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques de l'hydrotalcite mais aussi celles de l'EDTA présent à la surface du solide. Selon les résultats obtenus par diffraction X, l'hypothèse de l'intercalation de cette espèce est peu probable.

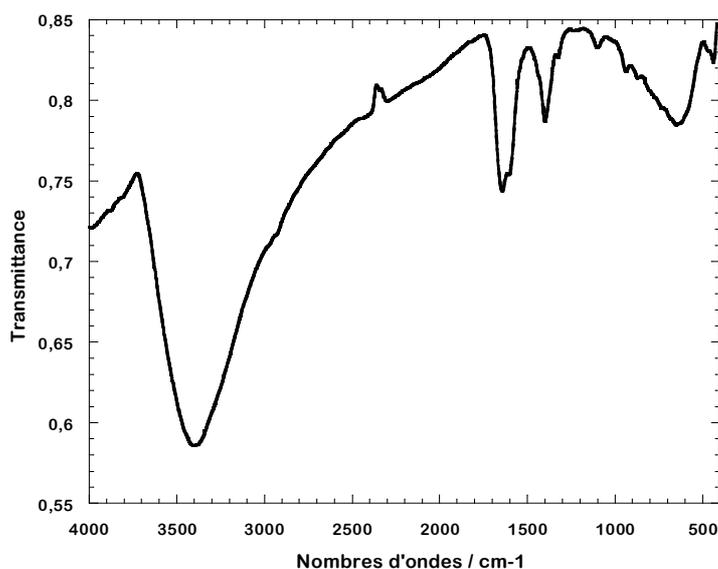


Figure II-34 : Spectre infrarouge du film obtenu après imposition d'un potentiel de -1,2 V ($I_{\text{moyen}} = 0,30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $t = 600\text{s}$ et $Q = 181 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$) à une électrode d'or dans une solution de MgCl_2 , AlCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (pH initial ajusté à 8,2).

Fréquences infrarouge /cm ⁻¹	Attributions	Composé
3500-3200	Mode de vibration νOH	Hydrotalcite
2920	Mode de vibration C-H de CH ₂	EDTA
1641	Mode de déformation OH δ(H ₂ O)	Hydrotalcite
1604	Mode de vibration asymétrique ν ₁ (COO ⁻)	EDTA
1400	Mode de vibration symétrique ν ₁ (COO ⁻)	EDTA
1340	Mode de vibration ν ₃ (CO ₃ ²⁻)	Hydrotalcite
1110	Mode de vibration de liaison CN	EDTA

Tableau II-23 : Fréquences des bandes du spectre infrarouge de la figure II-34 et attributions des bandes avec les données de la littérature [12,23].

Le cliché MEB du film (figure II-35) révèle une texture plus grossière - taille des particules et des cavités plus importantes - que celle du film formé en présence de NaHCO₃. Cette différence de morphologies pourrait résulter de la nature des précurseurs à partir desquels sont formés les films minces : avec Na₂H₂Y, la synthèse s'effectue uniquement à partir d'espèces solubles, Al(OH)Y²⁻ et Mg²⁺.

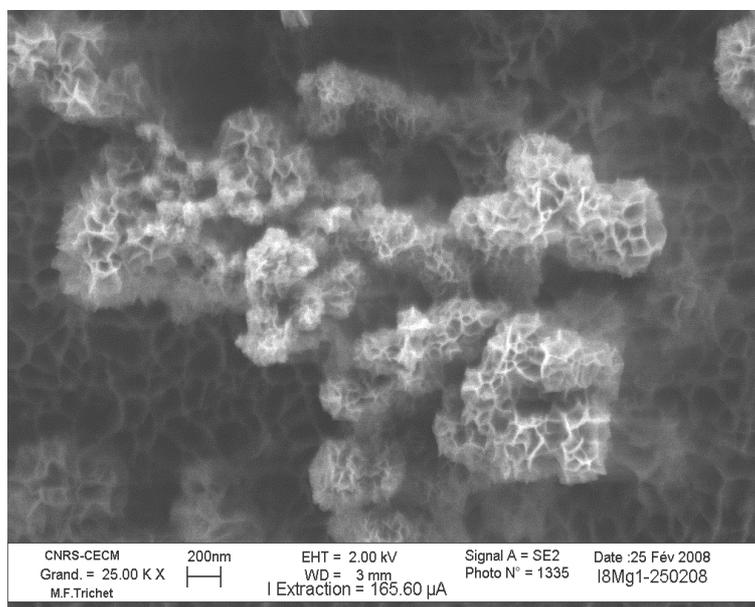


Figure II-35 : Clichés MEB du film formé par imposition d'un potentiel de -1,2V durant 600 s (I moyen = 0,30 mA.cm⁻² ; Q = 181 mC.cm⁻²) à une électrode d'or dans une solution contenant MgCl₂, AlCl₃ et Na₂H₂Y (pH initial ajusté à 8,2).

II.3.3. ANALYSES PAR ICP-OES

Des analyses par ICP-OES ont été réalisées sur des solutions dans lesquelles ont été dissous des films électrodéposés en milieu $MgCl_2$ seul avec $NaHCO_3$ et en milieu $MgCl_2$, $AlCl_3$ avec $NaHCO_3$ ou avec Na_2H_2Y . L'objectif de ces analyses est de déterminer la composition élémentaire des films et de déduire, à partir de cette composition, le rendement de précipitation et, si possible, la proportion des divers composés présents dans le film. Parallèlement, nous avons réalisé des analyses par spectroscopie infrarouge des films qui permettent une détection et identification des composés présents. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau II-24.

Electrolyte	1	2	2	2	2	3	
Conditions :	E = -1.3 V t = 360 s Q = 382	E = -1.3 V t = 300 s Q = 382	E = -1.3 V t = 600 s Q = 637	E = -1.4 V t = 300 s Q = 637	E = -1.6V t = 300s Q = 1210	E = -1.2 V t = 300 s Q = 290	
Q en mC.cm ⁻²							
n _{HO⁻} produite*10 ⁻⁶ moles	3,10	3,10	5,39	5,18	9,84	2,36	
Cations dosés en ICP-OES *10 ⁻⁶ moles	Al ³⁺ : 0,03 Mg ²⁺ : 0,85	Al ³⁺ : 0,13 Mg ²⁺ : 0,67	Al ³⁺ : 0,15 Mg ²⁺ : 1,06	Al ³⁺ : 0,19 Mg ²⁺ : 1,82	Al ³⁺ : 0,20 Mg ²⁺ : 3,88	Al ³⁺ : 0,15 Mg ²⁺ : 0,51	
Masses calculées *10 ⁻⁶ g	HDL	9	39	45	57	60	35
	brucite	45	16	36	73	191	12
Rendement de précipitation %	55	41	38	68	78	54	
Résultats (FTIR)	Brucite	HDL	HDL	HDL + Brucite	HDL + Brucite	HDL	

1 : électrolyte contenant n_{Mg²⁺} = 0,03 mole ; pH=9,5

2 : électrolyte contenant n_{Mg²⁺} = 0,03 mole ; n_{Al³⁺} = 0,01 mole ; n_{NaHCO₃} = 0,005 mole; pH=8,4.

3 : électrolyte contenant n_{Mg²⁺} = 0,03 mole ; n_{Al³⁺} = 0,01 mole ; n_{EDTA} = 0,01 mole; pH=8.

Tableau II-24 : Résultats de dosages des ions Al³⁺, Mg²⁺, compositions des films minces et rendements de précipitation.

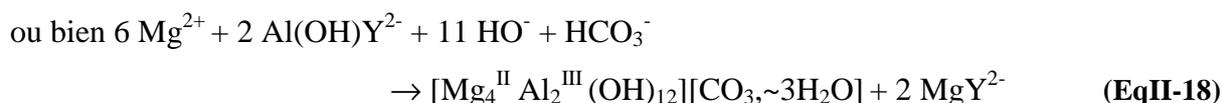
Nous rappelons que la quantité d'ions HO⁻ produits est calculée à partir de la quantité d'électricité mise en jeu : la génération d'un ion HO⁻ à l'électrode met en jeu un électron dans les processus de réduction de H₂O ou de O₂ dissous (réactions II-1 et II-2).

Le rendement de précipitation est donné par le rapport entre la quantité d'ions HO⁻ consommés pour précipiter les cations métalliques dosés par ICP-OES et la quantité d'ions

HO⁻ produits par réduction électrochimique. Pour ce calcul, nous avons considéré que l'aluminium(III) précipite avec une partie du magnésium(II) pour former un hydroxyde double lamellaire de composition molaire Mg^{II}/Al^{III} dans le feuillet égale à 6/2 avec NaHCO₃ et 4/2 avec Na₂H₂Y. La valeur du rapport a été choisie en se basant sur les résultats obtenus sur les poudres (paragraphe II.2.2.1.3). Nous avons admis que le magnésium(II) en excès était précipité sous forme de brucite, Mg(OH)₂.

Les réactions de précipitation considérées sont donc :

- la formation de l'hydroxyde double lamellaire



- la formation de la brucite



L'analyse de ce tableau amène les remarques suivantes :

- le rendement de précipitation est toujours inférieur à 100%. Une partie non négligeable des ions HO⁻ électrogénérés réagit donc en solution, "loin" de la surface de l'électrode. Ceci traduit un mauvais ajustement entre les flux des espèces M^{II}-M^{III} et la vitesse de production des ions HO⁻ ou une limitation cinétique dans la formation de l'hydroxyde double lamellaire,

- en présence de NaHCO₃, l'imposition d'un potentiel plus bas permet d'augmenter le rendement de précipitation mais elle s'accompagne en contrepartie de la formation simultanée de l'hydroxyde double lamellaire et de la brucite,

- en présence de Na₂H₂Y, la précipitation de l'hydroxyde double lamellaire peut se produire pour un potentiel imposé plus élevé,

- la brucite est détectée par spectroscopie infrarouge quand son pourcentage massique est supérieur à 30%.

II.3.4. DOMAINES DE FORMATION

Deux séries de synthèses électrochimiques ont été menées, la première dans des solutions MgCl₂, AlCl₃ et NaHCO₃ et la seconde dans des solutions MgCl₂, AlCl₃ et Na₂H₂Y. Différentes valeurs de potentiel ont été imposées à une électrode d'or de sorte à moduler le régime de réduction (courant moyen de réduction).

La figure II-36 permet d'établir la correspondance approximative entre le potentiel imposé et le courant de réduction. Elle montre l'existence d'un courant significatif lorsque le potentiel imposé est plus cathodique que $-1,1$ V, que se soit en milieu NaHCO_3 ou $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

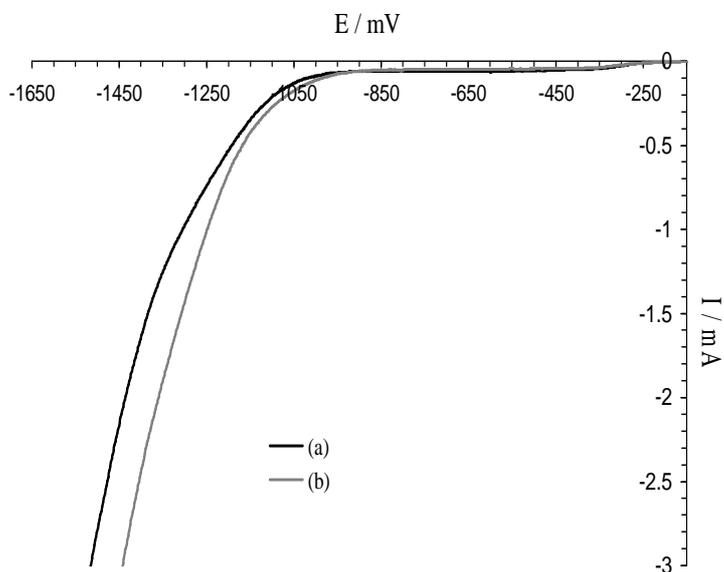


Figure II-36 : Variation du courant de réduction en fonction du potentiel imposé sur électrode d'or : (a) dans MgCl_2 , AlCl_3 et NaHCO_3 (pH initial ajusté à 8,4) ; (b) dans MgCl_2 , AlCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (pH initial ajusté à 8,2).

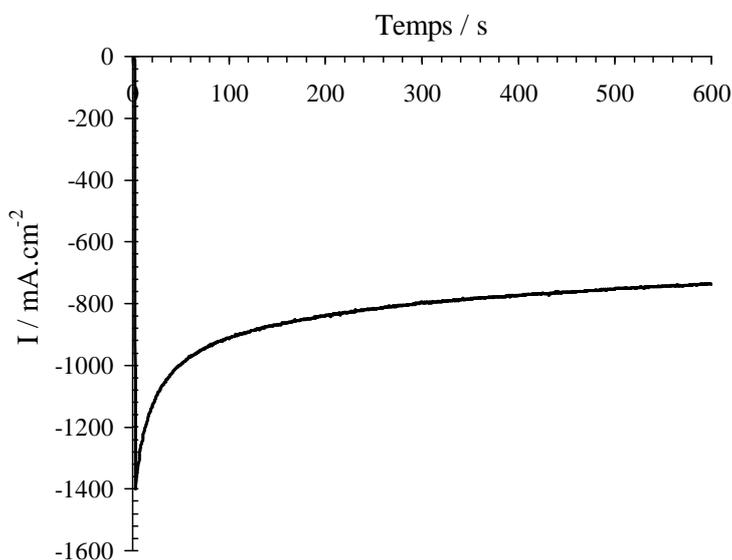


Figure II-37 : Evolution du courant de réduction en fonction du temps pour un potentiel imposé de $-1,3$ V pendant 600s sur électrode d'or dans l'électrolyte MgCl_2 , AlCl_3 et NaHCO_3 (pH initial ajusté à 8,4).

La figure II-37 présente l'évolution de la densité du courant en fonction du temps d'imposition, pour une valeur de potentiel imposé constante. L'augmentation puis la

stabilisation de la densité du courant au cours du temps sont caractéristiques de phénomènes de nucléation et de croissance de couches à la surface de l'électrode d'or [59].

Nous avons réalisé un classement de films minces électrodéposés à partir des quantités déposées, des observations en microscopie optique et des analyses par spectroscopie infrarouge. Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes 3-D donnant la quantité déposée en fonction de la valeur du courant moyen de réduction (rapport Q/t) et du temps d'imposition du potentiel dans des solutions $MgCl_2$, $AlCl_3$ et $NaHCO_3$ ou $MgCl_2$, $AlCl_3$ et Na_2H_2Y (figure II-38 a et b). Une unité arbitraire de quantité déposée a été choisie : les dépôts les plus importants ont reçu une cotation de 100%. Un jeu de niveaux de gris permet de préciser la composition des dépôts, déduite des spectres infrarouge.

L'analyse de la figure II-38 permet de dégager les commentaires suivants :

- il existe bien une proportionnalité entre la quantité de matière déposée et le temps d'imposition du potentiel ou le courant moyen mis en jeu (ceci est valide pour des quantités déposées pas trop importantes). Cette proportionnalité est en accord avec la prise de masse continue durant l'imposition du potentiel évoquée dans le paragraphe II.3.1,

- il y a formation majoritaire d'hydrotalcite pour des courants moyens inférieurs à 0,2 mA et des temps d'imposition inférieurs à 7200 secondes quelle que soit la nature de la solution de synthèse ; au delà de ces valeurs, il y a formation d'un mélange d'hydrotalcite et de brucite,

- la présence de Na_2H_2Y qui permet de travailler avec des précurseurs solubles pour la synthèse des films ne semble pas élargir significativement le domaine de courants et de temps pour une formation majoritaire de l'hydrotalcite ; cependant, elle conduit à des dépôts plus denses et à un rendement de précipitation un peu plus élevé (cf. tableau II-24 échantillons 3^{ème} et 7^{ème} colonne).

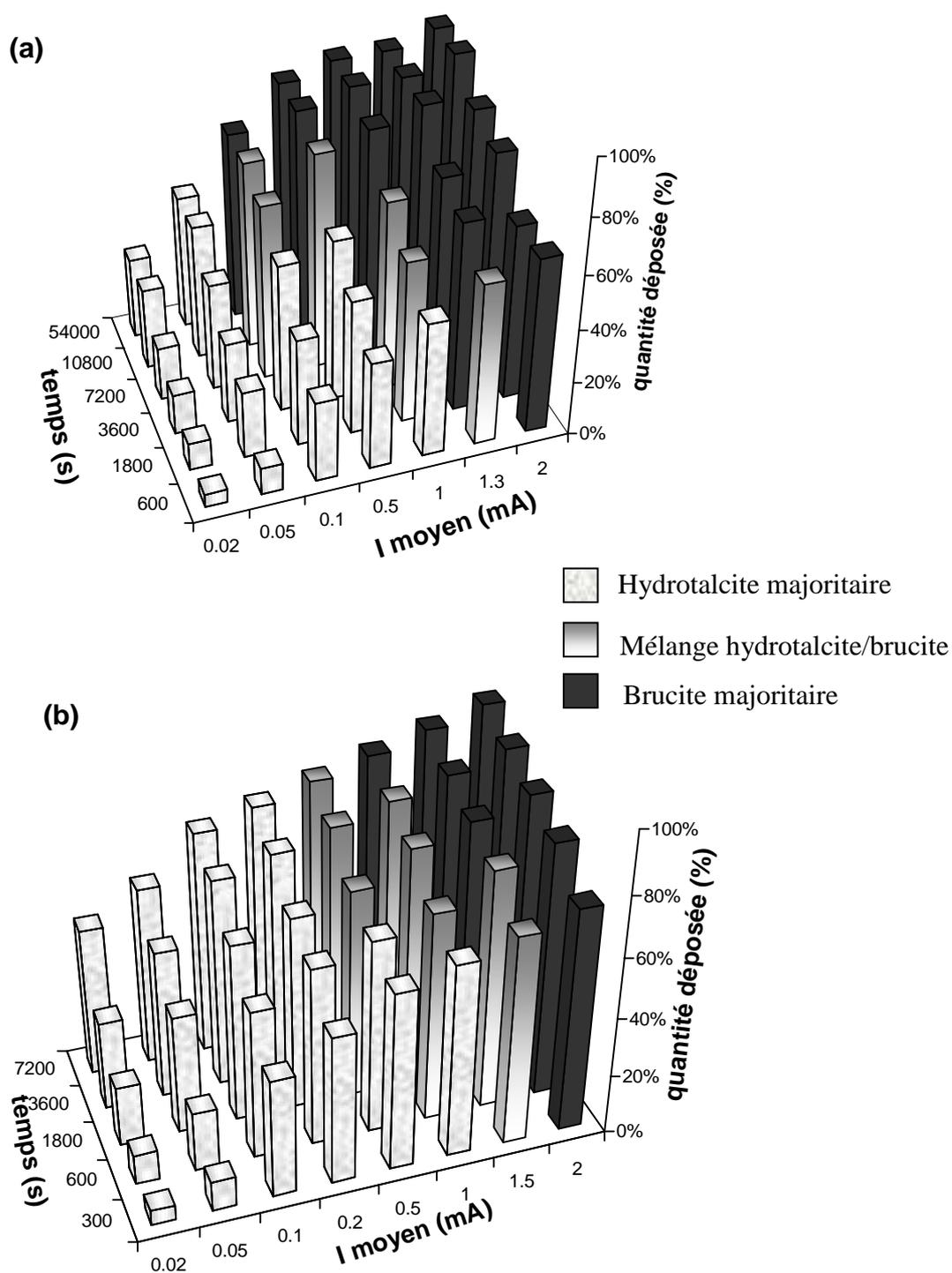


Figure II-38 : Quantité déposée et composition des films synthétisés en milieu (a) $MgCl_2$, $AlCl_3$ et $NaHCO_3$ (pH initial ajusté à 8,4), (b) $MgCl_2$, $AlCl_3$ et Na_2H_2Y (pH initial ajusté à 8,2) en fonction du courant moyen et du temps d'imposition du potentiel de réduction.

II.4. SYNTHÈSE DE FILMS MINCES DE PYROAURITE

II.4.1. SUIVIS DE LA SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE

La synthèse électrochimique sur quartz d'or de microbalance a été effectuée dans des solutions contenant MgCl_2 , FeCl_3 et NaHCO_3 ou MgCl_2 , FeCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ à des concentrations identiques à celles prises dans les dosages (ces concentrations comme dans le paragraphe II.2 ne seront pas mentionnées dans le texte et dans les légendes des figures dans un souci d'alléger la présentation). La soude est ajoutée à la solution pour que son pH atteigne la valeur de pH du plateau de formation de la pyroaurite (9,2 et 8,7 respectivement avec NaHCO_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). A ces pH :

- avec NaHCO_3 , le fer est sous forme d'une suspension de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ et le magnésium sous forme d'ions Mg^{2+} ,
- avec $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, le fer est sous forme du complexe soluble $\text{Fe}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$, le magnésium sous forme d'ions Mg^{2+} .

Par la suite, nous avons fait le choix (i) de mentionner la nature des composés mis au départ dans la solution avant l'ajout de soude quand on cite l'électrolyte et (ii) de préciser la valeur à laquelle le pH de l'électrolyte a été ajusté entre parenthèses. Toutes les synthèses ont été réalisées à température ambiante.

Comme dans le cas de l'hydrotalcite, nous avons réalisé des suivis par microbalance à quartz des dépôts formés suite à une imposition de potentiel. L'allure des courbes présentant les variations de masse en fonction du temps d'imposition du potentiel (non présentées) est similaire à celle de la figure II-26, à savoir une augmentation quasi linéaire de la masse avec le temps d'imposition du potentiel et une stabilisation de la masse après arrêt de l'imposition du potentiel.

La figure II-39 donne l'évolution des prises de masse en fonction de la quantité d'électricité mise en jeu dans la réduction, dans une solution avec NaHCO_3 ou avec $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Dans les deux cas, on montre une variation quasi-linéaire de la masse. Néanmoins, cette variation est notablement plus élevée pour la synthèse en milieu NaHCO_3 .

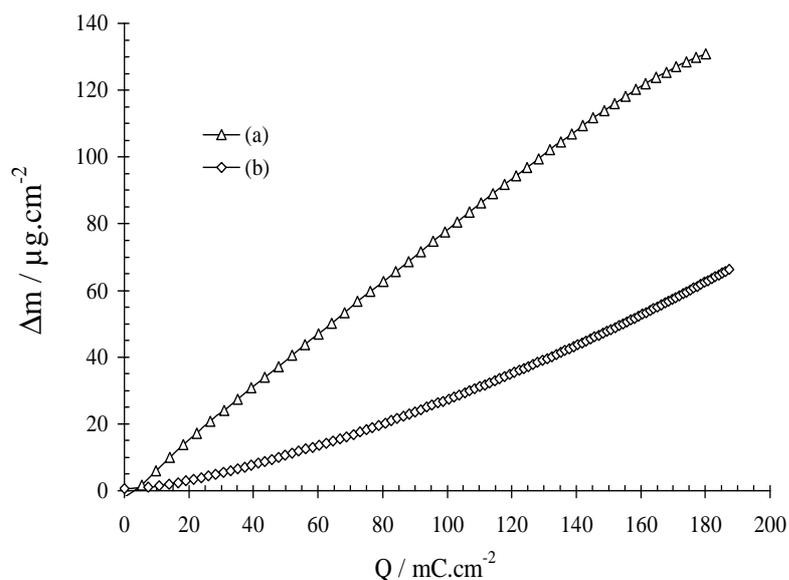


Figure II-39 : Variation de la masse Δm en fonction de la quantité d'électricité Q mise en jeu au cours de l'imposition d'un potentiel de réduction de $-1,4V$ à un quartz d'or dans un mélange : (a) $MgCl_2$, $FeCl_3$ et $NaHCO_3$ (pH initial ajusté à 9,2) et (b) $MgCl_2$, $FeCl_3$ et Na_2H_2Y (pH initial ajusté à 8,7).

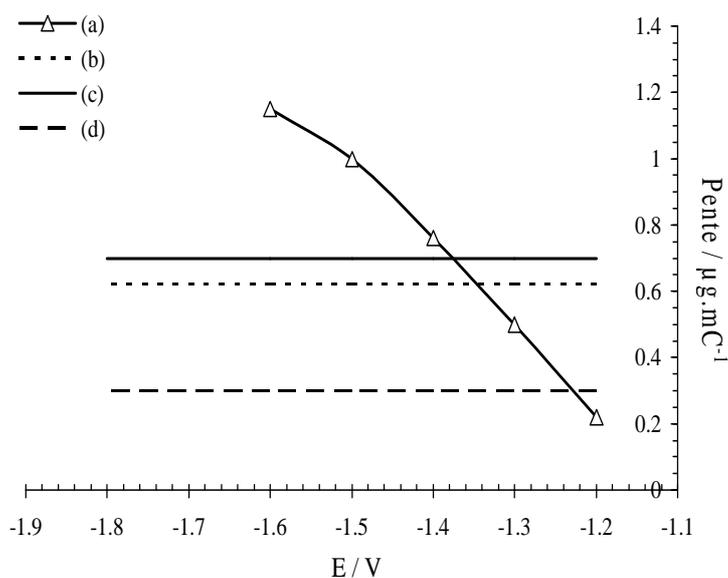


Figure II-40 : Evolution des pentes des droites $\Delta m - Q$ en fonction du potentiel imposé à un quartz d'or (a) dans un mélange $MgCl_2$, $FeCl_3$ et $NaHCO_3$ pH initial ajusté à 9,2. Les droites (b), (c) et (d) correspondent respectivement aux pentes théoriques pour la formation de $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}][CO_3,4H_2O]$, $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}][2Cl, 4H_2O]$ et $Mg(OH)_2$.

Dans la figure II-40, nous avons reporté les valeurs de pentes expérimentales obtenues pour différents valeurs de potentiel imposé à un quartz d'or de microbalance en milieu $NaHCO_3$. Les droites correspondent aux pentes théoriques des réactions de synthèse de divers composés

susceptibles de se former dans nos conditions : pyroaurite avec divers ions intercalés et avec une composition en feuillets Mg/Fe de 6/2 et brucite, en considérant un rendement de précipitation de 100% :



On montre, comme dans le cas de l'Hydrotalcite, une augmentation de la pente avec le potentiel de réduction imposé ; la morphologie poreuse des films peut également être invoquée ici.

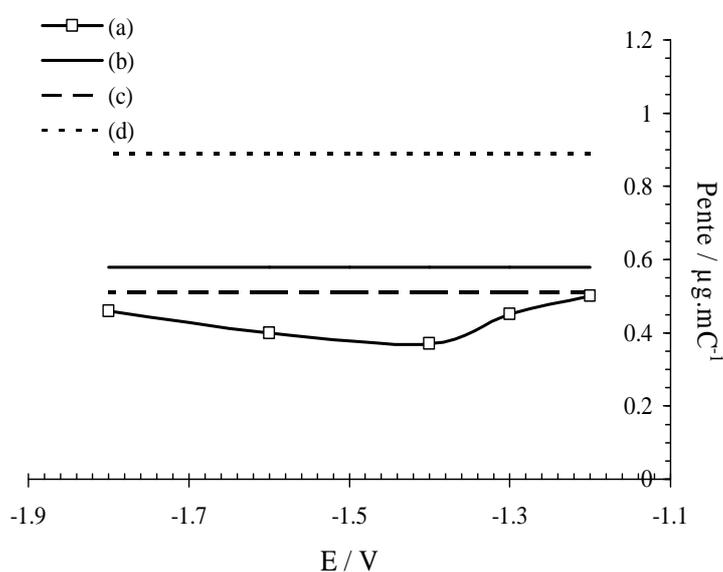


Figure II-41 : Evolution des pentes des droites Δm -Q en fonction du potentiel imposé à un quartz d'or dans un mélange MgCl_2 , FeCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ pH initial ajusté à 8,7. Les droites (b), (c) et (d) correspondent respectivement aux pentes théoriques pour la formation de $[\text{Mg}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}][2\text{Cl}, 4\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Mg}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3^{2-}, 3\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Mg}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}][\text{MgY}, 3\text{H}_2\text{O}]$

La figure II-41 rassemble les valeurs de pentes expérimentales obtenues pour différentes valeurs de potentiel imposé à un quartz en or de microbalance à quartz avec $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Les droites correspondent aux pentes théoriques des réactions de synthèse de divers composés susceptibles de se former dans nos conditions, pyroaurites avec divers ions intercalés et des compositions en feuillets de rapports Mg/Fe 4/2, en considérant un rendement de précipitation de 100% :





En présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, les pentes déduites des courbes expérimentales évoluent un peu avec le potentiel imposé (entre 0,37 et 0,50 $\mu\text{g}/\text{mC}$) mais restent assez proches de la valeur théorique calculée pour la réaction de formation de la pyroaurite avec des ions carbonate intercalés. Les résultats concernant les pentes des droites $\Delta m - Q$ sont assez similaires à ceux obtenus pour l'hydrotalcite.

II.4.2. DOMAINES DE FORMATION

Les films électrodéposés dans des solutions MgCl_2 , FeCl_3 et NaHCO_3 ou MgCl_2 , FeCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ont été analysés en termes de quantité déposée et de composition selon la même procédure que les films d'hydrotalcite (paragraphe II.2.3.4). Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes 3-D donnant la quantité déposée en fonction de la valeur du courant moyen de réduction et du temps d'imposition du potentiel (figure II-42).

L'examen de cette figure permet de dégager les points suivants :

- en présence de NaHCO_3 , les domaines de courant et de temps dans lesquels on forme majoritairement la pyroaurite sont très restreints ; au-delà, il y a formation simultanée de brucite, liée à des limitations d'ordre cinétique déjà évoquées dans le paragraphe II.2.2.2. En conséquence, il ne sera possible de synthétiser par voie électrochimique que des films très minces de pyroaurite,

- en présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, les temps d'imposition conduisant à la formation de la pyroaurite à l'état pur sont plus longs, ce qui permet d'obtenir des films plus épais de cet hydroxyde double lamellaire.

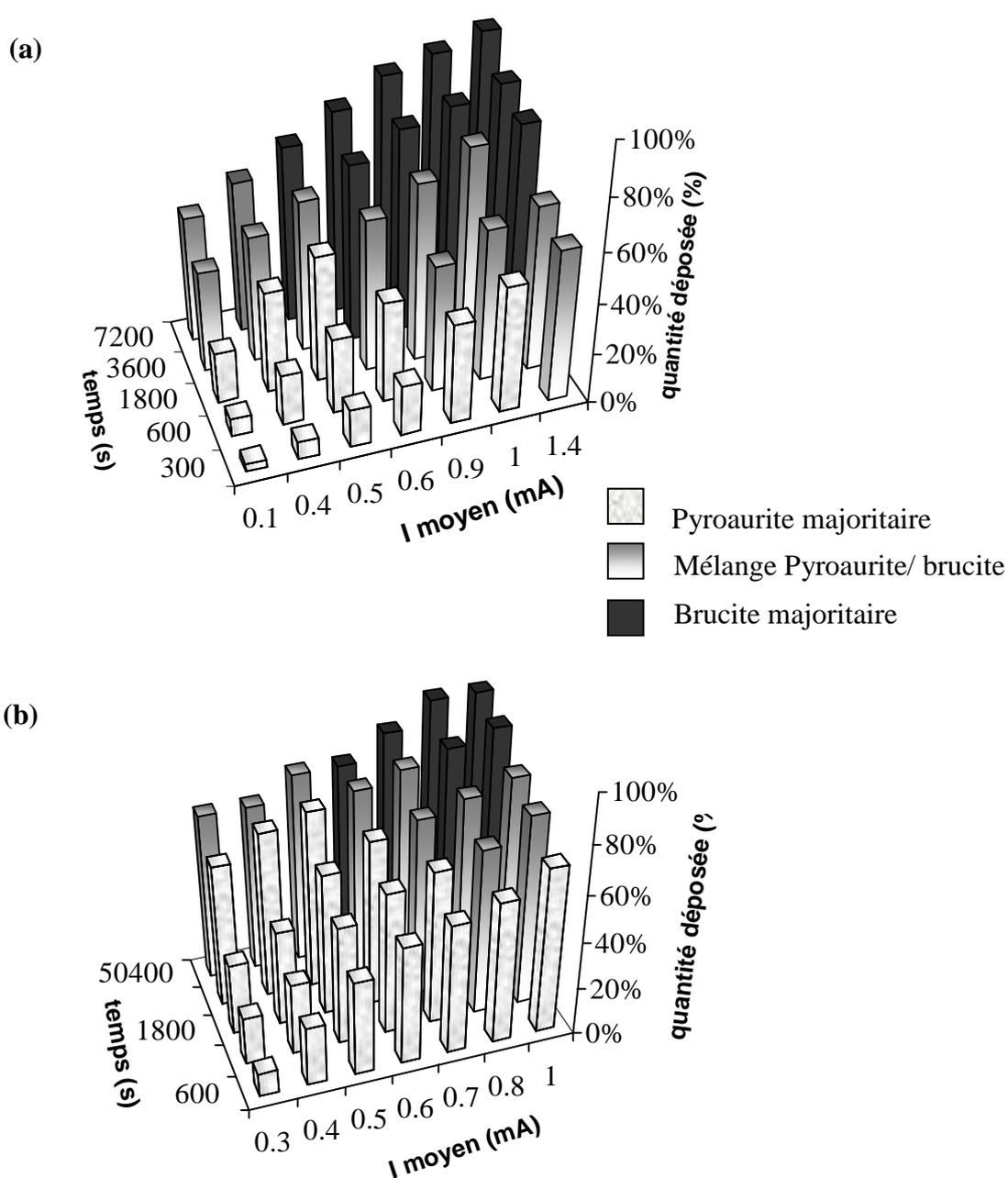


Figure II-42 : Quantité déposée et composition des films synthétisés en milieu (a) $MgCl_2$, $FeCl_3$ et $NaHCO_3$ (pH initial ajusté à 9,2) et (b) $MgCl_2$, $FeCl_3$ et Na_2H_2Y (pH initial ajusté à 8,7) en fonction du courant moyen et du temps de réduction.

Le cliché MEB (figure II-43) du film obtenu en présence de $NaHCO_3$ montre deux morphologies différentes caractéristiques de la pyroaurite et de la brucite. Le spectre infrarouge de ce film (figure II-44) confirme la formation simultanée de ces deux composés

car il présente à la fois les bandes caractéristiques de la pyroaurite et celle de la brucite à 3700 cm^{-1} .

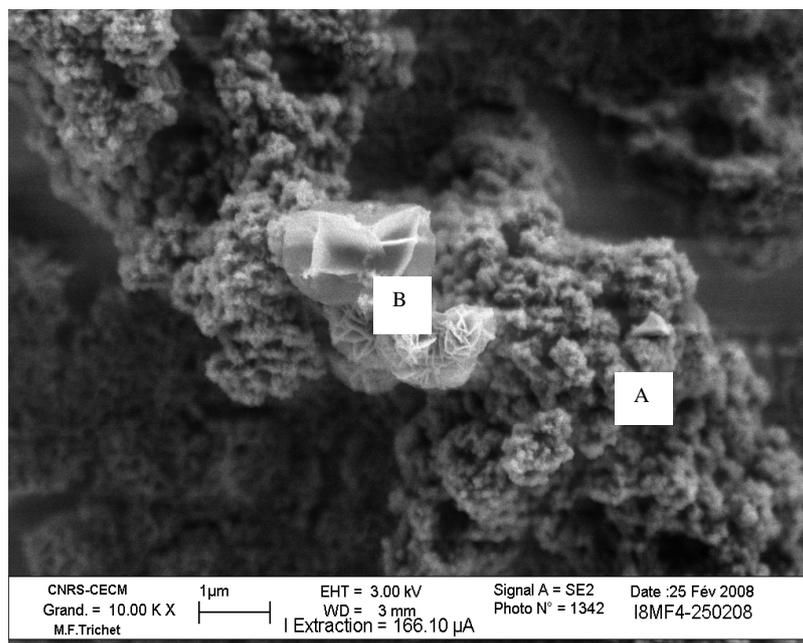


Figure II-43 : Cliché MEB du film obtenu après imposition d'un potentiel de $-1,4\text{ V}$ pendant 600 s ($Q = 410\text{ mC}$, $I\text{ moyen} = 0,68\text{ mA}$) à une électrode d'or dans une solution contenant MgCl_2 , FeCl_3 et NaHCO_3 (pH initial ajusté à pH 9,2). A = pyroaurite ; B = brucite

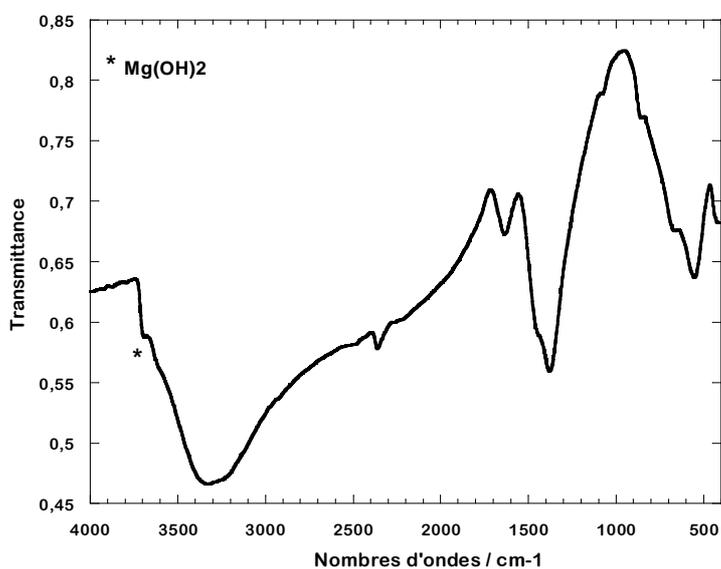


Figure II-44 : Spectre infrarouge du film obtenu après imposition d'un potentiel de $-1,4\text{V}$ pendant 600 s ($Q = 410\text{ mC}$, $I\text{ moyen} = 0,68\text{ mA}$) à une électrode d'or dans une solution contenant MgCl_2 , FeCl_3 et NaHCO_3 (pH initial ajusté à 9,2).

Le cliché MEB du film formé en présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ montre un dépôt plus compact, constitué de particules d'un diamètre de l'ordre de 50 nm (figure II-45).

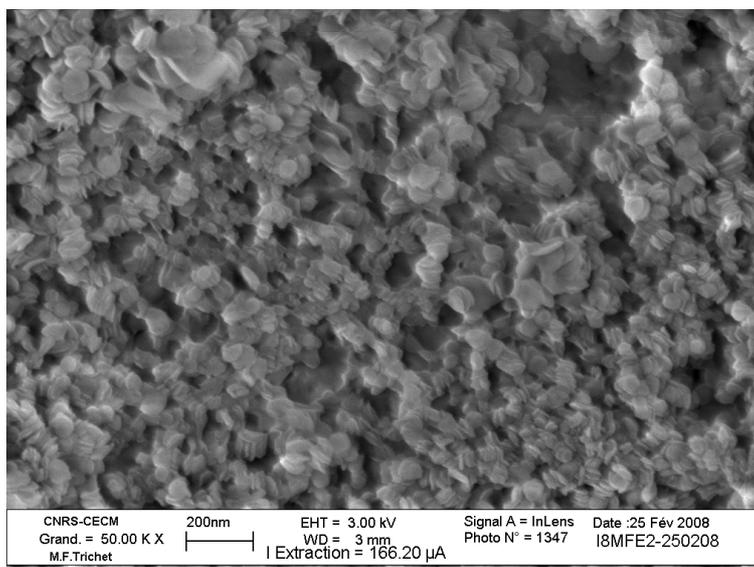


Figure II-45 : Cliché MEB du film obtenu après imposition d'un potentiel de -1,4 V pendant 600 s (Q = 630 mC et I moyen = 1,05 mA) à une électrode d'or dans une solution contenant MgCl_2 , FeCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (pH initial ajusté à 8,7).

L'analyse par spectroscopie infrarouge du film confirme la présence majoritaire de pyroaurite mais elle montre aussi la présence d'EDTA (figure II-46) ; les fréquences des bandes relevées sur le spectre et leurs attributions en fonction des données de la littérature sont rassemblées dans le tableau II-25.

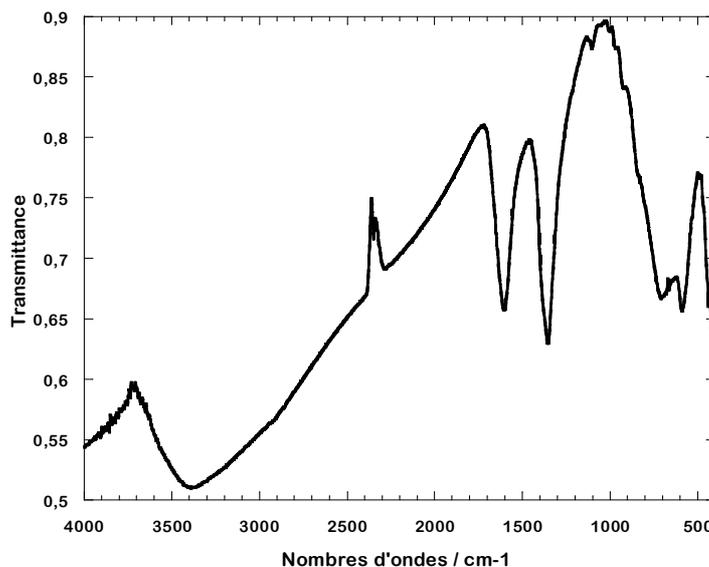


Figure II-46 : Spectre infrarouge du film dont les conditions de synthèse sont indiquées dans la légende de la figure II-45.

Fréquences infrarouge obtenues /cm ⁻¹	Attributions
3500-3200	Mode de vibration νOH des feuillets et l'eau
1640	Mode de déformation OH δ(H ₂ O)
1600	Mode de vibration asymétrique ν ₁ (COO ⁻)
1350	Chevauchement des modes de vibrations symétriques ν ₁ (COO ⁻) et ν ₃ CO ₃ ²⁻ .

Tableau II-25 : Fréquences des bandes du spectre de la figure II-45 et attributions des bandes selon les données de la littérature [22]

II.5. SYNTHÈSE DE FILMS MINCES D'AUTRES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

Dans la partie II.2.2.3, nous avons montré que dans les conditions de cette étude, la synthèse en poudre d'hydroxydes doubles lamellaires était :

- impossible à partir des couples Mg^{II}/Cr^{III} et Ca^{II}/Al^{III}
- possible à partir des couples Fe^{II}/Fe^{III}, Fe^{II}/Al^{III} et Zn^{II}/Al^{III}.

Nous avons cherché à montrer que la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires était aussi possible par voie électrochimique à partir des trois derniers couples.

Les conditions expérimentales de synthèse retenues sont les suivantes : un rapport M^{II}/M^{III} égal à 3, un pH de l'électrolyte fixé par ajout de soude à une valeur située après la précipitation ou la complexation du cation trivalent, au niveau du plateau de pH qui suit ; ce pH a été choisi à partir des résultats de dosage (paragraphe II.2.2.3). Dans les solutions contenant l'espèce Fe^{II}, la synthèse électrochimique a été menée sous barbotage d'argon et les ions HO⁻ ont été synthétisés uniquement par réduction de l'eau afin d'éviter tout processus d'oxydation. Le tableau II-26 résume les différentes conditions de synthèse retenues. Compte tenu de l'ajustement du pH, les espèces Fe(III) et Al(III) sont sous forme de précipités Fe(OH)₃ et Al(OH)₃ en présence de NaHCO₃ et sous forme Al(OH)Y²⁻ et Fe(OH)Y²⁻ en présence de Na₂H₂Y.

	Electrolyte (composition initiale avant ajustement du pH)	Conditions de synthèse
(1)	$\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{NaHCO}_3$	Barbotage d'argon, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} \approx 6,4$
(2)	$\text{FeCl}_2 + \text{AlCl}_3 + \text{NaHCO}_3$	Barbotage d'argon, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} \approx 6,5$
(3)	$\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$	Barbotage d'argon, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} \approx 6,5$
(4)	$\text{FeCl}_2 + \text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$	Barbotage d'argon, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} \approx 6,5$
(5)	$\text{ZnCl}_2 + \text{AlCl}_3 + \text{NaHCO}_3$	Barbotage d'air, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} \approx 6,2$
(6)	$\text{ZnCl}_2 + \text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$	Barbotage d'air, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} \approx 6$

Tableau II-26 : Tableau récapitulatif des conditions de synthèse électrochimique retenues.

II.5.1. SYNTHÈSE DE FILMS MINCES $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ET $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$

La courbe voltampérométrique obtenue dans l'électrolyte FeCl_2 , FeCl_3 et NaHCO_3 présente un processus de réduction entre -0,8 et -1 V puis un mur correspondant à la réduction de l'eau (figure II-47). Le premier processus n'est pas lié à la réduction de l'oxygène dissous car il est éliminé par le barbotage d'argon mais à celle de l'espèce Fe^{II} qui conduit à un dépôt de fer métal à la surface de l'électrode. Nous avons cherché à déposer par voie électrochimique des films d'hydroxyde double lamellaire en imposant différents potentiels entre -0,6 et -1V mais les synthèses ont toujours conduit à un dépôt de fer.

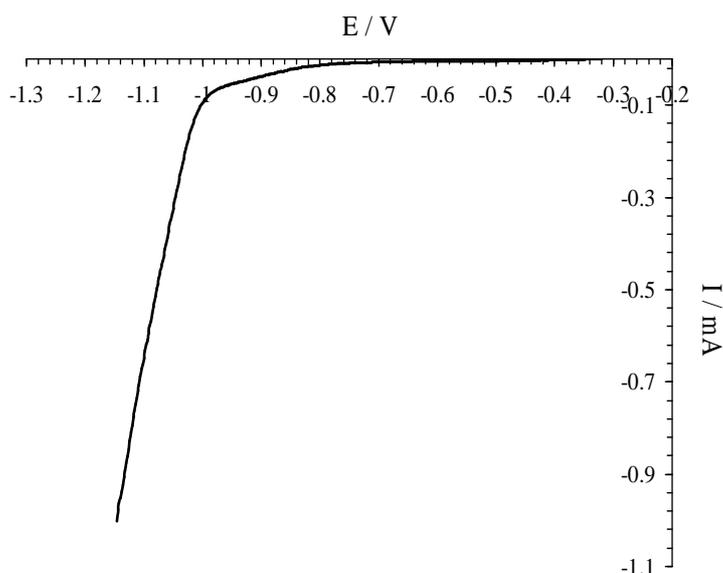


Figure II-47 : Voltampérogramme obtenu à une électrode d'or dans une solution FeCl_2 , FeCl_3 et NaHCO_3 (pH initial ajusté à 8) avec une vitesse de balayage du potentiel de 10 mV/s.

Un dépôt de fer métal est aussi formé quand les synthèses sont conduites dans les électrolytes FeCl_2 , AlCl_3 et NaHCO_3 , FeCl_2 , FeCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ou FeCl_2 , AlCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. En fait, le remplacement de NaHCO_3 par $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ n'a aucune incidence car l'EDTA complexe le cation trivalent et pas l'espèce Fe^{II} .

En conclusion, il est donc impossible de synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires à base de Fe^{II} par cette voie électrochimique.

II.5.2. SYNTHÈSE DE FILMS MINCES A BASE DE $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$

Les synthèses ont tout d'abord été réalisées dans l'électrolyte ZnCl_2 , AlCl_3 et NaHCO_3 agité par barbotage d'air. Les synthèses réalisées en imposant des potentiels situés sur la vague de réduction de l'oxygène, entre -0,5 V et -1,0 V, conduisent à des films très fins (courant moyen autour de 0,04 mA) impossibles à caractériser par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X. Les synthèses effectuées en imposant des potentiels inférieurs à -1,0 V sur le mur de réduction de l'eau, mettent en jeu des courants moyens plus élevés mais conduisent à la formation d'un dépôt de zinc sur l'électrode ; cette formation de zinc métal est en accord avec le potentiel normal du couple Zn^{2+}/Zn (-0,98V/AgCl/Ag, Cl).

Afin d'éviter la formation de zinc métal, nous avons ajouté dans la solution un oxydant soluble, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dont la réaction de réduction met en jeu un électron pour un ion HO^- produit :



Les courbes voltampérométriques reportées sur la Figure II-48 montrent un gain considérable au niveau du courant - un facteur 10 environ - dans la zone de potentiels -0,1 à -1,0V, lié à la réduction de H_2O_2 . Cette production plus importante d'ions HO^- à des potentiels plus élevés permet ainsi de réaliser une réaction de précipitation sans qu'il y ait réduction de l'espèce Zn^{II} .

La courbe voltampérométrique avec addition de H_2O_2 dans la solution présente :

- un précip avant la pseudo-vague de réduction vraisemblablement lié à une concentration trop élevée de H_2O_2 et aux conditions hydrodynamiques non parfaites (agitation de la solution),
- un décalage du mur de réduction vers des potentiels plus cathodiques.

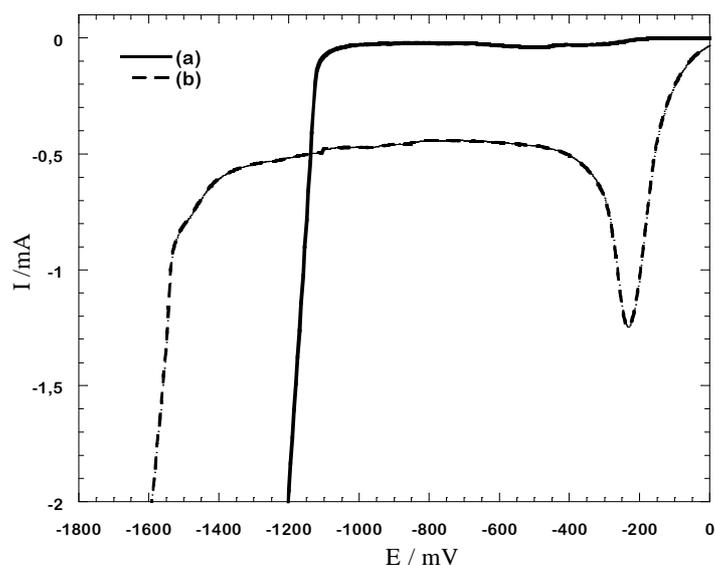


Figure II-48 : Courbes voltampérométriques obtenues sur une électrode d'or dans ZnCl_2 , AlCl_3 et NaHCO_3 sans (a) et avec ajout de H_2O_2 à la concentration de $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ (b) à la vitesse de balayage des potentiels de 10 mV.s^{-1} (pH initial ajusté à 6,2).

Cette solution pour produire des ions HO^- en quantité importante à des potentiels plus élevés est envisageable avec Zn^{II} mais ne peut pas être appliquée à des espèces oxydables comme Fe^{II} car elle conduit à une transformation des espèces.

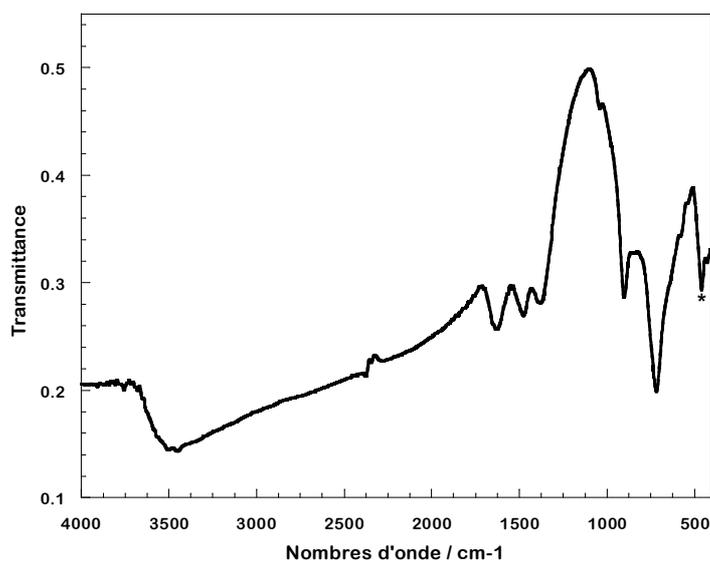


Figure II-49 : Spectre infrarouge du film obtenu pour un potentiel imposé de $-0,1\text{V}$ pendant une heure (I moyen = $0,31 \text{ mA}$, $Q = -1100\text{mC}$) dans l'électrolyte ZnCl_2 , AlCl_3 et NaHCO_3 avec addition de H_2O_2 à la concentration de $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH initial ajusté à 6,2).

La figure II-49 présente le spectre infrarouge du film obtenu dans $ZnCl_2$, $AlCl_3$ et $NaHCO_3$ avec ajout de H_2O_2 . Les fréquences des bandes de ce spectre et leurs attributions en fonction des données de la littérature [62,63] sont rassemblées dans le tableau II-27. La comparaison de ce spectre avec celui obtenu pour la synthèse sous forme de poudre (figure II-21), et avec celui du précipité obtenu au cours du dosage d'un mélange $ZnCl_2$ et $NaHCO_3$ par la soude (annexe A) permet de conclure que le film est constitué d'un mélange de simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2$, H_2O et zincite ZnO (bande à 465 cm^{-1}) [64,65].

Fréquences infrarouge / cm^{-1}	Attributions
3500	Mode de vibration νHO^- lié à un Zn^{II}
1630	Mode de vibration des molécules d'eau
1475	Mode de vibration symétrique C-O des carbonates adsorbés
1377	Mode de vibration asymétrique C-O des carbonates
900	Mode de vibration $\nu_1 Zn-OH$ de la simonkolleite
717	Mode de vibration $\nu_1 Zn-OH$ de la simonkolleite
457	Mode de vibration $\nu Zn-O$

Tableau II-27 : Fréquence des bandes du spectre de la figure II-48 et attributions des bandes selon la littérature [64-66].

Le diagramme de diffraction des rayons X de ce film (figure II-50) confirme la présence de ces deux composés car toutes les raies du diagramme (tableau II-28) ont pu être attribuées en se basant sur les fiches JCPDS de ZnO et de $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$. Ceci n'exclut pas la présence minoritaire de la gahnite $ZnAl_2O_4$ dont les raies principales sont marquées par (+) sur la figure II-50.

Quelle que soit la valeur de potentiel imposé dans le domaine de potentiels entre 0V à -1,2V, nous avons toujours obtenu des films constitués majoritairement de zincite et de simonkolleite.

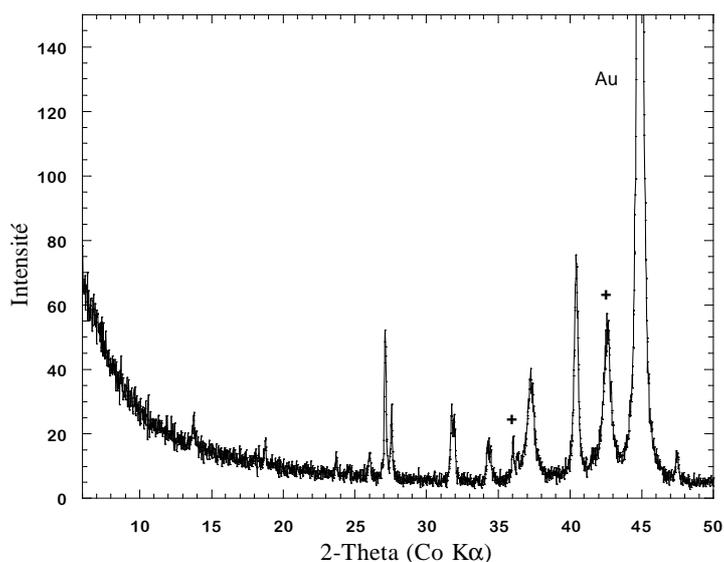


Figure II-50 : Diagramme de diffraction des rayons X du film électrodéposé au potentiel de -0,1 V pendant une heure (I moyen = 0,31 mA, Q = 1100 mC) dans l'électrolyte $ZnCl_2$, $AlCl_3$ et $NaHCO_3$ avec addition de H_2O_2 à la concentration de $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH initial ajusté à 6,2).

Raies obtenues (2-theta)	ZnO (JCPDS 36-1451)			$Zn_5(OH)_8Cl_2, H_2O$ (JCPDS 07-0155)		
	2 theta	I (%)	hkl	2 theta	I(%)	hkl
13,70				13,05	100	003
18,69				19,25	20	101
26,02				25,72	20	104
27,05				28,94	25	015
31,76				32,78	35	110
34,30				35,43	30	113
36				36,21	25	107
37,31	31,77	57	100	38,32	55	021
40,41	40,19	44	002	39,12	65	202
42,66	42,36	100	101			

Tableau II-28 : Positions en 2θ des raies relevées sur le spectre de diffraction de la figure II- 49 et des raies caractéristiques des composés ZnO et $Zn_5(OH)_8Cl_2, H_2O$.

Par la suite une série de synthèse a été réalisée dans l'électrolyte $ZnCl_2$, $AlCl_3$ et Na_2H_2Y (le pH est fixé préalablement à 6) agité par barbotage d'air. Le voltampérogramme obtenu est

similaire à celui présenté en figure II-48a. Les synthèses réalisées en imposant des potentiels situés sur la vague de réduction de l'oxygène, entre -0,5 V et -0,8 V, conduisent à des films très fins (courant moyen autour de 0,045 mA) impossibles à caractériser par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X. Pour les synthèses effectuées en imposant un potentiel entre -0,9 V et -1,1 V et contrairement aux résultats trouvés pour les synthèses en électrolyte $ZnCl_2$, $AlCl_3$ et $NaHCO_3$, un film blanc recouvre la surface d'électrode. La formation d'un dépôt métallique de zinc n'a lieu que pour des potentiels inférieurs à -1,2V /AgCl/Ag, en raison de l'effet complexant de l'EDTA.

La figure II-51 donne le spectre infrarouge pour le film formé à un potentiel de -1 V pendant un temps d'imposition de 1800s. L'analyse de ce spectre montre principalement les différentes bandes caractéristiques de l'EDTA adsorbé à savoir la bande à 2950 cm^{-1} attribuée à $\nu C-H$ du groupement alkyl et les deux bandes à 1600 et 1400 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux modes de vibration symétrique et asymétrique de νCOO^- . L'absence des bandes des carbonates (1360 cm^{-1}) et de l'eau intercalés (1630 cm^{-1}) sur ce spectre, suggère que le composé formé n'a pas une structure d'hydroxyde double lamellaire. En plus, par comparaison avec le spectre présenté en figure II-49 et le tableau II-27, aucune bande caractéristique de la simonkolleite n'a été identifiée sur la figure II-51.

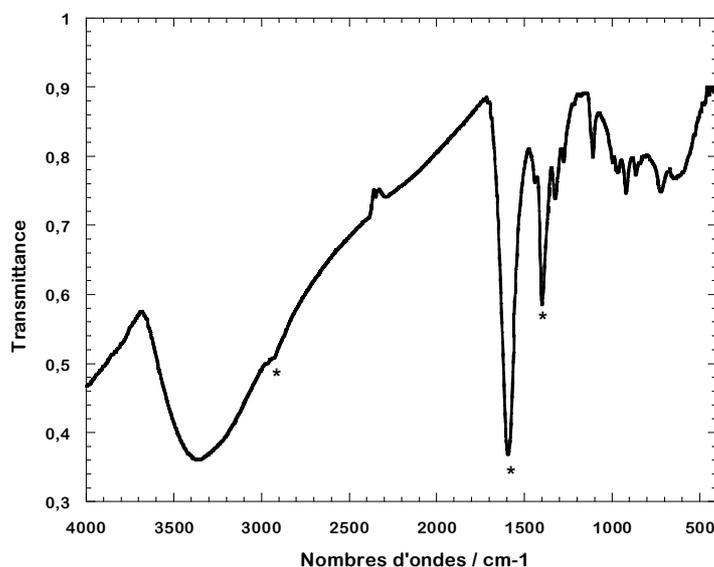


Figure II-51 : Spectre infrarouge du film obtenu pour un potentiel imposé de -1 V pendant 1800s (I moyen = 0,1 mA, Q =191mC) dans l'électrolyte $ZnCl_2$, $AlCl_3$ et Na_2H_2Y (pH initial ajusté à 6).

L'analyse du film par diffraction des rayons X (figure II-52) montre à part la raie intense à $44,80^\circ$ correspondante au support (Au), trois raies qui sortent respectivement à $37,23^\circ$; $40,40^\circ$ et $42,51^\circ$ et qui correspondent, d'après la fiche JCPDS 03-891, à la zincite ZnO. Aucune des raies caractéristiques d'un hydroxyde double lamellaire ou de la simonkolleite n'ont été observées.

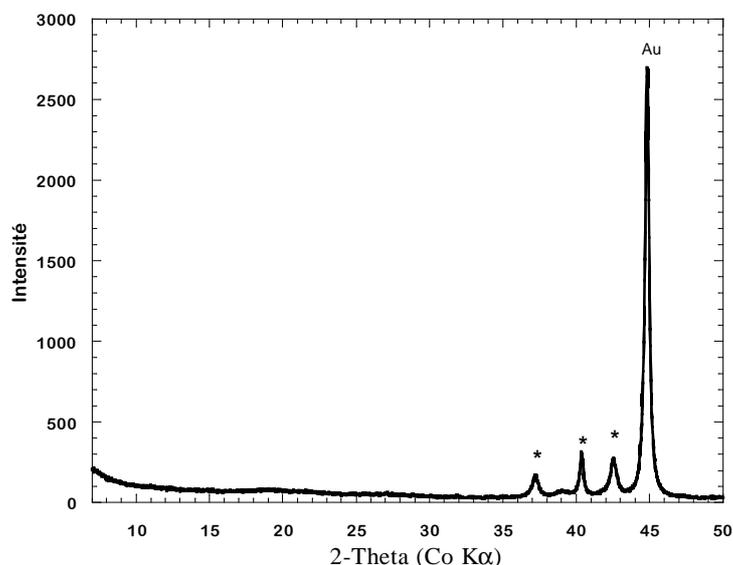


Figure II-52 : Diagramme de diffraction des rayons X du film électrodéposé au potentiel de -1 V/ AgCl/Ag pendant 1800s (I moyen = 0,1mA, Q = 191mC) dans l'électrolyte ZnCl₂, AlCl₃ et Na₂H₂Y (pH initial ajusté à 6).

Enfin, on peut noter que dans l'électrolyte ZnCl₂, AlCl₃ et Na₂H₂Y, l'ajout de l'eau oxygénée n'a aucune influence sur la nature du film formé (ZnO avec EDTA fixé à la surface). Cependant comme dans le cas de la synthèse en milieu carbonate, l'ajout de H₂O₂ permet d'élargir le domaine de potentiel imposé pour la formation du film mince.

II.5.3. DISCUSSION

Nous avons montré que la formation d'hydroxydes doubles lamellaires, par réduction électrochimique de l'eau s'avère difficile lorsque la solution contient des ions métalliques divalents réductibles (Fe^{II} ou Zn^{II}) car il y a formation simultanée d'un dépôt métallique qui consomme ces espèces. Dans le cas du zinc, l'ajout de l'oxydant H₂O₂ ou la synthèse en milieu complexant Na₂H₂Y permettent de retarder la formation de ce dépôt mais malheureusement, ce sont d'autres composés (simonkolleite et/ou zincite) qui se forment. Les

films de zincite (ZnO) peuvent être cependant intéressants dans le domaine des diodes à laser, transistors, supports pour cellules solaires [67-71] et dans le domaine des biocapteurs [72]. Enfin, il est à rappeler que la synthèse du film mince de Zn-Al-NO₃ a été obtenue dans la littérature [4] par réduction des ions nitrates.

II.6. CONCLUSION

Les dosages de solutions contenant des cations trivalents et divalents avec NaHCO₃ ou Na₂H₂Y nous ont permis de préciser la nature des précipités formés lors de l'addition de la soude et les conditions de formation des hydroxydes doubles lamellaires. Ces conditions ont été ensuite utilisées pour les synthèses de films minces d'hydroxydes doubles lamellaires sur support inerte d'or. La formation de ces composés est induite par une augmentation locale de pH résultant de la réduction électrochimique d'espèces telles que H₂O, O₂ ou H₂O₂. Nous avons réussi à former des films minces constitués uniquement d'hydrotalcite ou de pyroaurite. Ces films sur support conducteur d'or seront utilisés dans le chapitre III en tant qu'électrodes modifiées pour des études électroanalytiques ou comme matrices inorganiques de biomolécules/enzymes pour la réalisation de biocapteurs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Indira, M. Dixit, P. V. Kamath, *Journal of Power Sources*, 52, (1994), 93-97.
- [2] E. Scavetta, A. Mignani, D. Prandstraller, D. Tonelli, *Chem. Mat.*, 19, (2007), 4523-4529.
- [3] S. Peulon, L. Legrand, H. Antony, A. Chausse, *Electrochemistry Communications*, 5, (2003), 208-213.
- [4] M. S. Yarger, E. M. P. Steinmiller, K.S. Choi, *Inorganic Chemistry*, 47, (2008), 5859-5865.
- [5] J. W. Boclair, P. S. Braterman, *Chem. Mat.*, 11, (1999), 298-302.
- [6] D. Lincot, *thin solid Films*, 487, (2005), 40-48.
- [7] P. M. S. Monk, S.L. Chester, D.S. Higham, *Electrochim. Acta.*, 39, (1994), 2277-2284.
- [8] J.S. Wellings, N.B. Chaure, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, *Thin Solid Films*, 516, (2008), 3893-3898.
- [9] J. Ismail, M. F. Ahmed, P. Vishnu Kamath, G. N. Subbanna, S. Uma, J. Gopalakrishnan, *Journal of Solid State Chemistry*, 114, (1995), 550-555.
- [10] T. Palanisamy, Y.K. Kao, D. Fritts, J.T. Maloy, *J. Electrochem. Soc.*, 127, (1980), 2535.
- [11] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzain, B. Tribollet, *Electrochim. Acta.*, 43, (1998), 1891-1901.
- [12] A. Tsyganok, A. Sayari, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, (2006), 1830-1841.
- [13] Dean, J. A., *Langes Handbok of Chemistry*, 14th ed.(1992), McGraw-Hill : New York.
- [14] H. Tamura, J. Chiba, Masahiro Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M.Tabata, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, (2006), 648-654.
- [15] Smith MR, Martell AE, *Crystal stability constants, volume 4, Inorganic complexes*, (1976), New York Plenum Press
- [16] J.J. Morgan, W. Stumm, *Aquatic Chemistry*, third ed. (1996), Wiley, New York, 326-362.
- [17] F. Risacher, B. Fritz, *Sci. Géol., Bul*, 37, (1984), 229-237.
- [18] T. Kameda, S. Saito, Y. Umetsu, *Separation and Purification Technology*, 47, (2005), 20-26.
- [19] A. I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa, *Journal of Catalysis*, 213, (2003), 191-203.
- [20] F. Malherbe, J.P. Besse, *Journal of Solid State Chemistry*, 155, (2000), 332-341.

- [21] J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J.P. Besse, *Applied Clay Science*, 18, (2001), 255-264.
- [22] M.R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M.C. Hermosín, M.A. Ulibarri, *Applied Clay Science*, 32, (2006), 245–251.
- [23] A. Vaccari, *Catalysis Today*, 41, (1998), 53-71.
- [24] R. Allmann, *Acta Cryst. B* 24, (1968), 972-977.
- [25] X. Duan, D.G. Evans, M.P. Mingos, editor, *Layered Double Hydroxides, Structure and Bonding*, Springer Berlin Heidelberg, New York, (2005).
- [26] H. C. B. Hansen, C. B. Koch, *Applied Clay Science*, 10, (1995), 5-19.
- [27] H. Zhang, K. Zou, H. Sun, X. Duan, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, (2005), 3485–3493
- [28] O. P. Ferreira, O. L. Alves, D. X. Gouveia, A. G. S. Filho, José A.C. de Paiva, J. M. Filho, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, (2004), 3058–3069.
- [29] <http://cdalpha.univ-lyon1.fr/materiel/d8/Sherrer.htm>
- [30] L. Raki, D. G. Rancourt, C. Detellier, *Chem. Mat.*, 7, (1995), 221-224.
- [31] W. Meng, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *Materials Research Bulletin*, 39, (2004), 1185-1193.
- [32] J.A. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, T. Lopez, R.GO, M.E. Lanos, E. Lopez-salinas, *Materials Letters*, 35, (1998), 317-323.
- [33] A.S. Prakash, P. Vishnu Kamath, M.S. Hegde, *Materials Research Bulletin*, 35, (2000), 2189-2197.
- [34] R.A. Nyquist, R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, ACADEMIC PRESS, INC. (LONDON), (1971).
- [35] S. Alonso, A. Palomo, *Cement and Concrete Research*, 31, (2001), 25-30.
- [36] A.V. Radha, P. Vishnu Kamath, C. Shivakumara, *Solid State Sciences*, 7, (2005), 1180-1187.
- [37] R. Aissa, M. Francois, C. Ruby, F. Fauth, G. Medjahdi, M. Abdelmoula, J.-M.R. Génin, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, (2006), 1016–1019
- [38] L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Génin, A. Chaussé, J-M.R. Génin, *electrochimica Acta*, 46, (2001), 1815-1822.
- [39] T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaira, *corros. Sci.*, 14, (1974), 131-149.
- [40] W. Yang, Y. Kim, P. K.T. Liu, M. Sahimi, *Chemical Engineering Science*, 57, (2002), 2945-2953.

- [41] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, *Polymer Degradation and Stability*, 91, (2006), 789-794.
- [42] L. Legrand, A. El Figuigui, F. Mercier, A. Chaussé, *Environ. Sci. Technol.*, 38, (2004), 4587-4595.
- [43] H. C. B. Hansen., *Clay Minerals*, 24, (1989), 663-669.
- [44] L. Legrand, S. Savoye, A. Chausse, R. Messina, *Electrochimica Acta*, 46, (2000), 111-117.
- [45] L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chaussé, R. Messina, *corrosion science*, 43, (2001), 1739-1749.
- [46] H. Antony, A. Labrit, J.C. Rouchaud, L. Legrand, and A. Chaussé, 53, (2008), 7173-7181.
- [47] V. Lair, H. Antony, L. Legrand, A. Chausse, *Corrosion Science*, 48, (2006), 2050–2063.
- [48] C. Ruby, R. Aïssa, A. Géhin, J. Cortot, M. Abdelmoula, J.-M. Génin, *C. R. Geoscience*, 338, (2006), 420–432.
- [49] F. Bocher, A. Géhin, C. Ruby, J. Ghanbaja, M. Abdelmoula, J.-M. R. Génin, *Solid State Sciences*, 6, (2004), 117–124.
- [50] R.M. Taylor, *Clay Miner.*, 15, (1980), 369.
- [51] T. Ishiawa, Y. Kondo, A. Yasukawa, K. Kandori, *corrosion Science*, 40, (1998), 1239-1251.
- [52] <http://www.webmineral.com/data/Simonkolleite.shtml>.
- [53] L. G. Sillén, *Stability constants of Metal-Ion complexes*, section I *inorganic Ligands*, London, the chemical society, Burlington House W., 1, (1964).
- [54] F. Rosalbino, E. Angelini, D. Macciò, A. Saccone, S. Delfino, *Electrochimica Acta*, 54, (2009), 1204–1209.
- [55] N. Boshkov, K. Petrov, D. Kovacheva, S. Vitkova, S. Nemska, *Electrochimica Acta*, 51, (2005), 77–84.
- [56] M. Roche, J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy, D. Bauer, *Chimie des solutions*, Technique et Documentation-Lavoisier, (1990).
- [57] T. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Kandori, T. Nakayama, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, (2006), 1110-1118.
- [58] X. Wei, D. Chen, *Materials Letters*, 60, (2006), 823–827.
- [59] Z. Grubac, M. Metikoshukovic, *Thin Solid Films*, 413, (2002), 248-25.

- [60] H. Antony, S. Peulon, L. Legrand, A. Chausse, *Electrochimica Acta*, 50, (2004), 1015-1021.
- [61] Allmann R , Jepsen H P , *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte*, (1969) p.544-551, <http://www.webmineral.com/data/Hydrotalcite.shtml>.
- [62] T. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Kandori, T. Nakayama, *Coloids and surfaces A: physicochm. Eng. Aspects*, 293, (2007), 135-145.
- [63] Z. Li, X. Shen, X. Feng, P. Wang, Z. Wu, *Thermochimica acta*, 438, (2005), 102-106.
- [64] S.C. Singh, R. Gopal, *Physica E.*, 40, (2008), 724–730.
- [65] T. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Kandori, T. Nakayama, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, (2006), 1110-1118.
- [66] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, *Polymer Degradation and Stability*, 91, (2006), 789-794
- [67] S. Y. Lee, E.S. Shim, H.S. Kang, S.S. Pang, *Thin Solid Films*, 473, (2005), 31-34.
- [68] D.C. Look, *Mater. Sci. Eng., B*, 80, (2001), 383-387.
- [69] E. Fortunato, T.P. Barquinha, A. Pimentel, A. Goncalves, A. Marques, L. Perreira, R. Martins, *Thin Solid Films* ,487, (2005), 205-211.
- [70] D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla, *Thin Solid Films*, 480, (2005), 99-109.
- [71] J.S. Wellings, N.B. Chaure, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, *Thin Solid Films*, 516, (2008), 3893-3898.
- [72] W. Zhang, T. Yang, D. Huang, K. Jiao, G. Li, *Journal of Membrane Science*, 325, (2008), 245-251.

CHAPITRE III :
BIOCAPTEURS A MATRICES HDL
ELECTRODEPOSEES

III.1. INTRODUCTION	- 133 -
III.2. ETUDES ELECTROCHIMIQUES DES ELECTRODES MODIFIEES PT/HDL ELECTRODEPOSES	- 133 -
III.2.1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES MATRICES HDL .	- 133 -
III.2.2 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME FERRICYANURE/FERROCYANURE	- 136 -
III.2.3. DETECTION ELECTROCHIMIQUE DE H ₂ O ₂ ET NADH.....	- 143 -
<i>III.2.3.1. Détection électrochimique H₂O₂.....</i>	<i>- 144 -</i>
<i>III.2.3.2. Détection électrochimique de NADH</i>	<i>- 146 -</i>
III.2.4. CONCLUSION.....	- 148 -
III.3. BIOCAPTEURS PT/HDL+ENZYME ELECTRODEPOSES	- 149 -
III.3.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES BIOCAPTEURS ETUDIES	- 149 -
<i>III.3.1.1. Biocapteurs à glucose.....</i>	<i>- 149 -</i>
<i>III.3.1.2. Biocapteurs à lactate</i>	<i>- 151 -</i>
III.3.2. FABRICATION DES BIOCAPTEURS A GLUCOSE ET LACTATE	- 152 -
III.3.3. ETUDES DES BIOCAPTEURS PT/HDL+GOX ELECTRODEPOSES.....	- 153 -
<i>III.3.3.1. Caractérisations physico-chimiques.....</i>	<i>- 154 -</i>
<i>III.3.3.2. Réponse ampérométrique</i>	<i>- 156 -</i>
<i>III.3.3.3. Influence des conditions de synthèse sur les réponses ampérométriques</i>	<i>- 157 -</i>
<i>III.3.3.4. Discussion.....</i>	<i>- 161 -</i>
III.3.4. ETUDE DE BIOCAPTEURS PT/HDL+LDH ELECTRODEPOSES	- 162 -
<i>III.3.4.1. Caractérisations physico-chimiques.....</i>	<i>- 162 -</i>
<i>III.3.4.2. Réponse ampérométrique</i>	<i>- 163 -</i>
<i>III.3.4.3. Influence des conditions de synthèse sur les réponses ampérométriques</i>	<i>- 165 -</i>
<i>III.3.4.4. Discussion.....</i>	<i>- 167 -</i>

III.4. CONCLUSION - 168 -

BIBLIOGRAPHIE - 169 -

III.1. INTRODUCTION

L'analyse bibliographique du chapitre I a montré que les hydroxydes doubles lamellaires pouvaient constituer des matrices inorganiques pour l'immobilisation de polluants organiques [1] ou inorganiques [2], et de composés biologiques [3]. Dans le chapitre II, nous avons défini les conditions opératoires d'obtention de films d'hydroxydes doubles lamellaires sur support conducteur inerte. Dans ce chapitre III, nous étudierons tout d'abord la réponse électrochimique d'électrodes constituées d'un film d'hydroxydes doubles lamellaires à des molécules-sondes électroactives ou à des produits d'intérêt pour les biocapteurs que nous souhaitons développer. Nous présenterons ensuite les deux biocapteurs que nous avons étudiés basés sur un film d'hydroxyde double lamellaire (pyroaurite ou hydrotalcite) déposé sur un support conducteur de platine dans lequel est incorporée une enzyme (glucose oxydase ou lactate déshydrogénase) et leurs performances pour le dosage des substrats glucose et lactate.

III.2. ETUDES ELECTROCHIMIQUES DES ELECTRODES MODIFIEES PT/HDL ELECTRODEPOSES

III.2.1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES MATRICES HDL

Afin de bien cerner le comportement électrochimique des électrodes modifiées, nous avons choisi de mettre en œuvre la chronopotentiométrie ou la voltampérométrie sur :

- des électrodes composites constituées d'un mélange - hydroxyde double lamellaire et graphite dans les proportions massiques 20-80 - compacté sur grille d'inox. L'hydroxyde double lamellaire a été obtenu au cours de l'ajout de base à des solutions contenant M(III)/M(II) (chapitre II paragraphe II.2) ; le précipité est simplement filtré puis séché.

- des électrodes constituées d'un support conducteur sur lequel l'hydroxyde double lamellaire a été déposé par voie électrochimique (chapitre II paragraphes II.3 et II.4), appelées par la suite électrodes modifiées.

Le comportement électrochimique du graphite pur et d'un mélange hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -graphite a été également étudié. Le protocole expérimental est donné en annexe D.

Les figures III.1 et III.2 reportent les évolutions de potentiel d'électrodes composites ou d'électrodes modifiées en fonction de la quantité d'électricité mise en jeu en réduction. Le potentiel de l'électrode de graphite (figure III-1a) chute rapidement pour se stabiliser au niveau du palier de réduction de l'électrolyte, vers -1,03 V indiquant que le graphite utilisé n'est pas électroactif dans la zone de potentiels entre -0,2 et -1 V. La réduction de l'hydroxyde ferrique dans l'électrode composite (figure III-1b) met en jeu une quantité d'électricité importante de l'ordre de $800 \text{ mC} \cdot \text{mg}^{-1}$ correspondant à la réduction de Fe(III) en Fe(II) avec un rendement de l'ordre de 92-93%. Aucun processus électrochimique n'est visible sur les courbes de réduction d'électrodes composites (figures III-1c et III-1d) ou d'électrodes modifiées à base d'hydrotalcite ou de pyroaurite (figures III.2b et III.2c). Ce résultat était attendu dans le cas de l'hydrotalcite dans la mesure où ce composé ne contient que du magnésium et de l'aluminium qui ne sont pas électroactifs en milieu aqueux. Par contre, ce résultat est plus surprenant dans le cas de la pyroaurite compte tenu de la présence de Fe au degré d'oxydation +III dans la composition de ce composé. Nous montrons donc que cette espèce lorsqu'elle est présente dans les feuillets de la pyroaurite n'est plus réductible électrochimiquement. Ce résultat est différent de celui obtenu avec la rouille verte carbonatée pour laquelle une réduction partielle du Fe (III) a été mise en évidence [4]. Cette différence de comportement est sans doute liée à une différence de conductivité électronique entre les deux hydroxydes doubles lamellaires. Un processus de réduction engageant une faible quantité d'électricité de l'ordre de $40 \text{ mC} \cdot \text{mg}^{-1}$ correspondant à un rendement de réduction de l'ordre de 10% est visible lorsque le complexe ferrique $\text{Fe}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$ est présent en surface de l'hydroxyde double lamellaire en poudre (figure III-3a).

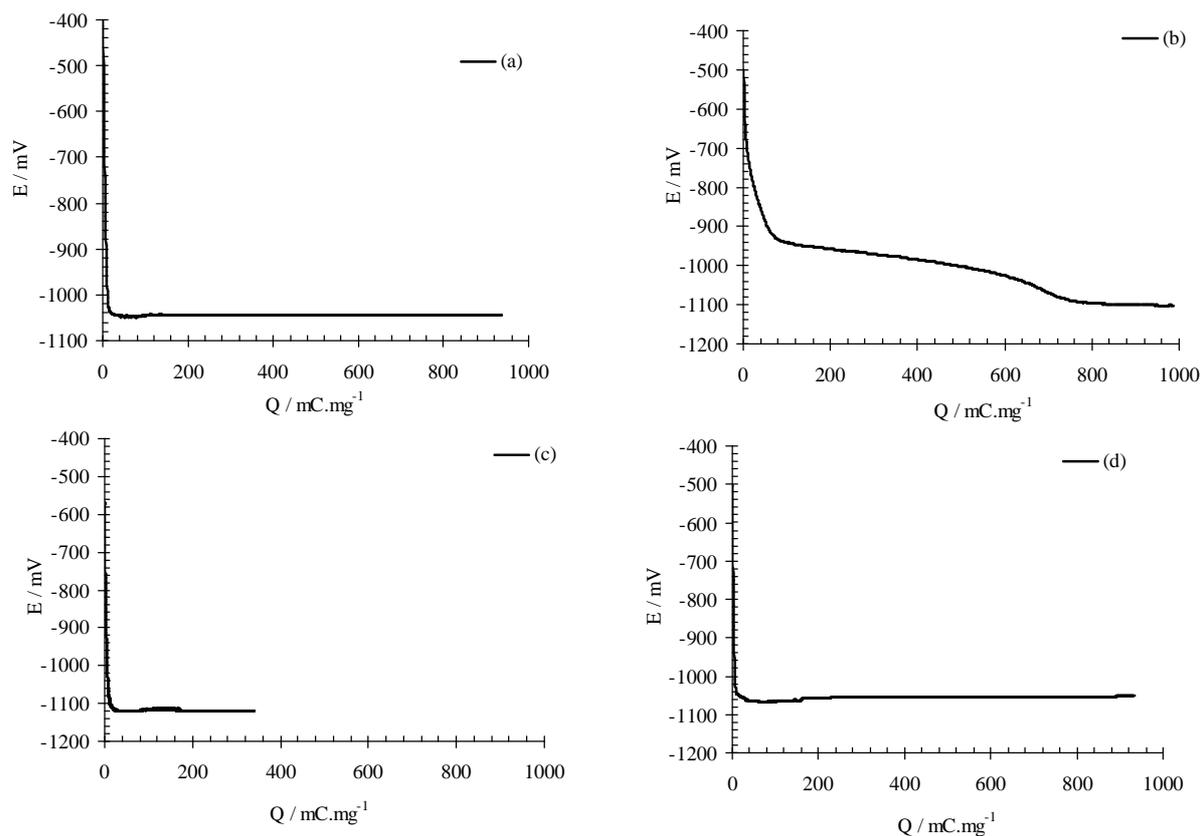


Figure III-1 : Evolution du potentiel E en fonction de la quantité d'électricité mise en jeu au cours de la réduction électrochimique à courant imposé ($I_c = -25 \mu\text{A.mg}^{-1}$) d'électrodes composites (20% composé-80% graphite) dans une solution KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH~7 et 20°C : (a) graphite seul, (b) hydroxyde ferrique Fe(OH)_3 -graphite, (c) $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ -graphite et (d) $[\text{Mg-Fe-CO}_3]$ -graphite.

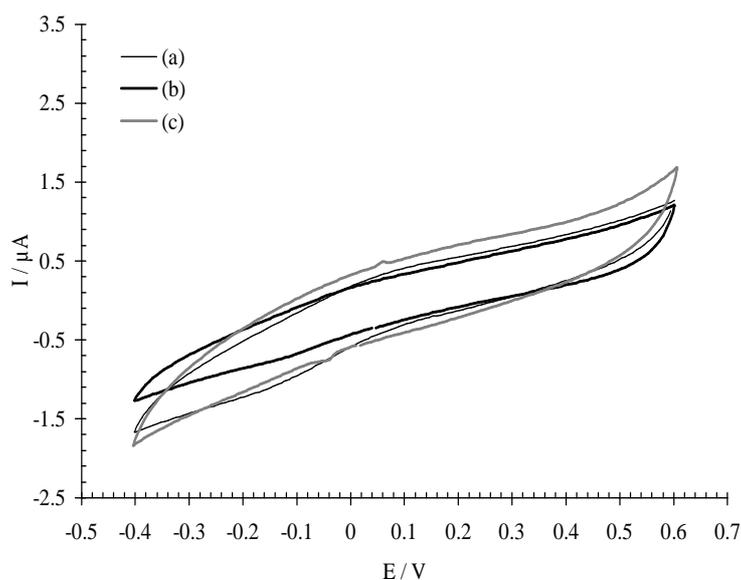


Figure III-2 : Voltampérogrammes obtenus dans un électrolyte KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH~7 et 20°C avec : (a) une électrode de platine nue, (b) une électrode modifiée $\text{Pt}/[\text{Mg-Al-CO}_3]$ et (c) une électrode modifiée $\text{Pt}/[\text{Mg-Fe-CO}_3]$ à la vitesse de balayage du potentiel de 10 mV.s^{-1} .

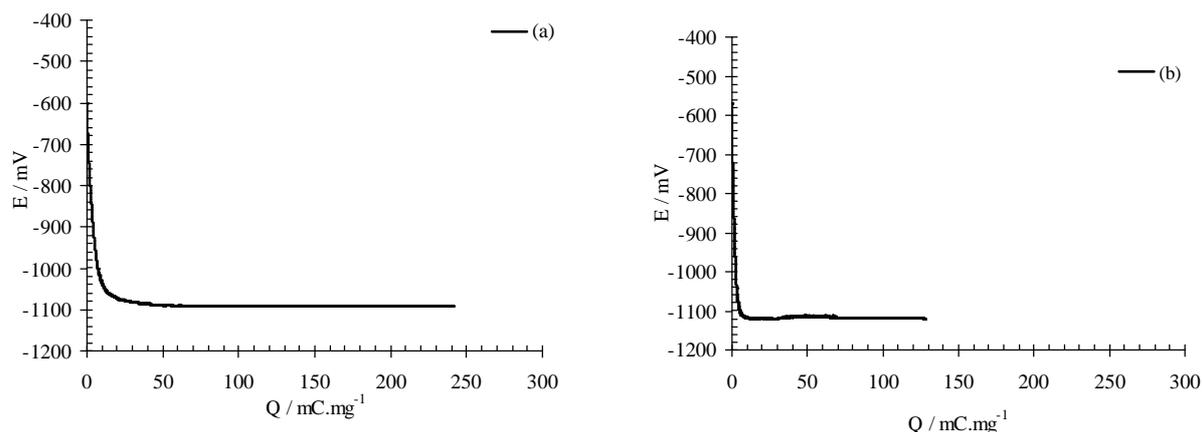


Figure III-3 : Evolution du potentiel E en fonction de la quantité d'électricité au cours de la réduction électrochimique à courant imposé ($I_c = -25 \mu\text{A.mg}^{-1}$) d'électrodes composites (20% composé-80% graphite) dans une solution KCl 0,1 mol.L⁻¹ pH-7 et 25°C. (a) [Mg-Fe-EDTA] et (b) [Mg-Al-EDTA].

III.2.2 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME FERRICYANURE/FERROCYANURE

Le couple ferricyanure/ferrocyanure est une sonde électrochimique très largement utilisée dans les travaux relatifs aux électrodes modifiées. Ce couple basé sur l'échange électronique suivant :



est en effet réversible sur des électrodes métalliques classiques ; une différence de réponses électrochimiques entre une électrode nue et une électrode recouverte d'un dépôt permet d'émettre des conclusions sur le dépôt (porosité...).

Les études ont été réalisées sur des électrodes de platine sur lesquelles ont été électrodéposées des films minces d'hydrotalcite ou de pyroaurite, en régime de diffusion naturelle (électrode et solution immobiles).

La figure III-4 montre les voltampérogrammes obtenus avec une électrode de platine nue (courbe (a)) et une électrode de platine modifiée avec un film d'hydrotalcite (courbe (b)) dans une solution contenant KCl et K₃Fe(CN)₆. La courbe (c) est relative à une électrode de platine modifiée avec un film d'hydrotalcite dans une solution de KCl.

La courbe (a) donne des informations sur le comportement électrochimique du couple Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ dans nos conditions expérimentales. La position des processus en

réduction et en oxydation est compatible avec le potentiel standard du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ de la littérature ($E^\circ = 0,36 \text{ V/ENH}$ ou $0,15 \text{ V}$ par rapport à l'électrode de référence AgCl/Ag, Cl^-). Par contre, l'écart en potentiel (ΔE_p) entre le pic de réduction ($E_{p,c} = 0,08 \text{ V}$) et le pic d'oxydation ($E_{p,a} = 0,2 \text{ V}$) est supérieur à celui attendu pour un système réversible mettant en jeu un électron (120 mV , au lieu de 59 mV). Ce résultat suggère que dans nos conditions expérimentales, le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ est un système quasi-réversible, résultat proche de celui trouvé par Therias et coll. avec une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de HDL [Zn-Cr-Cl] [5]. La courbe (b) obtenue avec l'électrode modifiée $\text{Pt}[\text{Mg-Al-CO}_3]$ est très similaire à la courbe (a) suggérant que le film mince d'hydrotalcite n'induit pas de modification notable du comportement électrochimique du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Ce résultat conduit à émettre l'hypothèse suivante : la porosité du film d'hydrotalcite (cf. cliché MEB figure II.31 du chapitre II) est suffisamment importante pour que le film ne présente aucun caractère bloquant vis à vis de la diffusion d'une espèce électroactive soluble. L'hypothèse d'interactions électrostatiques des ions ferricyanures (chargés négativement) avec les feuillets de l'hydroxyde double lamellaire (chargés positivement) pour justifier l'existence d'une réponse électrochimique est à éliminer dans la mesure où une réponse similaire est obtenue avec une sonde chargée positivement ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$).

La figure III-4c confirme les résultats du paragraphe précédent à savoir que le film d'hydrotalcite n'a pas de propriétés électrochimiques.

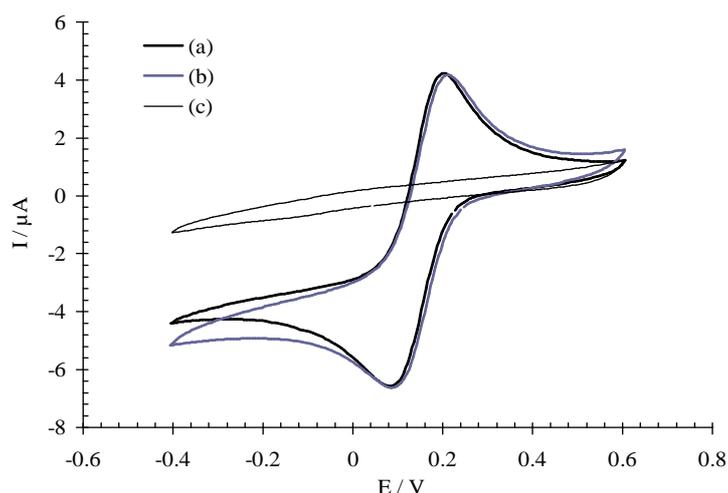


Figure III-4 : Voltampérogrammes obtenus à la vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} avec : (a) une électrode de platine nue et (b) une électrode modifiée $\text{Pt}[\text{Mg-Al-CO}_3]$ dans une solution $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{ 1,66 mmol L}^{-1}$ et (c) électrode modifiée $\text{Pt}[\text{Mg-Al-CO}_3]$ dans une solution $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Le tableau III-1 donne les caractéristiques relevées sur les voltampérogrammes obtenus à des électrodes de platine modifiées par des films de pyroaurite et d'hydrotalcite formés en présence de NaHCO_3 ou $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$: potentiel de pic en réduction (E_{pc}), intensité du pic de réduction ($I_{p,c}$), écart entre le pic de réduction et d'oxydation (ΔE_p) et rapport entre les intensités du pic de réduction et d'oxydation ($I_{p,c}/I_{p,a}$).

Electrode	E_{pc} (V)	$I_{p,c}$ (μA)	ΔE_p (mV)	$I_{p,c}/I_{p,a}$
Pt nue	0,08	-7	120	1
Pt/[Mg-Al- CO_3]	0,09	-6	120	1,1
Pt/[Mg-Al-EDTA]	0,11	-15	110	0,8
Pt/[Mg-Fe- CO_3]	0,10	-6	120	1,1
Pt/[Mg-Fe-EDTA]	0,11	-9	110	1

Tableau III-1 : Caractéristiques relevées sur les voltampérogrammes obtenus à la vitesse de balayage des potentiels de $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un mélange $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 1,66 \text{ mmol L}^{-1}$.

L'examen de ce tableau montre que les caractéristiques électrochimiques du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sur électrode de platine nue ou modifiée restent relativement proches sauf dans le cas de l'électrode modifiée Pt/[Mg-Al-EDTA].

Nous avons également réalisé des analyses voltampérométriques en faisant varier la vitesse de balayage des potentiels en utilisant les deux électrodes modifiées Pt/[Mg-Al- CO_3] et Pt/[Mg-Al-EDTA] dans un mélange $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 1,66 \text{ mmol L}^{-1}$. L'objectif de ces analyses était de déterminer le coefficient de diffusion apparent des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et d'évaluer la fraction de surface de l'électrode de platine restant électrochimiquement active après le dépôt de l'hydroxyde double lamellaire. La figure III-5 donne les évolutions des courants de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel.

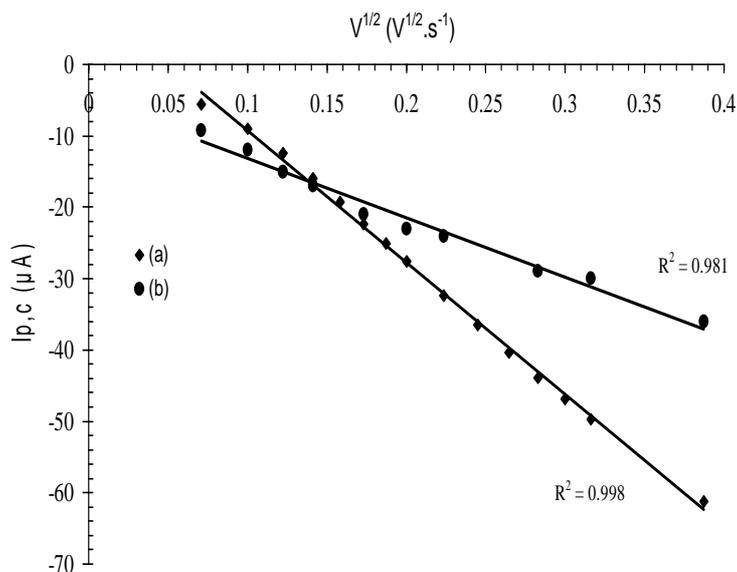


Figure III-5 : Représentations $i_{p,c}-v^{1/2}$ pour les électrodes modifiées (a) Pt/[Mg-Al-CO₃] et (b) Pt/[Mg-Al-EDTA].

L'obtention de droites indique que la réaction électrochimique se fait sous contrôle diffusionnel. Les différences de pente sont vraisemblablement liées à des différences de morphologie des films (cf. chapitre II figures II-31 et II-35) qui rendent plus ou moins facile l'accès des ions $Fe(CN)_6^-$ à la surface de l'électrode pour que le transfert électronique puisse avoir lieu.

La forme suivante de l'équation de Randles-Sevcik [6] a été considérée :

$$i_p = 2,69.10^5 n^{3/2} A \alpha D^{1/2} C v^{1/2} \quad (\text{EqIII-2})$$

dans laquelle n est le nombre d'électrons échangés ($n=1$), C la concentration en solution des ions $Fe(CN)_6^-$ (mol cm^{-3}), A la surface géométrique de l'électrode de platine ($0,071 \text{ cm}^2$), D le coefficient de diffusion des ions $Fe(CN)_6^-$ en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, v la vitesse de balayage du potentiel en V s^{-1} . α représente la fraction de surface de l'électrode de platine non recouverte par le film d'hydroxyde double lamellaire, active électrochimiquement. α est égal à 1 pour l'électrode de platine nue et inférieur à 1 pour une électrode de platine modifiée; nous avons admis que le film d'hydroxyde double lamellaire est isolant et ne participe pas au transfert électronique.

A partir des pentes des droites $i_{p,c}-v^{1/2}$, en utilisant l'équation de Randles-Sevcik, nous avons calculé les coefficients de diffusion apparent (αD) des ions $Fe(CN)_6^{3-}$ (tableau III-2) et le taux de recouvrement (α) de l'électrode de platine par le film d'hydroxyde double lamellaire.

Paramètres	Pt nue	Pt/[Mg-Al-CO ₃]	Pt/[Mg-Al-EDTA]	Référence [6]
αD en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$
Taux de recouvrement α	1	0,12	0,05	1

Tableau III-2 : Coefficients de diffusion apparents (αD) des ions ferricyanure et taux de recouvrement pour les électrodes Pt, Pt/[Mg-Al-CO₃] et Pt/[Mg-Al-EDTA].

Avec l'électrode de platine nue, on obtient directement le coefficient de diffusion D des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ car toute la surface est considérée comme électrochimiquement active ($\alpha = 1$). La valeur trouvée, $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, est un peu plus faible que la valeur de la littérature [6], $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; cet écart peut être lié en partie à la température de travail (20°C au lieu de 25°C).

Nous obtenons des taux de recouvrements de l'ordre de 12% et 5% pour les électrodes modifiées Pt/[Mg-Al-CO₃] et Pt/[Mg-Al-EDTA]. Ces valeurs sont cohérentes avec les observations par microscopie électronique des films correspondants (chapitre II, figures II-31 et II-35); le film d'hydrotalcite a en effet une morphologie plus poreuse et une taille de particules plus faible lorsqu'il est formé en présence de NaHCO_3 .

L'examen du tableau III-2 montre des résultats légèrement différents dans le cas de l'électrode modifiée Pt/[Mg-Al-EDTA]. De plus, les feuillettes des hydroxydes doubles lamellaires étant chargés positivement, on ne peut pas exclure une substitution des anions intercalés dans les interfeuillettes par les ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ de la solution. Afin de tenter d'apporter des informations sur ces deux points, nous avons réalisé des expériences dans lesquelles les électrodes modifiées ont été immergées dans le mélange $\text{KCl} - \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ pendant 15 minutes (soit trois fois la durée de l'analyse voltampérométrique) puis rincées à l'eau permutée et transférées dans l'électrolyte $\text{KCl} \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pour le tracé du voltampérogramme.

La figure III-6 présente le voltampérogramme obtenu à une électrode modifiée Pt/[Mg-Al-EDTA] après un tel traitement; à titre de comparaison sont également donnés les voltampérogrammes obtenus en milieu KCl et dans le mélange $\text{KCl} + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

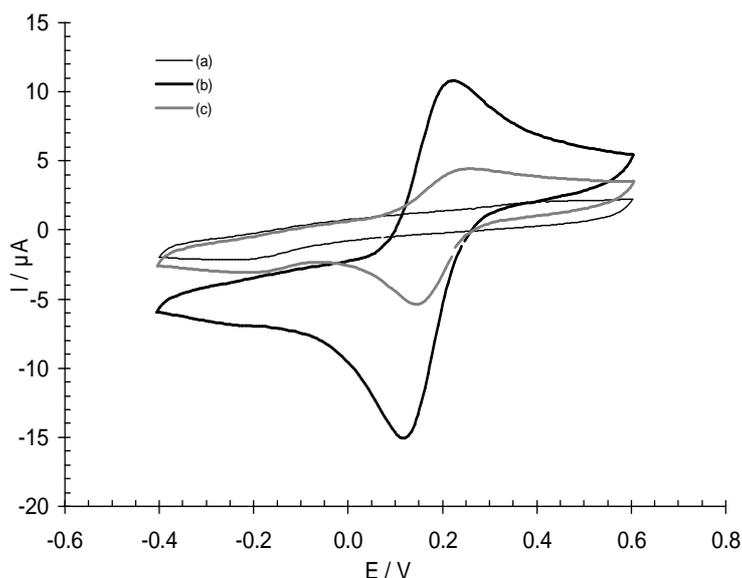


Figure III-6 : Voltampérogrammes obtenus à une électrode modifiée Pt/[Mg-Al-EDTA] à la vitesse de balayage du potentiel de 10 mV/s dans : (a) KCl 0,1 mol L⁻¹, (b) KCl 0,1 mol L⁻¹ + K₃Fe(CN)₆ 1,66 mmol L⁻¹ et (c) KCl 0,1 mol L⁻¹, après une immersion de 15 minutes dans un mélange KCl 0,1 mol L⁻¹ + K₃Fe(CN)₆ 1,66 mmol L⁻¹ et lavage à l'eau.

La présence d'un signal électrochimique sur le voltampérogramme © indique qu'il y a eu accumulation des ions Fe(CN)₆³⁻ dans la structure du film de l'hydroxyde double lamellaire lors de l'immersion dans le mélange KCl-K₃Fe(CN)₆. Un signal électrochimique similaire est obtenu lorsque la durée d'immersion de l'électrode modifiée dans le mélange KCl - K₃Fe(CN)₆ est porté à 1 heure.

Les analyses infrarouge réalisées sur électrode modifiée Au/[Mg-Al-EDTA] (Figure III-7), après immersion dans le mélange KCl - K₃Fe(CN)₆ et lavage à l'eau confirment la présence des ions ferricyanure dans le film mince via l'existence d'une bande fine et intense à 2040 cm⁻¹ correspondant au mode de vibration νC≡N de l'ion Fe(CN)₆³⁻ [7]. Les autres bandes du spectre sont attribuables à l'hydrotalcite et à l'EDTA (chapitre II, paragraphe II.3.2).

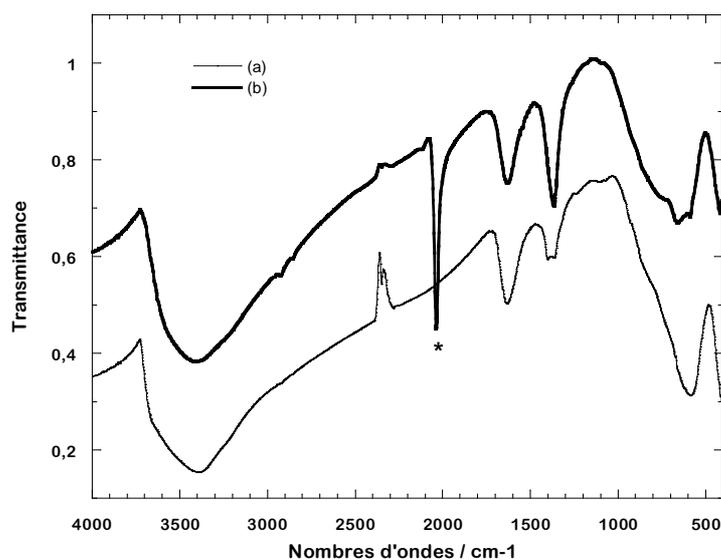


Figure III-7 : Spectres infrarouge d'électrodes Au/[Mg-Al-EDTA] (a) sans traitement et (b) après une immersion de 15 minutes dans un mélange KCl 0,1 mol L⁻¹ - K₃Fe(CN)₆ 1,66 mmol L⁻¹ et lavage à l'eau.

Le tableau III-3 regroupe les caractéristiques des voltampérogrammes obtenus avec différentes électrodes modifiées qui ont subi une immersion dans le mélange KCl - K₃Fe(CN)₆ puis un lavage à l'eau.

Electrode	E _{pc} (V)	I _{p,c} (μA)	ΔE _p (mV)	I _{p,c} /I _{p,a}	Q _a /Q _c
Pt/[Mg-Al-CO ₃]	0	0	0	—	—
Pt/[Mg-Al-EDTA]	0,14	-6,8	120	0,6	1,1
Pt/[Mg-Fe-CO ₃]	0	0	0	—	—
Pt/[Mg-Fe-EDTA]	0,16	-1,1	90	0,5	1,2

Tableau III-3 : Caractéristiques relevées sur des voltampérogrammes obtenus à la vitesse de balayage du potentiel de 10 mV.s⁻¹ dans une solution KCl 0,1 mol L⁻¹ après une immersion de 15 minutes des électrodes modifiées dans un mélange KCl 0,1 mol L⁻¹ - K₃Fe(CN)₆ 1,66 mmol L⁻¹ et lavage à l'eau.

Un signal électrochimique correspondant au couple Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ est obtenu uniquement avec des électrodes modifiées constituées de films d'hydroxyde double lamellaire formés en présence de Na₂H₂Y. Ce dernier composé semble donc jouer un rôle-clé dans l'accumulation des ions ferricyanure. L'intensité I_{p,c} plus élevée avec l'hydrocalcite par rapport à la pyroaurite, pourrait donc être liée à la teneur plus importante d'EDTA dans le composé solide (chapitre II, paragraphe II.2.2.1). Le tableau III-3 montre également des

rappports $I_{p,c}/I_{p,a}$ très différents de 1, suggérant que le couple redox a un comportement de type renversable (rapport Q_a/Q_c est proche de 1) et une cinétique des processus électrochimiques qui n'est pas simplement limitée par la diffusion.

L'accumulation des ions $Fe(CN)_6^{3-}$ existe essentiellement avec l'électrode modifiée Pt/[Mg-Al-EDTA]. Cette singularité pourrait justifier l'intensité de courant $I_{p,c}$ plus importante relevée dans le tableau III-1 : le signal électrochimique de réduction serait lié aux ions ferricyanure de la solution mais aussi à ceux accumulés dans le film. Avec ces études, nous ne disposons pas d'informations suffisantes pour justifier si l'accumulation des ions $Fe(CN)_6^{3-}$ est liée à une adsorption ou un piégeage dans l'électrode modifiée Pt/[Mg-Al-EDTA].

III.2.3. DETECTION ELECTROCHIMIQUE DE H_2O_2 ET NADH

Notre objectif est d'incorporer deux enzymes, la glucose oxydase et la lactate deshydrogénase au sein d'un hydroxyde double lamellaire lors de la synthèse électrochimique de ce composé sur une électrode de platine.

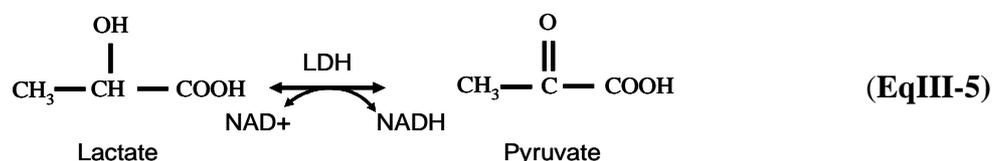
La glucose oxydase catalyse l'oxydation du glucose :



avec libération de peroxyde d'hydrogène qui est oxydable (et donc détectable électrochimiquement) en dioxygène selon :



La lactate deshydrogénase (LDh) catalyse la transformation du lactate en pyruvate en présence d'un co-facteur (ou co-enzyme), le Nicotinamide Adénine Dinucléotide (NAD^+) :



avec libération de la forme réduite NADH qui est oxydable (et donc détectable électrochimiquement) selon :



Etant donné que nous envisageons de contrôler l'activité des enzymes incorporées dans les hydroxydes doubles lamellaires, via la détection électrochimique des produits formés (H_2O_2 et NADH), nous devons au préalable vérifier que cette détection est effectivement possible.

III.2.3.1. Détection électrochimique de H_2O_2

Afin de connaître les conditions de détection électrochimique de l'eau oxygénée, nous avons tracé un voltampérogramme à une électrode modifiée Pt/[Mg-Al- CO_3] en présence et en absence de ce composé (figure III-8). La présence de l'eau oxygénée se traduit par une vague d'oxydation avec un palier de courant (courant limite) se situant dans la zone de potentiels entre $\sim 0,2$ et $\sim 0,6$ V. La rotation de l'électrode conduit à une valeur de courant limite plus importante (figure III-9) mais quelle que soit la vitesse de rotation entre 500 et 2000 tours $minute^{-1}$, le courant garde une valeur quasi constante. Ce résultat suggère que les conditions de diffusion ne sont pas des simples conditions stationnaires en solution et que le film d'hydroxyde double lamellaire à la surface du platine a une influence sur la diffusion de l'eau oxygénée.

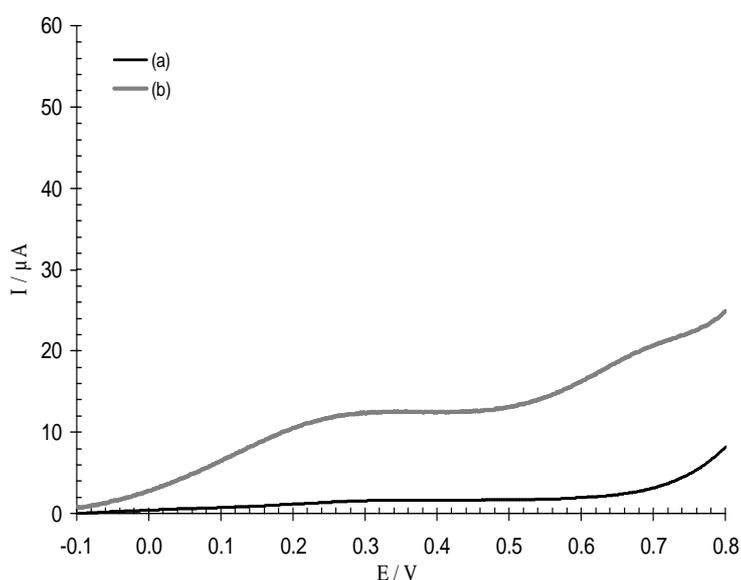


Figure III-8 : Voltampérogrammes obtenus à la vitesse de balayage du potentiel de 10 mV.s^{-1} à une électrode Pt/[Mg-Al- CO_3] immobile dans : (a) un tampon phosphate $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH =7 et (b) un mélange tampon phosphate $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et H_2O_2 $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

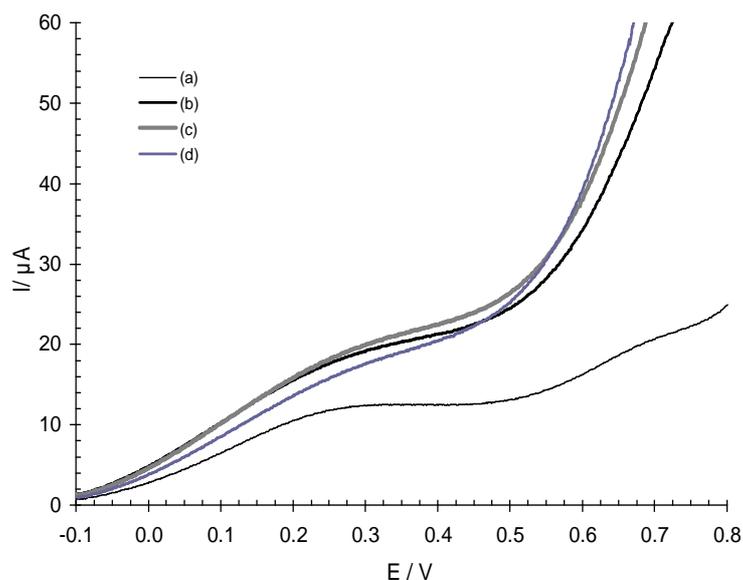


Figure III-9 : Voltampérogrammes obtenus à la vitesse de balayage du potentiel de 10 mV.s^{-1} à une électrode $\text{Pt}[\text{Mg-Al-CO}_3]$ dans un mélange tampon phosphate $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + H_2O_2 $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ pour une vitesse de rotation d'électrode (a) 0 tours.min^{-1} , (b) $500 \text{ tours.min}^{-1}$, (c) $1000 \text{ tours.min}^{-1}$ et (d) $2000 \text{ tours.min}^{-1}$.

A partir de ces résultats, nous avons choisi de détecter l'eau oxygénée par chronoampérométrie avec les conditions expérimentales suivantes imposées à l'électrode modifiée : potentiel de $0,5 \text{ V}$, vitesse de rotation de $1000 \text{ tours.minute}^{-1}$. La figure III-10 présente les évolutions du courant limite d'oxydation lors d'ajouts successifs d'eau oxygénée conduisant à chaque fois à une augmentation de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de la concentration de ce composé. Les conditions opératoires sont précisées dans l'annexe E. Chaque addition d'eau oxygénée se traduit par une variation du courant d'oxydation. Il existe une relation linéaire entre le courant d'oxydation et la concentration en eau oxygénée dans la solution dans le domaine de concentration $0 - 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$, avec une sensibilité de $169 \text{ mA.mol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$. Cette réponse linéaire montre que le suivi de l'activité enzymatique de la glucose oxydase via la détection électrochimique de l'eau oxygénée générée au cours de l'oxydation du glucose en gluconolactone est possible sur les électrodes modifiées.

Nos valeurs de domaine de linéarité et de sensibilité sont :

- plus élevées que celles obtenues avec une électrode de platine modifiée par un film de polymère PEDT (Poly(éthylènedioxythiophène)) [8] (domaine de concentration $0-50 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ et sensibilité de $73 \text{ mA.mol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$).

- un peu plus faibles que celles présentées dans les travaux de Mignani [9] avec électrode de platine modifiée par un film de [Ni-Al-NO₃] (domaine de concentration 0-0,01 mol.L⁻¹ et sensibilité de 686 mA.mol⁻¹ L cm⁻²).

Cette réponse linéaire montre que le suivi de l'activité enzymatique pourra être réalisé via la détection électrochimique de l'eau oxygénée générée au cours de l'oxydation du glucose en gluconolactone par la glucose oxydase.

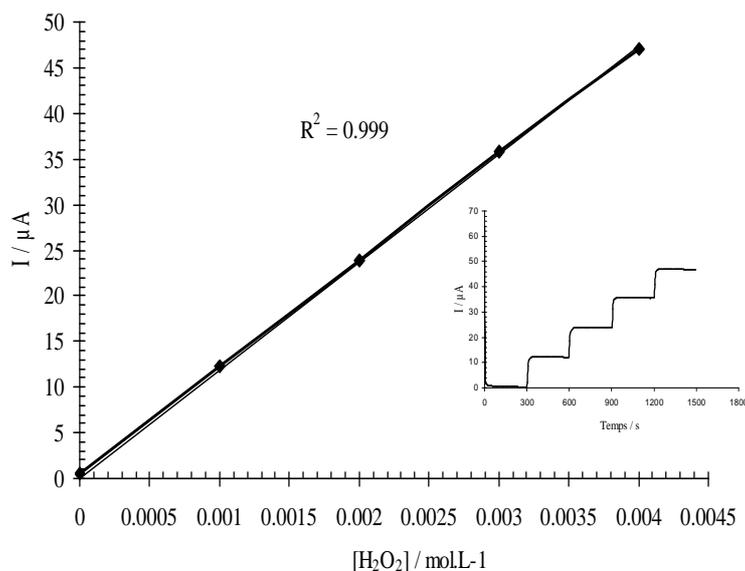


Figure III-10 : Evolution du courant d'oxydation en fonction de la concentration de H₂O₂. **Insert :** réponses chronoampérométriques (E_{imposé} = 0,5V) d'une électrode de Pt/[Mg-Al-CO₃] dans une solution de tampon phosphate 0,1mol.L⁻¹ à pH =7 avec ajouts successifs de 0,001 mol.L⁻¹ de H₂O₂ toutes les 5 minutes.

III.2.3.2. Détection électrochimique de NADH

L'objectif de cette étude est de déterminer les conditions de détection électrochimique du NADH sur des électrodes modifiées Pt/[Mg-Al-CO₃]. La figure III-11 présente le voltampérogramme obtenu en présence de ce composé. La vague observée dans le domaine de potentiels entre 0,45V et 0,7V est attribuable, en accord avec les données de la littérature [10], à l'oxydation du NADH selon l'EqIII-6 écrite plus haut.

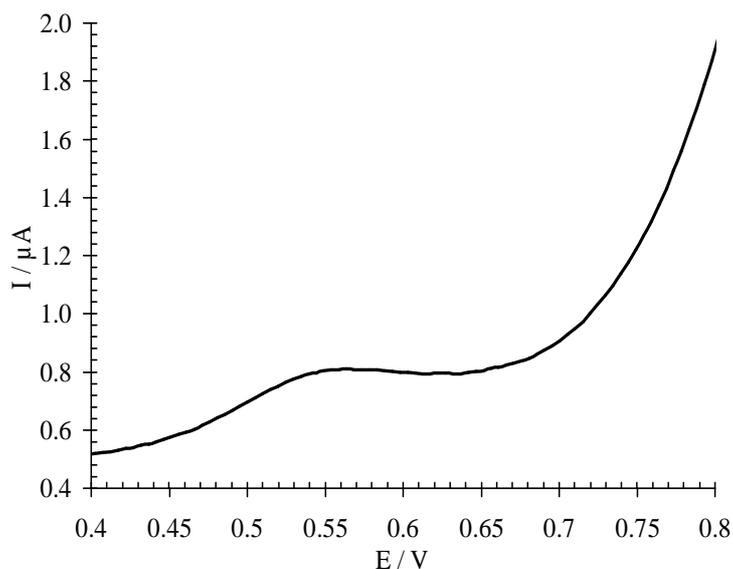


Figure III-11 : Voltampérogramme obtenu à la vitesse de balayage des potentiels de 10 mV s^{-1} à une électrode Pt/[Mg-Al-CO₃] dans un tampon phosphate $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ contenant NADH $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

A partir de ce résultat, nous avons choisi de détecter le NADH par chronoampérométrie en imposant à l'électrode modifiée un potentiel de 0,6 V. La figure III-12 montre une évolution du courant limite d'oxydation lors d'ajouts successifs de NADH conduisant à des augmentations successives de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de la concentration de ce composé. Les conditions opératoires sont précisées dans l'annexe F. La relation linéaire obtenue indique que le suivi de l'activité enzymatique de la lactate deshydrogenase pourra être réalisé via la détection électrochimique du NADH généré au cours de l'oxydation du lactate en pyruvate. La relation linéaire n'est vérifiée que si la concentration en NADH est comprise entre 0 et $1,1 \text{ mmol.L}^{-1}$. Notre valeur de sensibilité est proche de celle trouvée avec une électrode de carbone recouverte d'un film de chitosan $9,9 \text{ mA.mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-2}$ contre $9,3 \text{ mA.mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-2}$ [10].

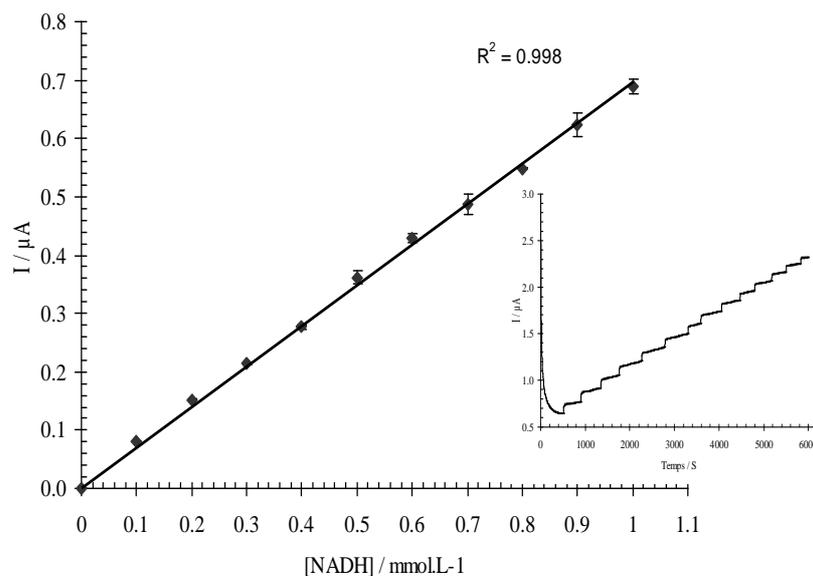


Figure III-12 : Evolution du courant d'oxydation en fonction de la concentration du NADH dans la solution. Insert : réponses chronoampérométriques ($E_{imposé} = 0,6V/Ag/AgCl$) d'une électrode de Pt/[Mg-Al- CO_3] dans une solution de tampon phosphate $0,1mol.L^{-1}$ à $pH = 7,4$ avec ajouts successifs de $0,001 mol.L^{-1}$ de NADH.

III.2.4. CONCLUSION

L'ensemble des études réalisées dans le paragraphe III.2. conduit aux conclusions suivantes :

- parmi les quatre films à base d'hydroxydes doubles lamellaires déposés électrochimiquement sur électrode de platine ([Mg-Fe- CO_3], [Mg-Fe-EDTA], [Mg-Al- CO_3], Mg-Al-EDTA)), seul celui à base de [Mg-Fe-EDTA] montre une réactivité électrochimique, vraisemblablement liée aux complexes $Fe(OH)Y^{2-}$ présents à la surface du film,

- les quatre films minces sont suffisamment poreux pour permettre la détection d'une espèce électroactive de la solution (ions ferricyanure) à des électrodes modifiées constituées d'un film d'hydroxyde double lamellaire déposé électrochimiquement sur un support de platine,

- les réponses linéaires en courant de l'électrode de platine modifiée Pt/[Mg-Al- CO_3], vis-à-vis des espèces H_2O_2 et NADH montrent que le film d'hydroxyde double lamellaire est une matrice possible pour la glucose oxydase ou la lactate déshydrogénase en vue d'applications potentielles dans le domaine des biocapteurs pour le dosage du glucose ou du lactate car il ya possibilité de dosage par voie électrochimique des espèces bio-générées.

III.3. BIOCAPTEURS PT/HDL+ENZYME ELECTRODEPOSES

La majorité des études de la littérature (chapitre I, paragraphe I.3) propose de réaliser des biocapteurs à base d'hydroxyde double lamellaire en réalisant la démarche expérimentale suivante : synthèse de l'hydroxyde double lamellaire sous forme de poudre, constitution d'un mélange poudre-enzyme, dépôt de quelques gouttes de ce mélange sur la surface de l'électrode puis séchage. Notre objectif, tout comme Mignani et coll. [9], est de réaliser l'incorporation de l'enzyme dans le film en même que sa synthèse électrochimique, afin de limiter le nombre d'étapes et le temps de réalisation du biocapteur. Le choix des conditions chimiques est alors délicat car il faut se placer dans un domaine de pH où la précipitation de l'hydroxyde double lamellaire est possible sans se trouver dans les conditions de dénaturation de l'enzyme. Nous avons cherché dans le cadre de ce travail à développer des biocapteurs ampérométriques à base d'un film électrodéposé d'hydrotalcite ou de pyroaurite, dans lequel sont incorporées la glucose oxydase (biocapteur de première génération) ou la lactate déshydrogénase avec comme co-enzyme NADH (biocapteur de seconde génération), destinés au dosage du glucose ou du lactate. L'activité enzymatique est suivie par le dosage électrochimique de l'eau oxygénée ou du NADH formés.

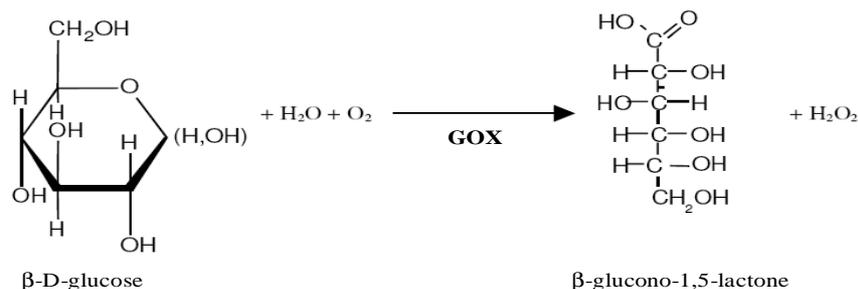
La réalisation de ces biocapteurs et leurs performances seront présentées dans la suite du paragraphe.

III.3.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES BIOCAPTEURS ETUDIÉS

III.3.1.1. Biocapteurs à glucose

Le glucose est un composé dont le suivi est important dans le domaine médical, et plus particulièrement chez les patients diabétiques [11], ce qui a conduit au développement de dispositifs de dosage, in vivo ou in vitro, dans les liquides biologiques [12]. Leur principe de fonctionnement est basé sur des bio-récepteurs enzymatiques qui génèrent un signal dont la détection peut être réalisée par électrochimie [13].

Le glucose est oxydé en gluconolactone par la glucose oxydase (notée GOx) selon l'Eq III-3 écrite dans le paragraphe III.2.3 et rappelée ici :



Le mécanisme réactionnel met en jeu un intermédiaire entre l'enzyme et le glucose pour favoriser la rupture du cycle. La glucose oxydase disponible commercialement est généralement produite au cours de fermentation de l'*Aspergillus Niger* ou du *penicillium amagaskinense* [14,15] et elle est largement utilisée dans les dispositifs d'analyse en raison de sa grande stabilité et de sa bonne activité catalytique [16,17].

La réaction d'oxydation du glucose peut être suivie par pHmétrie (changement local de pH lié à la création d'une fonction acide carboxylique), par potentiométrie à l'aide d'une sonde à oxygène (diminution de la tension partielle d' O_2 liée à sa consommation), par électrochimie (oxydation de H_2O_2) ou spectroscopie (oxydation par H_2O_2 d'un chromogène dont la couleur dépend de son état d'oxydation).

La figure III-13 présente le principe de fonctionnement du biocapteur à glucose avec détection électrochimique de l'eau oxygénée que nous envisageons d'étudier.

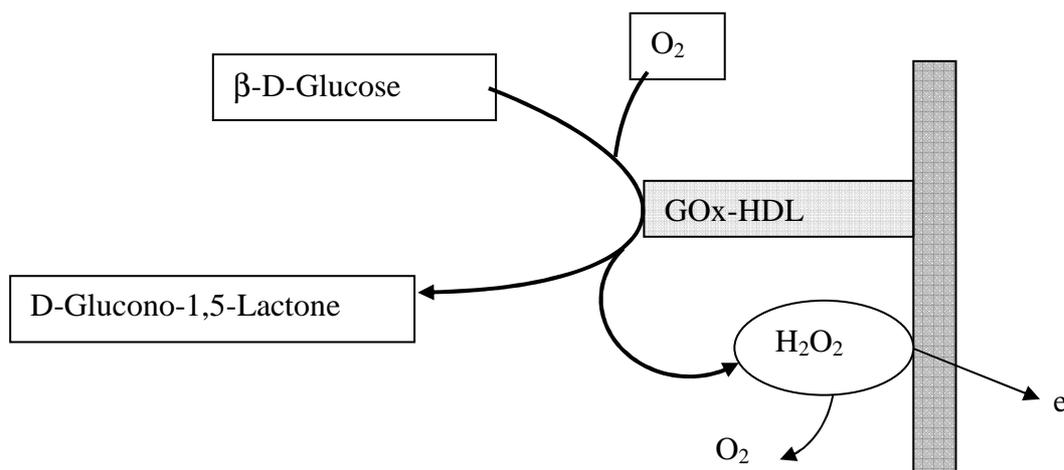


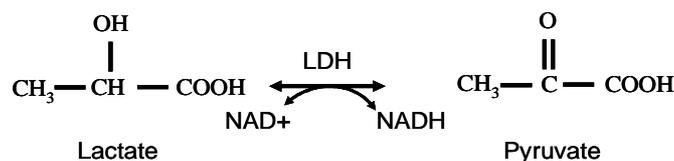
Figure III-13 : Principe de fonctionnement du biocapteur à glucose avec détection électrochimique de H_2O_2

Dans le chapitre I paragraphe I.3, nous avons répertorié les diverses études réalisées sur l'immobilisation de la glucose oxydase dans différentes matrices inorganiques [18,19] et notamment dans des hydroxydes doubles lamellaires [9,20].

III.3.1.2. Biocapteurs à lactate

Le lactate joue un rôle fondamental dans les domaines alimentaire et médical. Ainsi, la fermentation lactique est un procédé qui conduit à la production de lactate à partir de pyruvate par l'action de la lactate déshydrogénase (LDH), enzyme largement présente dans les organes et les tissus d'organismes végétaux ou animaux ; le dosage du lactate est donc intéressant car il conduit à un suivi de l'avancement de la fermentation. De même, le dosage de ce composé dans le sang permet la prévention et le diagnostic d'un certain nombre de troubles tels que l'hypoxia [21], certaines maladies cardiaques aiguës et dans certains tests de toxicité.

La réaction d'oxydation du lactate en pyruvate catalysée par la lactate deshydrogénase (EqIII-5 paragraphe III.2.3) est rappelée ici :



Une des méthodes de dosage du lactate est la chromatographie liquide haute performance [22], couplée à une détection par spectrophotométrie UV ou par réfractométrie mais elle est difficile à mettre en œuvre (étape de prétraitement de l'échantillon, complexité de la procédure expérimentale) si bien que des études visant la mise au point de biocapteurs basés sur la lactate déshydrogénase ont été menées au cours de ces dernières années. La détection dans ces biocapteurs peut se faire par spectroscopie (mesure de l'absorbance à 340 nm du NADH formé), par pHmétrie (changement de pH local lié au couple redox $\text{NAD}^+ / \text{NADH}$: $\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{NADH}$), par électrochimie (oxydation du NADH formé) [23].

La figure III-14 présente le principe de fonctionnement du biocapteur à lactate avec détection électrochimique du NADH que nous envisageons d'étudier.

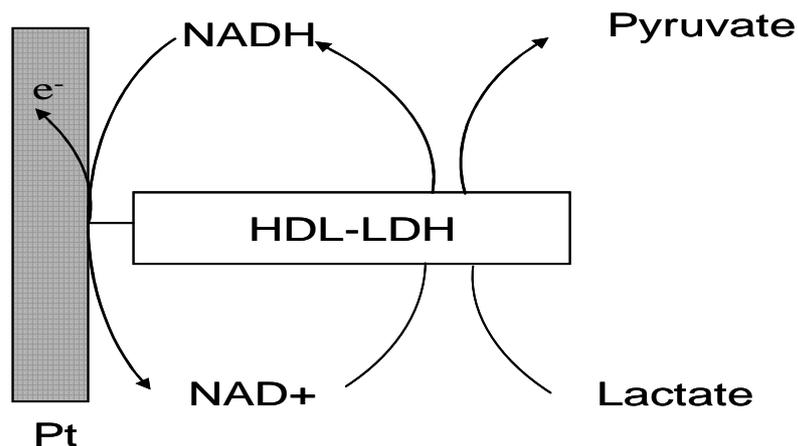


Figure III-14 : Principe de fonctionnement du biocapteur à lactate basé sur la détection électrochimique du NADH produit.

Dans le chapitre I paragraphe I.3, nous avons répertorié les différents développements de biocapteurs à lactate basés sur des polymères [8,24,25], des sol-gels [26,27] ou des nanotubes de carbone [10,28] comme matrices d'immobilisation de la Lactate déshydrogénase. Nous n'avons pas répertorié de travaux récents portant sur l'immobilisation de cette enzyme dans la structure d'un hydroxyde double lamellaire.

III.3.2. FABRICATION DES BIOCAPTEURS A GLUCOSE ET LACTATE

La glucose oxydase utilisée dans nos études est produite par la fermentation de l'*Aspergillus Niger* ou du *penicillium amagaskinense* [14]. Son poids moléculaire est de 160 000 Daltons et son point isoélectrique (PI) est égal à 4,2. La lactate déshydrogénase (notée LDh) de poids moléculaire 140 000 Dalton, de point isoélectrique pH 6,5 produite à partir de *Bacillus stearothermophilus thermophile*[29]. Les autres caractéristiques des deux enzymes indiquées par le fournisseur sont données dans l'annexe G.

La réalisation des biocapteurs passe par le dépôt électrochimique d'un film d'hydroxyde double lamellaire sur électrode de platine ; au cours du dépôt, il y a incorporation de l'enzyme dans le film. Les conditions de dépôt sont les suivantes : imposition d'un potentiel de réduction de -1,2 V à l'électrode de platine pendant 180 secondes conduisant à la mise en jeu d'une quantité d'électricité de l'ordre de -90 mC dans un électrolyte constitué de 3 mL de la

solution A et 1 mL de la solution B. Les compositions des solutions A et B sont données dans le tableau III-4.

Solution A	AlCl ₃ ou FeCl ₃ à la concentration de 0,1 mol.L ⁻¹ + MgCl ₂ à la concentration de 0,3 mol.L ⁻¹ + NaHCO ₃ à la concentration de 0,05 mol.L ⁻¹ ou Na ₂ H ₂ Y à la concentration 0,1 mol.L ⁻¹ + ajout de base pour ajuster le pH au pH de début du plateau de précipitation de l'hydroxyde double lamellaire
Solution B	12 mg d'enzyme dissous dans 1 mL de tampon phosphate (0,1 mol.L ⁻¹) pH 7 pour la glucose oxydase ou pH 7,4 pour la lactate déshydrogénase

Tableau III-4 : composition de l'électrolyte pour la formation du film mince HDL-Enzyme

Afin de limiter le passage en solution de l'enzyme incorporée dans le film, on réalise ensuite une réticulation à la surface du film mettant en jeu le glutaraldéhyde et l'albumine de sérum bovin. Les conditions de la réticulation sont précisées dans l'annexe E.

Aux valeurs de pH nécessaires à la précipitation de l'hydroxyde double lamellaire, la charge nette de la glucose oxydase (point isoélectrique 4,2) et de la lactate deshydrogénase (point isoélectrique 6,5) est négative ce qui doit favoriser les interactions électrostatiques entre l'enzyme et les feuilletts positifs de la matrice d'hydroxydes doubles lamellaires. Les biocapteurs qu'on notera par la suite sous la forme : Pt/ Hydroxyde Double Lamellaire+Enzyme sont stockés après leur synthèse à 4°C dans une solution de tampon phosphate (pH 7 avec la glucose oxydase et 7,4 avec la lactate deshydrogénase). Avant utilisation, le biocapteur est immergé, pendant 30 minutes, dans une solution de tampon phosphate au pH adéquat portée à la température de travail afin d'activer l'enzyme.

III.3.3. ETUDES DES BIOCAPTEURS PT/HDL+GOx ELECTRODEPOSES

Avant d'étudier les caractéristiques des biocapteurs Pt/HDL+Glucose Oxydase, nous les avons analysés en mettant en œuvre les techniques de caractérisations physico-chimiques puis nous avons étudié l'influence des conditions de synthèse sur leurs caractéristiques.

III.3.3.1. Caractérisations physico-chimiques

La figure III-15 donne les spectres infrarouge d'un film d'hydrotalcite ($[\text{Mg-Al-CO}_3]$), d'un film $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ +Glucose Oxydase et d'un mélange Glucose Oxydase-KBr. Outre les bandes liées à l'hydrotalcite (bandes de vibration vers $660\text{-}580$, 1360 , 1645 et 3380 cm^{-1} attribuées dans le chapitre II- paragraphe II.3.2 et la référence [30]), le spectre infrarouge du film $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ +Glucose Oxydase présente deux bandes supplémentaires à 1050 et 1460 cm^{-1} (répertoriées avec* sur la figure) liées à la Glucose Oxydase. Elles correspondent respectivement aux modes de vibration des liaisons C-O et C=O de l'amide primaire et secondaire [31-33]. Les deux autres bandes de la Glucose Oxydase à 3300 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} , caractéristiques de modes de vibrations NH du groupement amide, sont peu visibles sur le spectre du film $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ +Glucose Oxydase car elles sont situées dans le même domaine de nombre d'onde que la bande large vOH de l'hydrotalcite et de l'eau.

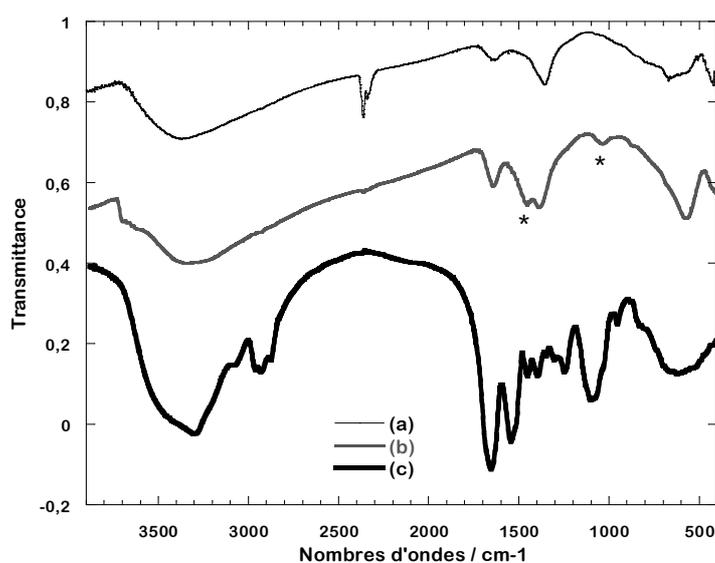


Figure III-15 : Spectres infrarouge de films (a) d'hydrotalcite $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ et (b) d'hydrotalcite/glucose oxydase électrodéposés sur disque d'or ($Q = 300\text{ mC}$) et (c) d'un mélange KBr /Glucose Oxydase en poudre.

La figure III-16 présente les clichés MEB des films d'hydrotalcite ($[\text{Mg-Al-CO}_3]$) et de $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ +GOx. La morphologie des deux films est typique de celle d'un hydroxyde double lamellaire à savoir des agglomérats de particules sub-microniques. L'incorporation de l'enzyme dans l'hydrotalcite semble s'accompagner d'une baisse de la porosité, en accord avec les données de la littérature [34,35].

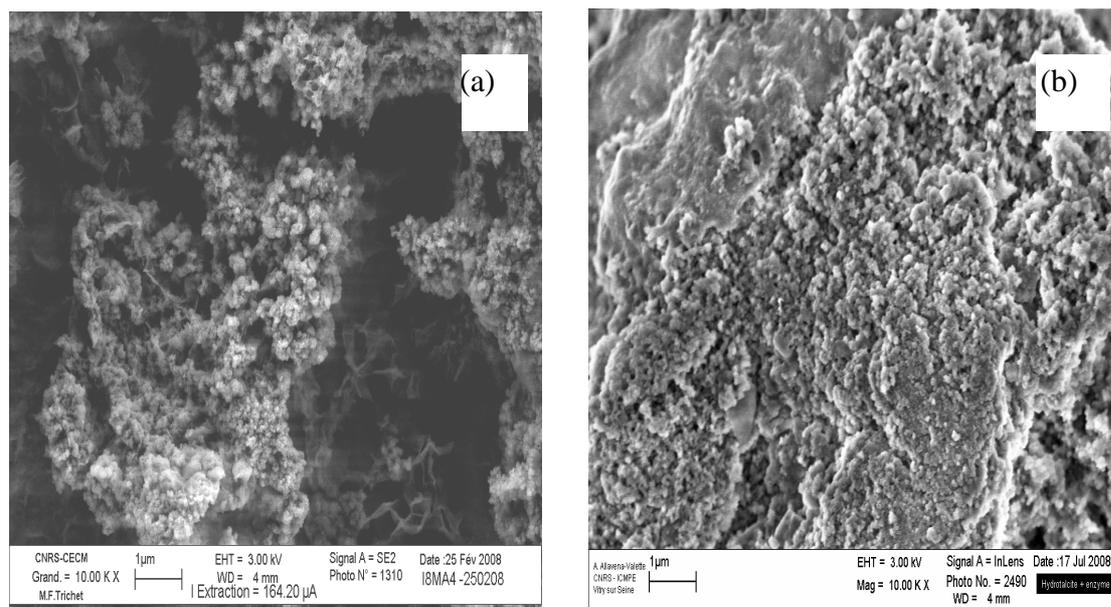


Figure III-16 : Clichés MEB des films électrodéposés sur disque d'or : (a) hydrotalcite [Mg-Al-CO₃], (b) hydrotalcite+GOx (Q = 300 mC).

Le diagramme de diffraction des rayons X du film avec la glucose oxydase (figure III-17) présente un épaulement vers 10,30°, correspondant à la raie 003 de l'hydrotalcite. Les raies autres que celles du substrat situées à 34,50 ; 36,50°; 40,00°; 42,42°; 57,81°; 61,56 ; 69,00° et 73,90° sont attribuables, par comparaison avec la fiche JCPDS (00033-1272), à des particules solides de Na₃PO₄ provenant du tampon phosphate dans lequel est solubilisée l'enzyme. Ces particules ne sont vraisemblablement pas intercalées dans les interfeuillettes de l'hydroxyde double lamellaire.

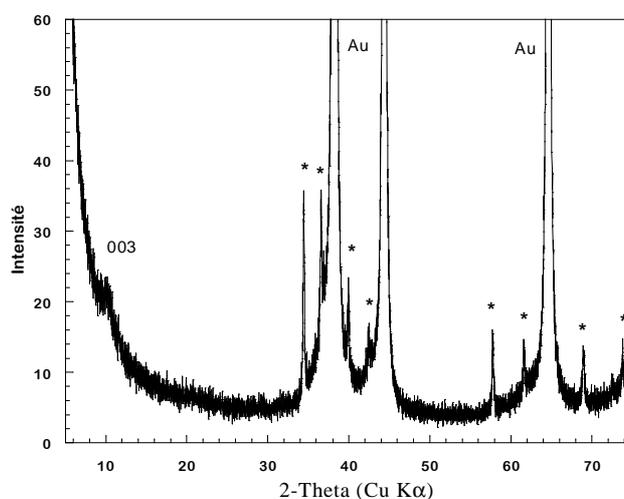


Figure III-17 : Diagramme de diffraction du film [Mg-Al-CO₃]+glucose oxydase électrodéposés sur disque d'or (Q = 300 mC).

III.3.3.2. Réponse ampérométrique

Afin de valider que ce type de biocapteurs puisse être utilisé pour le dosage de glucose, nous avons fait des ajouts successifs de glucose dans la solution dans laquelle est immergé le biocapteur ; nous avons ensuite mesuré les valeurs de courant d'oxydation de l'eau oxygénée produite dans les conditions expérimentales précisées dans le paragraphe III.2.3.

La figure III-18 montre que chaque ajout de glucose s'accompagne d'une augmentation du courant d'oxydation indiquant un bon fonctionnement du biocapteur et une bonne stabilité de l'enzyme dans le film d'hydroalcite. En absence d'enzyme dans le film, seul le courant résiduel est enregistré indiquant l'absence de formation d'eau oxygénée.

Une relation linéaire existe entre le courant d'oxydation mesuré et la concentration en glucose dans la solution (Figure III-19) ; la pente de la droite permet de déterminer la sensibilité du biocapteur, $11,4 \text{ mA}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$. La limite de détection du biocapteur est pour une concentration en glucose de $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; la reproductibilité de la sensibilité évaluée à partir de 3 biocapteurs donne des valeurs proches avec un écart de seulement $1,3 \text{ mA}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ entre les valeurs extrêmes.

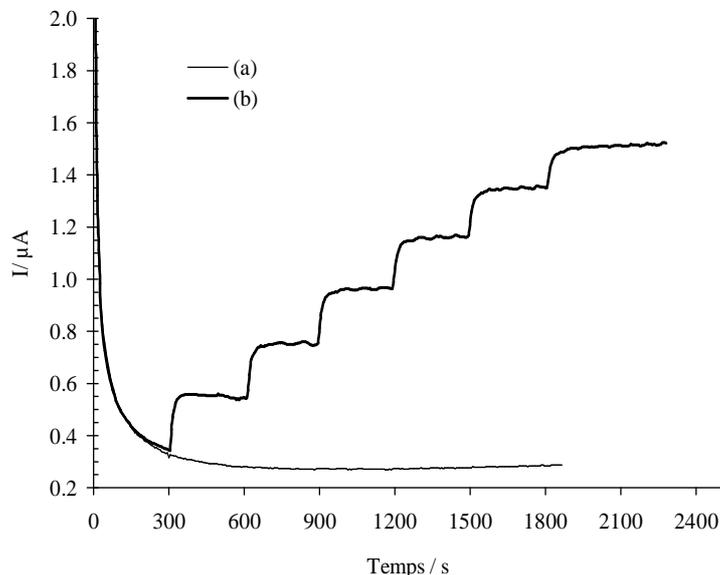


Figure III-18 : Réponses chronoampérométriques ($E_{\text{imposé}} = 0,5\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$) des électrodes (a) $\text{Pt}/[\text{Mg-Al-CO}_3]$ et (b) $\text{Pt}/[\text{Mg-Al-CO}_3]+\text{GOx}$ dans une solution de tampon phosphate $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 7$ et $T=37^\circ\text{C}$, avec ajouts successifs de $0,25\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glucose. Conditions pour la synthèse de l'électrode $\text{Pt}/[\text{Mg-Al-CO}_3]+\text{GOx}$: $[\text{GOx}]=2,4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $T=5^\circ\text{C}$.

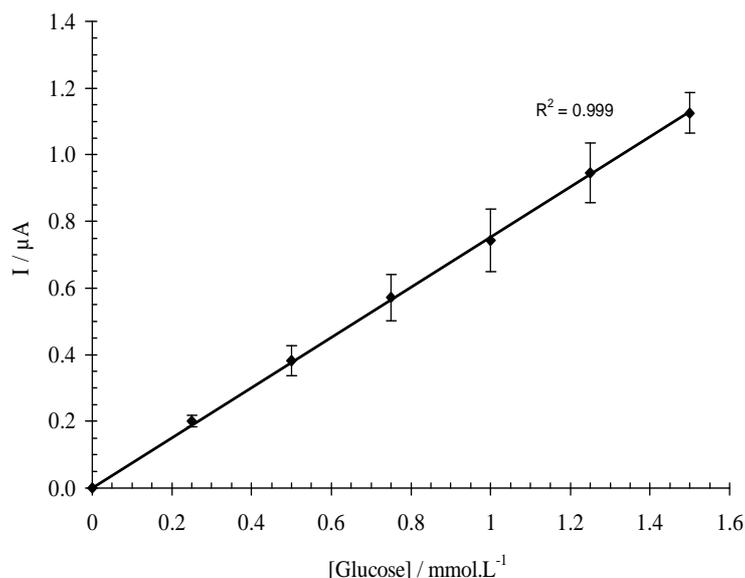


Figure III-19 : Droite courant-[glucose] pour l'électrode Pt/[Mg-Al-CO₃]+GOx dans une solution de tampon phosphate 0,1mol.L⁻¹ à pH =7 et T=37°C. Conditions pour la synthèse de l'électrode Pt/[Mg-Al-CO₃]+GOx : [GOX]=2,4 mg.mL⁻¹, T=5°C.

III.3.3.3. Influence des conditions de synthèse sur les réponses ampérométriques

Nous avons cherché à déterminer l'influence des conditions de synthèse sur la sensibilité des biocapteurs à glucose.

➤ Influence de la concentration de la glucose oxydase dans l'électrolyte

La figure III-20 présente les relations linéaires entre le courant d'oxydation et la concentration en glucose de la solution obtenues avec des biocapteurs synthétisés dans des solutions avec deux concentrations différentes en glucose oxydase (2,4 et 4,8 mg.mL⁻¹). La sensibilité augmente d'un facteur quatre environ lorsque la concentration en enzyme double dans l'électrolyte de synthèse : elle passe en effet de 5,7 à 22,9 mA.mol.L⁻¹.cm⁻². En se basant sur les résultats bibliographiques du chapitre I (paragraphe I.3.1.3) qui démontrent une proportionnalité entre la vitesse d'une réaction catalysée par une enzyme et la concentration de l'enzyme, nous pouvons supposer ici que la quantité de glucose oxydase incorporé dans le film croît avec la concentration de l'enzyme dans l'électrolyte et que la teneur de la glucose oxydase dans le film est le facteur limitant de la transformation du glucose en gluconolactone.

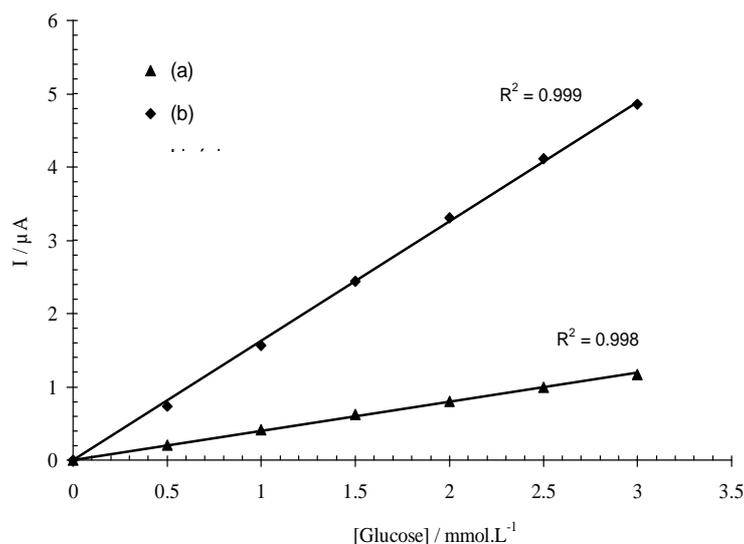


Figure III-20 : Droites courant-[glucose] pour les biocapteurs Pt/[Mg-Al-CO₃]+GOx dans un tampon phosphate 0,1mol.L⁻¹ à pH =7 et T=37°C synthétisés dans des solutions avec [GOx]=2,4 mg.mL⁻¹ (a) et [GOx]=4,8 mg.mL⁻¹(b).

➤ *Influence de la température de synthèse*

La figure III-21 donne l'évolution de la sensibilité des biocapteurs Pt/[Mg-Al-CO₃]+glucose oxydase en fonction de la température à laquelle leur synthèse a été réalisée. Nous montrons ainsi une meilleure sensibilité des biocapteurs lorsque la glucose oxydase est incorporée dans l'hydroxyde double lamellaire à une température proche de ses conditions de stockage. Une élévation de la température de synthèse induit vraisemblablement une dénaturation partielle de l'enzyme conduisant à une perte partielle de l'activité enzymatique.

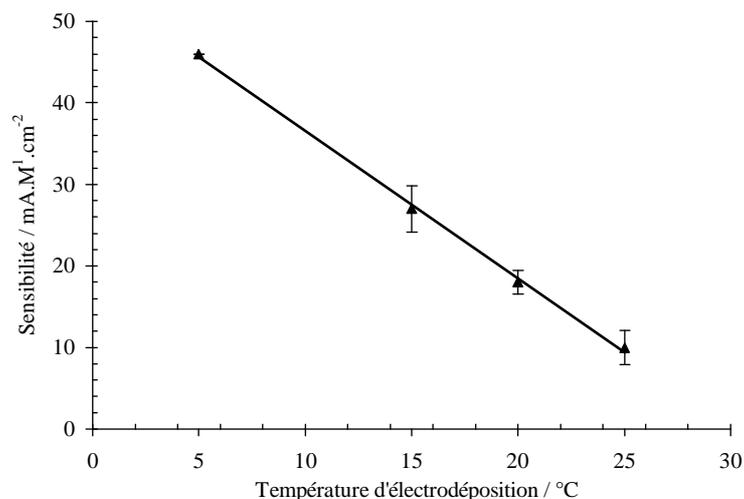


Figure III-21 : Evolution de la sensibilité déterminée à 37°C en fonction de la température de synthèse des biocapteurs Pt/[Mg-Al-CO₃]+GOx. [GOx]=4,8 mg.mL⁻¹

➤ *Influence de la température d'étude*

La figure III-22 donne l'évolution de la sensibilité de biocapteurs Pt/[Mg-Al-CO₃]+GOx en fonction de la température de la solution dans laquelle ils sont immergés pour fonctionner. La sensibilité augmente tout d'abord avec la température, atteint un maximum autour de 37°C puis diminue ensuite avec la température. Une telle évolution est couramment rapportée dans la littérature pour la vitesse d'une réaction catalysée par une enzyme [8,35]. La baisse est attribuée à une dénaturation thermique de l'enzyme qui perd sa structure tridimensionnelle et ses propriétés catalytiques. Il semble donc que la matrice d'hydroxyde double lamellaire ne permette pas de stabiliser l'enzyme dans une gamme de températures très différente de celle donnée pour l'enzyme en solution.

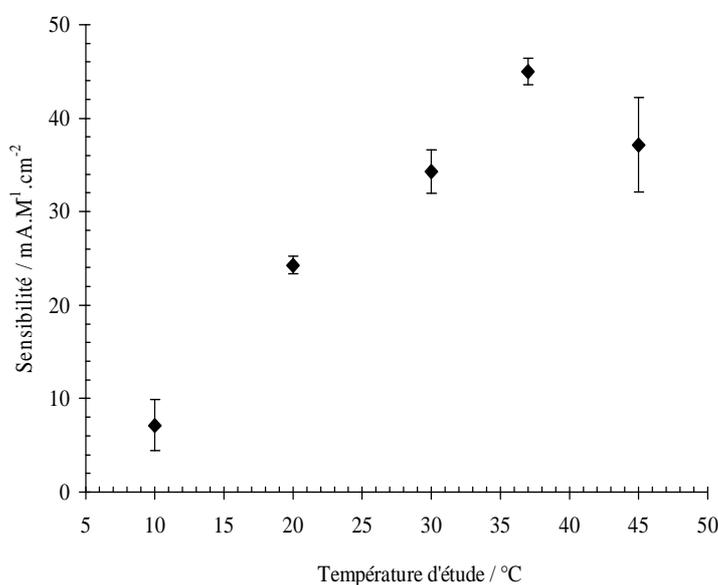


Figure III-22 : Evolution de la sensibilité en fonction de la température pour des biocapteurs Pt/[Mg-Al-CO₃]+GOx. Conditions de synthèse des biocapteurs : T=5°C, [GOx]= 4,8 mg.mL⁻¹.

➤ *Influence de la nature de l'hydroxyde double lamellaire*

La figure III-23 présente les relations linéaires entre le courant d'oxydation et la concentration en glucose en solution obtenues avec des biocapteurs Pt/[Mg-Al-CO₃]+glucose oxydase et Pt/[Mg-Fe-CO₃]+glucose oxydase. Les évolutions sont très proches suggérant que l'activité de la glucose oxydase est pratiquement la même dans un film d'hydrotalcite ou de pyroaurite. Ce résultat est en accord avec ceux du paragraphe III.2 qui avaient montré une faible influence de la nature du film sur les réponses électrochimiques vis-à-vis d'espèces électroactives solubles.

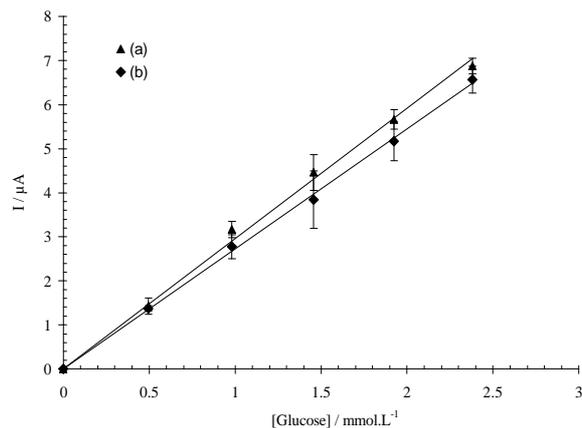


Figure III-23 : Droites courant-[glucose] pour les biocapteurs (a) Pt/[Mg-Al-CO₃]+GOx et (b) Pt/[Mg-Fe-CO₃]+GOx dans un tampon phosphate 0,1mol.L⁻¹ à pH =7 et T=37°C. Conditions de synthèse des biocapteurs : T=5°C, [GOx]= 4,8 mg.mL⁻¹.

➤ *Influence de l'anion*

La figure III-24 présente les relations linéaires entre le courant d'oxydation et la concentration en glucose en solution obtenues avec des biocapteurs Pt/[Mg-Al-CO₃]+Glucose oxydase et Pt/[Mg-Al-EDTA]+Glucose oxydase. Une réponse linéaire est obtenue dans les deux cas mais la sensibilité est plus faible lorsque le film est formé dans une solution contenant Na₂H₂Y (15 mA.mol.L⁻¹.cm⁻² au lieu de 43 mA.mol.L⁻¹.cm⁻²). Cette baisse est attribuable à notre avis soit à une complexation partielle de l'enzyme par l'EDTA qui conduit à une perte de son activité soit à une moins bonne accessibilité de la surface de platine par l'eau oxygénée en raison de la plus grande compacité du film Mg-Al-EDTA.

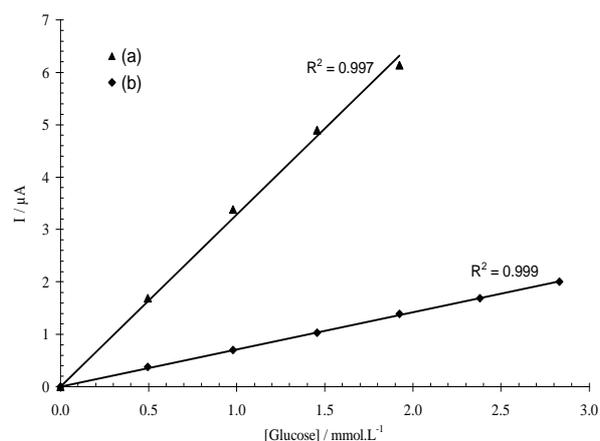


Figure III-24 : Droites courant-[glucose] pour les biocapteurs (a) Pt/[Mg-Al-CO₃]+GOx et (b) Pt/[Mg-Al-EDTA]+GOx dans un tampon phosphate 0,1mol.L⁻¹ à pH =7 et T=37°C. Conditions de synthèse des biocapteurs : T=5°C, [GOx]= 4,8 mg.mL⁻¹.

III.3.3.4. Discussion

Nous avons analysé l'influence de quelques paramètres pouvant agir, dans la pratique, sur le comportement de la glucose oxydase immobilisée dans le film d'hydroxyde double lamellaire : concentration de l'enzyme dans la solution de synthèse, température de synthèse du film et température de fonctionnement. Cette étude nous a permis de déterminer les conditions opératoires optimales d'utilisation des biocapteurs, notamment pour leur intégration dans un système de mesure en flux continu. Le tableau III-5 regroupe les valeurs de sensibilité trouvées pour chaque paramètre étudié.

Paramètres		Sensibilité / mA.mol ⁻¹ .L.cm ⁻²
[GOx] _{synthèse} mg.ml ⁻¹	4,8	23
	2,4	6
T _{synthèse} °C	5	46
	20	18
T _{étude} °C	37	46
	20	24
Film HDL électrodéposé	Mg-Al-CO ₃	42
	Mg-Fe-CO ₃	39
	Mg-Al-EDTA	10

Tableau III-5 : Récapitulatif des sensibilités obtenues pour les biocapteurs Pt/ HDL+GOx électrodéposés.

Dans la littérature, différentes matrices ont été utilisées pour l'immobilisation de la glucose oxydase. Le tableau III-6 regroupe les conditions de synthèse et de fonctionnement des différents biocapteurs et la sensibilité obtenue. L'examen de ce tableau montre les points suivants :

- les valeurs limites de sensibilité obtenues dans ce travail (6 mA.mol⁻¹.L.cm⁻² et 46 mA.mol⁻¹.L.cm⁻²) sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature,
- l'influence des conditions de synthèse et de fonctionnement du biocapteur rapportée dans ce travail est également observée dans la littérature,
- les valeurs de sensibilité les plus élevées lorsque l'enzyme est incorporée dans une matrice inorganique de type argile (cationique ou anionique).

La comparaison de nos travaux avec ceux de Mignani et coll.[9] montre une plus faible sensibilité de détection de l'eau oxygénée par nos électrodes modifiées sans enzyme ($73 \text{ mA}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ au lieu de $686 \text{ mA}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$) mais une sensibilité plus importante de détection du glucose par nos biocapteurs ($42 \text{ mA}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ au lieu de $7,7 \text{ mA}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Paramètres	Travaux et références							
	S. Fabiano[8]	S. Cosnier[20]						A. Mignani [9]
$T_{\text{synthèse}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.	Amb.
$T_{\text{étude}} \text{ } ^\circ\text{C}$	25	30	30	30	30	30	30	25
$\text{GOx}_{\text{synthèse}}$	$\sim 4^{\text{a}}$	150^{b}	75^{b}	500^{b}	75^{b}	66^{b}	40^{b}	3^{a}
Matrice	PEDT*	Poly1*	Poly2*	Latex	Alginate	Laponite	[Zn-Al-Cl]	[Ni-Al-CO ₃]
Sensibilité $\text{mA}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$	15,2	21	3,9	46,8	3,8	82,3	55	7,7

PEDT* : Poly(éthylènedioxythiophène)

Poly2* : poly-pyrrole ammonium (1)

Poly3* : poly-bipyrrole ethoxy (2)

a : masse de GOx par solution, en $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$

b : masse de GOx déposée à la surface d'électrode, en μg .

Tableau III-6 : Récapitulatif des sensibilités trouvées dans la littérature pour les biocapteurs à glucose basés sur différentes matrices.

III.3.4. ETUDE DE BIOCAPTEURS Pt/HDL+LDh ELECTRODEPOSES

Nous avons réalisé une étude comparable à celle effectuée sur les biocapteurs à glucose.

III.3.4.1. Caractérisations physico-chimiques

La figure III-25 donne les spectres infrarouge d'un film d'hydrotalcite ([Mg-Al-CO₃]), d'un film [Mg-Al-CO₃]+Lactate Déshydrogénase et d'un mélange Lactate Déshydrogénase-KBr. Outre les bandes liées à l'hydrotalcite (bandes de vibration vers 660-580, 1360, 1645 et 3380 cm^{-1} attribuées dans le chapitre II- paragraphe II.3.2 et la référence [30]), le spectre infrarouge du film [Mg-Al-CO₃]/Lactate déshydrogénase présente trois bandes supplémentaires à 1460,

1075 et 875 cm^{-1} (répertoriées par * sur la figure) liées à la lactate déshydrogénase. Ces bandes sont en effet attribuables, en se basant sur le spectre du mélange lactate deshydrogénase-KBr et sur les données de la littérature [36], aux groupes aromatiques (-C=C-), aux bandes de vibration des liaisons C-C ou C-N et aux bandes de vibration des liaisons C-H présentes dans la structure de l'enzyme.

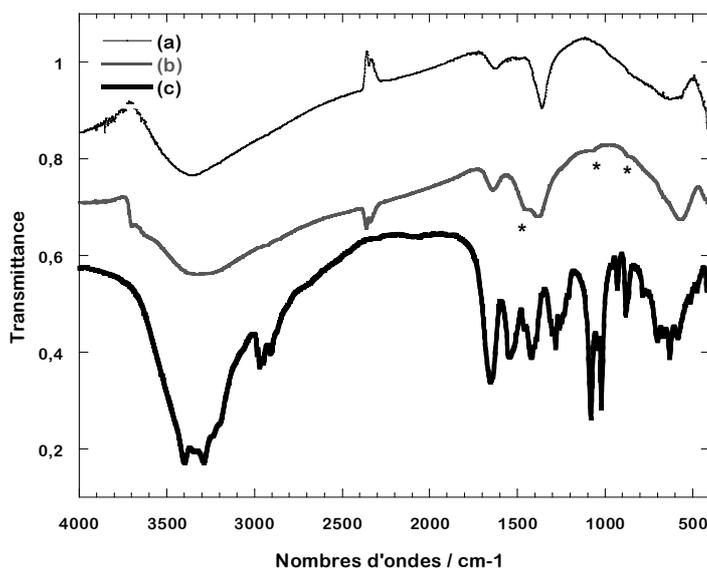


Figure III-25 : Spectres infrarouge de films d'hydroxalcite (a) et d'hydroxalcite/lactate deshydrogénase (b) électrodéposés sur disque d'or ($Q =300 \text{ mC}$) et d'un mélange KBr/ lactate deshydrogénase (c).

III.3.4.2. Réponse ampérométrique

Afin de valider que ce type de biocapteurs puisse être utilisé pour le dosage du lactate, nous avons fait des ajouts successifs de lactate dans la solution dans laquelle est immergé le biocapteur et nous avons ensuite mesuré les valeurs de courant d'oxydation du NADH dans les conditions expérimentales précisées dans le paragraphe III.2.3.2.

La figure III-26 montre qu'en présence de l'enzyme et de la forme oxydée du coenzyme, les ajouts successifs de lactate conduisent à une variation du courant d'oxydation, traduisant une formation plus importante de NADH. La figure montre aussi une variation très importante du courant lors du premier ajout de lactate puis des variations plus faibles lors des ajouts suivants. Un tel comportement n'avait pas été observé avec les biocapteurs Pt/HDL+Glucose Oxydase.

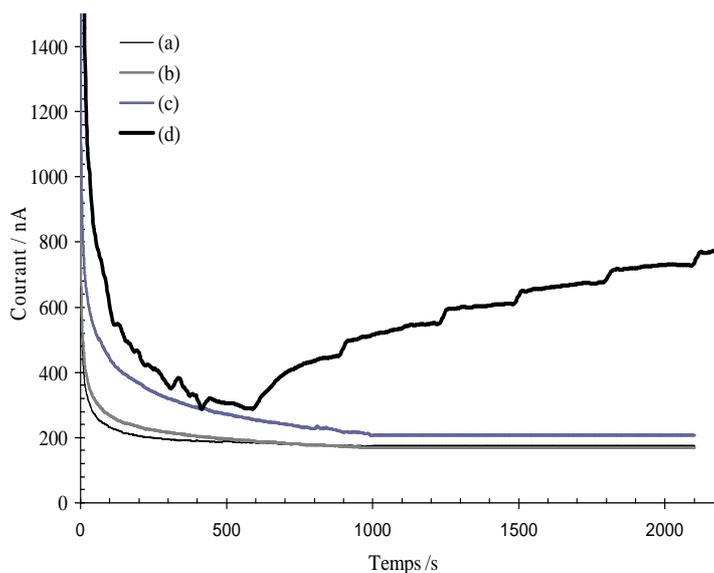


Figure III-26 : Réponses chronoampérométriques d'électrodes modifiées dans un tampon phosphate 0,1 mol.L⁻¹ à pH 7,4 et à 20°C avec ajouts successifs de 0,033 mol.L⁻¹ de lactate : (a) Pt/[Mg-Al-CO₃] et [NAD⁺] =0 mmol.L⁻¹, (b) Pt/[Mg-Al-CO₃] et [NAD⁺] =10 mmol.L⁻¹, (c) Pt/[Mg-Al-CO₃]+LDh et [NAD⁺] =0 mmol.L⁻¹ et (d) Pt/[Mg-Al-CO₃]+LDh et [NAD⁺] =10 mmol.L⁻¹.

Une relation linéaire existe entre le courant d'oxydation mesuré et la concentration en lactate dans la solution (Figure III-27) sous réserve de ne pas prendre en compte les deux premiers points, c'est à dire pour des concentrations en lactate supérieures à 0,06 mol L⁻¹. La sensibilité déduite de la pente de cette droite est faible (de l'ordre de 25 $\mu\text{A}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$) et la limite de détection est pour une concentration en lactate de l'ordre de 0,01 mol L⁻¹. Les moins bonnes performances obtenues avec ces biocapteurs sont vraisemblablement liées au fait que la réaction de transformation du lactate en pyruvate (EqIII-5) est une réaction équilibrée catalysée dans les deux sens par la lactate déshydrogénase. L'absence de pyruvate à l'état initial dans la solution pourrait expliquer le saut de courant plus important enregistré lors du premier ajout de lactate.

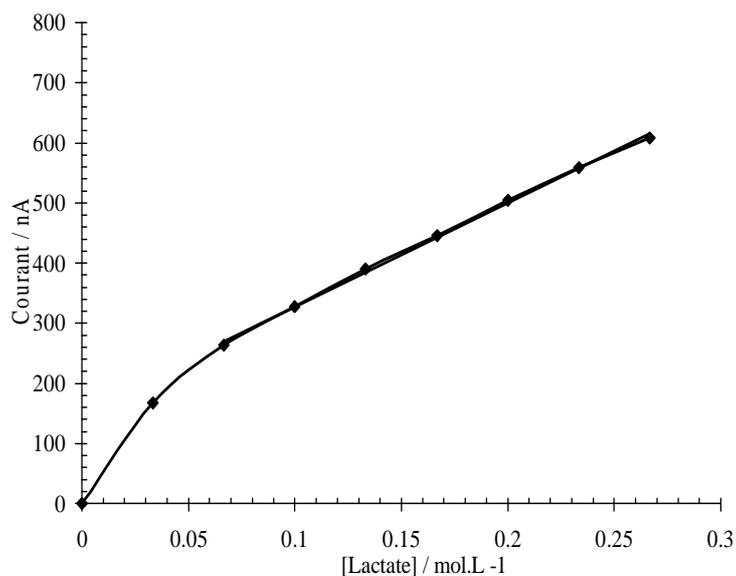


Figure III-27 : Courbe courant-[lactate] pour le biocapteur Pt/[Mg-Al-CO₃]+LDh dans un tampon phosphate 0,1mol.L⁻¹ + 10 mmol.L⁻¹ [NAD⁺] à pH =7,4 et T=20°C. Les conditions de synthèse du biocapteur sont : [LDh]=10 mg.mL⁻¹, T=20°C.

III.3.4.3. Influence des conditions de synthèse sur les réponses ampérométriques

➤ Influence de la température de synthèse

La figure III-28 présente les évolutions de courant d'oxydation en fonction de la concentration de lactate dans la solution pour deux biocapteurs Pt/[Mg-Al-CO₃]+LDh synthétisés aux températures de 5 et 20°C. Les sensibilités déduites en supposant que les évolutions sont linéaires sont proches de ~15 μA.mol⁻¹.L.cm⁻².

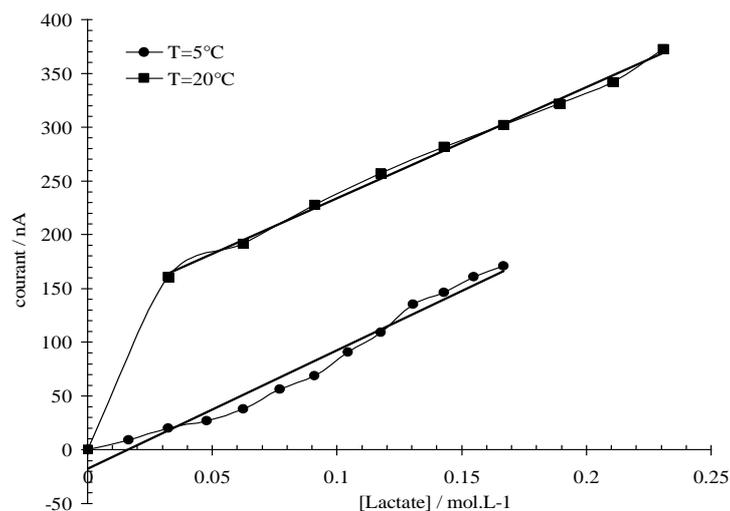


Figure III-28 : Courbes courant-[lactate] obtenues dans un tampon phosphate 0,1mol.L⁻¹ + 10 mmol.L⁻¹ [NAD⁺] à pH =7,4 et T=20°C avec des biocapteurs Pt/[Mg-Al-CO₃]+LDh synthétisés à 5°C ou à 20°C. [LDh]=10 mg.mL⁻¹.

➤ *Influence de la température d'étude*

La figure III-29 donne l'évolution de la sensibilité de biocapteurs Pt/[Mg-Al-CO₃]+LDh en fonction de la température de la solution dans laquelle ils sont immergés pour fonctionner. Une évolution similaire à celle trouvée avec les biocapteurs à glucose est observée liée au même phénomène, à savoir une dénaturation de l'enzyme avec une augmentation de la température.

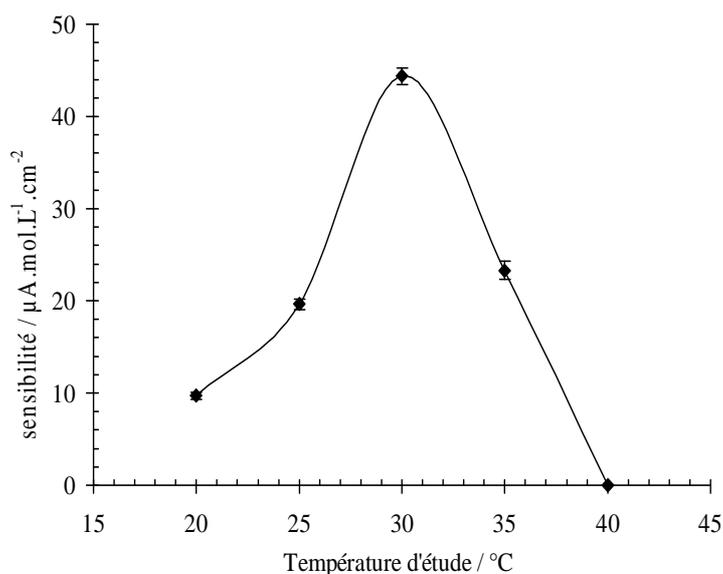


Figure III-29 : Evolution de la sensibilité en fonction de la température pour des biocapteurs Pt/[Mg-Al-CO₃]+LDh. Les conditions de synthèse des biocapteurs sont : T=20°C et [LDh] = 10 mg.L⁻¹.

➤ *Influence de la concentration du cofacteur NAD⁺*

La figure III-30 reporte les évolutions de la sensibilité des biocapteurs Pt/[Mg-Al-CO₃]+LDh en fonction de la concentration du co-facteur NAD⁺ en solution : la sensibilité augmente très rapidement, passe par un maximum pour des concentrations de NAD⁺ de l'ordre de 10 mmol L⁻¹ puis chute au-delà de cette valeur. Cette baisse de la sensibilité est attribuée dans la littérature à un effet inhibiteur du co-facteur [36,37].

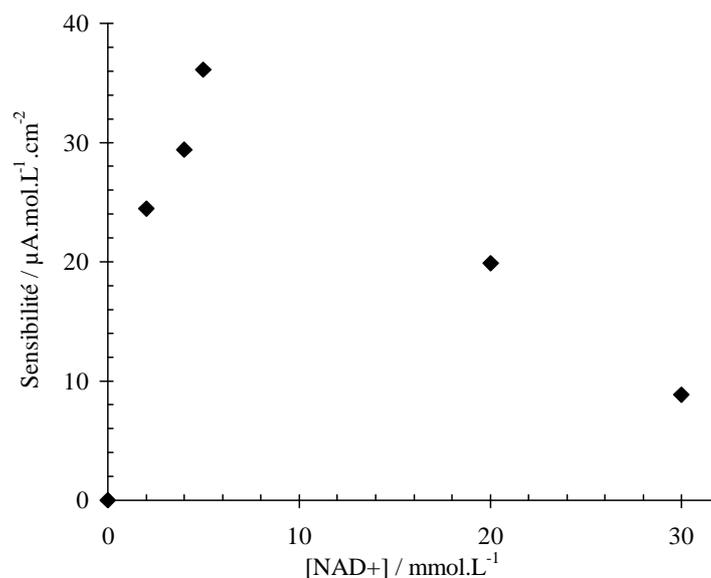


Figure III-30 : Evolution de la sensibilité en fonction de la concentration du co-facteur NAD⁺ pour des biocapteur Pt/[Mg-Al-CO₃]+LDh dans un tampon phosphate 0,1mol.L⁻¹. Les conditions de synthèse des biocapteurs sont : T=20°C et [LDh] = 10 mg.L⁻¹.

III.3.4.4. Discussion

Les résultats de cette étude montrent que l'incorporation d'autres enzymes que la glucose oxydase dans un hydroxyde double lamellaire est possible au cours de l'électrodéposition du film. Le tableau III-7 regroupe les valeurs de sensibilité des biocapteurs trouvées dans ce travail : quelles que soient les conditions expérimentales, les sensibilités des biocapteurs à lactate restent toujours bien plus faibles que celles des biocapteurs à glucose même si les procédures expérimentales sont voisines. Ces résultats sont vraisemblablement liés aux faibles forces électrostatiques de l'enzyme vis-à-vis des feuillettes de l'hydroxyde double lamellaire puisque la lactate déshydrogénase présente un point isoélectrique plus élevé que la glucose oxydase (PI de 6,5 à 4,2).

paramètres	T° de synthèse		T° de l'étude		[NAD+]	
	20°C	5°C	20°C	30°C	30mM	5mM
Sensibilité $\mu\text{A.M}^{-1}.\text{cm}^{-2}$	14,8	15,7	9,7	44,4	8,8	36,1

Tableau III-7 : Récapitulatif des sensibilités de biocapteurs Pt/[Mg-Al-CO₃]+LDh trouvées dans ce travail.

Nous n'avons pas trouvé de travaux récents dans la littérature traitant de l'immobilisation de la lactate deshydrogénase dans une matrice basée sur un hydroxyde double lamellaire. Par contre, il existe des travaux relatifs à des biocapteurs basés sur l'incorporation de la lactate deshydrogénase dans des films de polymères électrodéposés (PANI-PAA ou PANI-PVS) ou des nanotubes de carbone/chitosan. Les valeurs de sensibilité et de limite de détection sont respectivement égales à $26 \mu\text{A.mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-2}$ et $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ d'une part et, d'autre part à $0,0083 \text{ A.mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-2}$ et $0,76 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Les résultats obtenus dans cette étude sont comparables à ceux de Simon [38] mais restent très faibles par rapport à ceux de TSAI [10]. Cet auteur justifie le gain de performances par les propriétés électro-catalytiques du composite nanotube de carbone/chitosan et par les excellentes propriétés de complexation de la chaîne polysaccharide du chitosan vis-à-vis de l'enzyme. Le gain de sensibilité de nos biocapteurs passe par une amélioration de l'activité de l'enzyme immobilisée et de la détection du NADH, ce qui nécessitera de développer vraisemblablement une matrice plus complexe.

III.4. CONCLUSION

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que les films d'hydroxydes doubles lamellaires électrodéposés ne présentaient pas d'activité électrochimique intrinsèque significative. Les études électrochimiques réalisées avec la sonde FeCN_6^{3-} ont montré le caractère non bloquant des films et ont permis d'évaluer le taux de recouvrement de l'électrode. Des recherches relatives à la réalisation de biocapteurs et l'analyse de leurs performances n'avaient jamais été réalisées auparavant au laboratoire. Le mode de fabrication présente un avantage certain puisqu'il fait intervenir une seule étape électrochimique simple au cours de laquelle le film d'hydroxyde double lamellaire et l'enzyme sont co-déposés. Parmi les deux biocapteurs développés, celui pour la détection du glucose présente des performances comparables aux biocapteurs de la littérature, celui pour le dosage du lactate a par contre des performances assez faibles nécessitant l'amélioration de la matrice d'immobilisation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. VIAL, Immobilisation d'enzymes dans des Hydroxydes Doubles Lamellaires. Réalisation de biocapteurs pour la détection de polluants organiques, (2005), Thèse de l'Université Blaise Pascal.
- [2] H. Chen, JM. Wang, T. Pan, HM. Xiao, JQ. Zhang, CN. Cao, *Hydrogen Energy*, (2002) 27, 489-496.
- [3] H. Barhoumi, A. Maaref, M. Rammah, C. Martelet, N. Jaffrezic, C. Mousty, S. Vial, C. Forano, *Materials Science and Engineering: C*, 26, (2006), 328-333.
- [4] H. Antony, L. Legrand, A. Chausse, *Electrochimica Acta*, 53, (2008), 7146-7156.
- [5] S. Therias, B. Lacroix, B. Schollhorn, C. Mousty, P. Palvadeau, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 454, (1998), 91-97.
- [6] B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution*, (1993), Masson Paris Barcelone.
- [7] Richard Nyquist, Ronald O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Academic Press, New York and London 1971.
- [8] S. Fabiano, Immobilisation d'enzymes dans des films de polymère conducteur : le PEDT, (2002), thèse de l'Université Lyon I.
- [9] A. Mignani, E. Scavetta, D. Tonelli, *Analytica Chimica Acta*, 577, (2006), 98-106.
- [10] Y. C. Tsai, S. Y. Chen, H.-W. Liaw, *Sensors and Actuators B*, 125, (2007), 474-481.
- [11] Marks. V, *Clinica Chimica Acta*, 251, (1996), 3-17
- [12] E. Wilkins, P. Atanasov, *Med.Eng. Phys.*, 18, (1996), 273-288.
- [13] S. L. Kuhn, *the electrochemical Society Interface*, (1998) 26-31.
- [14] A. Haouz, C. Twist, C. Zentz, A. M. Kersabiec, S. Pin, B. Alpert, *Chemical Physics Letters*, 294, (1998), 197-203.
- [15] <http://www.biopole.com>
- [16] J. Raba, S. Li, H. A. Mottola, *Anal. Chim. Acta*, 300, (1995), 299-305.
- [17] H. Ohnuki, T. Saiki, A. Kusakari, M. Ichihara, M. Izumi, *Thin Solid Films*, 516, (2008), 8860-8864.
- [18] D. Shan, M. Zhu, H. Xue, S. Cosnier, *Biosensors and Bioelectronics* 22 (2007) 1612-1617.
- [19] E.H. Yu, K. Sundmacher, *trans Ichem E, Part B, Process Safety and Environmental Protection*, 85, (2007), 489-493.

- [20] S. Cosnier, C. Mousty, C. Gondran, A. Lepellec, *Materials Science and Engineering C*, 26, (2006), 442-447.
- [21] J.D. Artiss, R.E. Karcher, K.T. Cavanagh, S.L. Collins, V.J. Peterson, S. Varma, B.Zak, *Am. J. Clin. Pathol.* 114, (2000), 139–143.
- [22] M. Suzuki, H. Akaguma, *Sens. Actuat. B* 64, (2000), 136–141.
- [23] M.M. Rahman, Muhammad J.A. Shiddiky, Md. Aminur Rahman, Yoon-Bo Shim, *Analytical Biochemistry*, 384, (2009), 159–165.
- [24] C. M. Halliwell, E. Simon, C. S. Toh, P. N. Bartlett, A. E.G. Cass, *Analytica Chimica Acta* 453, (2002), 191-200.
- [25] K.M. Manesh, P. Santhosh, A. Gopalan, K.P. Lee, *Talanta*, 75, (2008), 1307-1314.
- [26] J. Di, J. Cheng, Q. Xu, H. Zheng, J. Zhuang, Y. Sun, K. Wang, X. Mo, S. Bi, *Biosensors and bioelectronics*, 23, (2007), 682-687.
- [27] C. L. Lin, C. L. Shih, L. K. Chau, *Analytical Chemistry*, 79, (2007), 3757-3763.
- [28] C. Deng, J. Chen, X. Chen, C. Xiao, Z. Nie, S. Yao, *Electrochemistry Communications* 10, (2008) 907-909.
- [29] C. Sass, M. Briand, S. Benslimane, M. Renaud, Y. Briand, *Biological Chemistry*, 264, (1989), 4076-4081.
- [30] A. Tsyganok, A. Sayari, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, (2006), 1830-1841.
- [31] R. Singhal, W. Takashima, K. Kaneto, S.B. Samanta, S. Annapoorni, B.D. Malhotra, *Sensors and Actuators B*, 86, (2002), 42-48.
- [32] N. Watanabe, H. Ohnuki, T. Saiki, H. Endo, M. Izumi, T. Imakubo, *Synthetic Metals*, 153, (2005), 25-28.
- [33] A. Kusakari, M. Izumi, H. Ohnuki, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 321, (2008), 47-51.
- [34] D. Shan, M. Zhu, H. Xue, S. Cosnier, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, (2007), 1612-1617.
- [35] D. Shan, W. Yao, H. Xue, *Electroanalysis*, 18, (2006), 1485-1491.
- [36] A. C. Pereira, M. R. Aguiar, A. Kisner, D. V. Macedo, L. T. Kubota, *Sensors and Actuators B*, 124, (2007), 269-276.
- [37] Q. Wu, M. Maskus, F. Pariente, F. Tobalina, V.M. Fermàndez, E. Lorenzo, H. D. Abrunà, *Anal. Chem.*, 68, (1996), 3688-3696.
- [38] E. Simon, C. M. Halliwell, C. S.Toh, A.E.G. Cass, P. N. Bartlett, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 538-539, (2002), 253-259.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était la mise au point d'une méthode simple d'immobilisation d'enzymes dans des films d'hydroxydes doubles lamellaires sur un support conducteur afin de réaliser des biocapteurs à détection électrochimique. La voie mise en œuvre consiste à utiliser les méthodes électrochimiques pour induire, via la réduction d'une espèce en solution, un changement local de pH à la surface d'un support conducteur ; ce changement provoque la précipitation d'espèces en solution sous forme d'un film mince sur le support. Des films de rouilles vertes avaient déjà été synthétisés au laboratoire via un procédé similaire mais il s'agissait ici de l'étendre à d'autres hydroxydes doubles lamellaires et de tenter d'incorporer durant la formation du film une enzyme. La synthèse des films devait donc se produire dans des conditions chimiques relativement douces pour éviter la dénaturation de l'enzyme et permettre le maintien de son activité.

La première partie de ce mémoire concerne la mise au point de la méthode de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires en film minces. Nous avons ainsi démontré qu'il était possible de former par voie électrochimique des films à base de Mg(II)/Al(III) et Mg(II)/Fe(III) avec des ions carbonate intercalés dans les interfeuillettes. Les caractérisations par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et microscopie électronique à balayage ont montré une influence des conditions expérimentales (composition et pH initial de l'électrolyte, valeur du potentiel imposé et temps d'imposition de ce potentiel) sur la nature et la composition des films obtenus. Par contre, nous n'avons pas été en mesure de synthétiser des films d'hydroxydes doubles lamellaires à base de Fe(II) ou de Zn(II). Ceci est lié au choix de la réaction de réduction pour induire les modifications de pH local : la réduction de l'eau se produit dans le même domaine de potentiels que la réduction des espèces Fe(II) et Zn(II) en fer métal ou zinc métal. En présence d'un oxydant plus fort, H₂O₂, ou d'EDTA, des produits Zn(II) autres que le HDL ont été obtenus.

La deuxième partie de ce mémoire concerne les validations suivantes : la possibilité d'immobiliser des enzymes dans des films d'hydroxydes doubles lamellaires au cours de leur formation et la vérification que ces enzymes gardent une activité dans l'objectif de réalisation des biocapteurs. La glucose oxydase et la lactate déshydrogénase d'une part et, l'hydrotalcite et la pyroaurite d'autre part ont été choisies comme composés modèles pour réaliser les études. Compte tenu du choix de biocapteurs à détection électrochimique, nous nous sommes assurés de l'absence de réactivité redox intrinsèque des films d'hydroxydes doubles lamellaires et nous avons déterminé les conditions de détection électrochimique de l'eau

oxygénée et du NADH, produits résultant de l'activité enzymatique à des électrodes de platine recouvertes par ces films. Nous avons ensuite montré qu'il était possible de réaliser un biocapteur en une seule étape mettant en jeu un transfert électronique associé à un changement local de pH et à la formation d'un film sur une surface conductrice. Le biocapteur à base d'hydrotalcite ou pyroaurite et de glucose oxydase réalisé dans ces conditions présente une sensibilité et une limite de détection, respectivement $46 \text{ mA.M}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ et $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$, tout à fait comparables à celles rapportées dans la littérature pour des biocapteurs basés sur des matrices organiques ou inorganiques. Le biocapteur à base d'hydrotalcite ou pyroaurite et de lactate déshydrogénase, réalisé selon un mode opératoire similaire, présente des caractéristiques moins satisfaisantes : une sensibilité faible et une linéarité moins bonne de la réponse électrochimique. Il est très vraisemblable que la présence du coenzyme NAD^+ indispensable au fonctionnement de l'enzyme et les conditions de régénération du coenzyme réduit sont l'une des causes probables du moins bon fonctionnement de ce biocapteur. Enfin, nous avons montré une influence des conditions opératoires (température de synthèse du film, température de fonctionnement du biocapteur, concentration de l'enzyme dans la solution de synthèse du film) sur les caractéristiques des deux biocapteurs.

Il ressort donc de cette étude, que la réalisation en une seule étape de biocapteurs à détection électrochimique, basés sur l'immobilisation d'une enzyme dans une matrice inorganique de type hydroxyde double lamellaire est possible. Il convient désormais de définir les conditions de réalisation et/ou de stockage des biocapteurs basés sur la glucose oxydase afin d'atteindre des durées de vie intéressantes pour des applications commerciales. De même, une amélioration des performances des biocapteurs nécessitant des coenzymes ou des médiateurs redox pourrait être envisagée en utilisant des hydroxydes doubles lamellaires ayant des propriétés redox. Ceci nécessiterait sans doute de modifier les conditions d'électrodéposition et de former des films plus complexes.

ANNEXES

ANNEXE A : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS HDL EN POUDRE.....	- 174 -
A.1. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE.....	- 174 -
A.2. COURBES PHMETRIQUES	- 174 -
A.3. CARACTÉRISATIONS FTIR ET DRX.....	- 176 -
ANNEXE B : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS HDL EN COUCHE MINCE.	- 179 -
B.1. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE	- 179 -
B.2. CELLULE ELECTROCHIMIQUE.....	- 179 -
B.3. SUIVI GRAVIMÉTRIQUE	- 180 -
ANNEXE C : DOSAGE DES CATIONS MÉTALLIQUES, CARBONATES ET EDTA DANS LES HDL	- 182 -
C.1. DOSAGES PAR ICP-OES	- 182 -
C.2. DOSAGE ACIDO-BASIQUE DES IONS CARBONATE DANS LES HDL EN POUDRE....	- 182 -
C.3. DOSAGE DE L'EDTA DANS LES HDL EN POUDRE	- 183 -
C.4. DOSAGE DES IONS CHLORURE DANS LES HDL EN POUDRE.....	- 183 -
C.5. DOSAGE ACIDE-BASE DES FILTRATS	- 184 -
ANNEXE D : ELECTRODES COMPOSITES.....	- 186 -
ANNEXE E :	- 187 -
ANNEXE F : APPAREILLAGES	- 188 -
ANNEXE G : FICHES TECHNIQUES DES ENZYMES GOX ET LDH.....	- 189 -
BIBLIOGRAPHIE	- 190 -

ANNEXE A : Synthèse et caractérisation des composés HDL en poudre

A.1. Protocole de synthèse

Dans une cellule en verre de 300 mL dans laquelle plonge une électrode combinée de pH, on verse, selon qu'on forme le HDL avec carbonate ou avec EDTA, 100 mL d'eau distillée ou d'une solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; puis, on ajoute 15 mL d'une solution MCl_2 2 mol.L^{-1} et 5 mL d'une solution MCl_3 2 mol.L^{-1} . Le mélange est maintenu sous agitation (500t/min) et à température contrôlée 25°C durant toute la synthèse. L'addition de NaOH (4 mol.L^{-1}) est effectuée avec un débit de $0,3 \text{ mL.min}^{-1}$ à l'aide d'une burette automatique (Metrohm 702 SM). Pour les HDL carbonatés, on introduit NaHCO_3 (0,005 mol) à pH~6, après la précipitation totale des cations trivalents, afin d'éviter l'évolution de $\text{CO}_{2(\text{g})}$. Après ~1h45min, la réaction de coprécipitation est terminée, la poudre est alors récupérée par filtration puis séchée à l'air libre ou sous argon.

A.2. Courbes pHmétriques

Des courbes de dosage pHmétrique ont été tracées pour différents mélanges et pour différentes valeurs des paramètres suivants : température de synthèse, débit de soude et rapport $R = \text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$. Les résultats sont simplement présentés, sans discussion ni interprétation (Figures A-1).

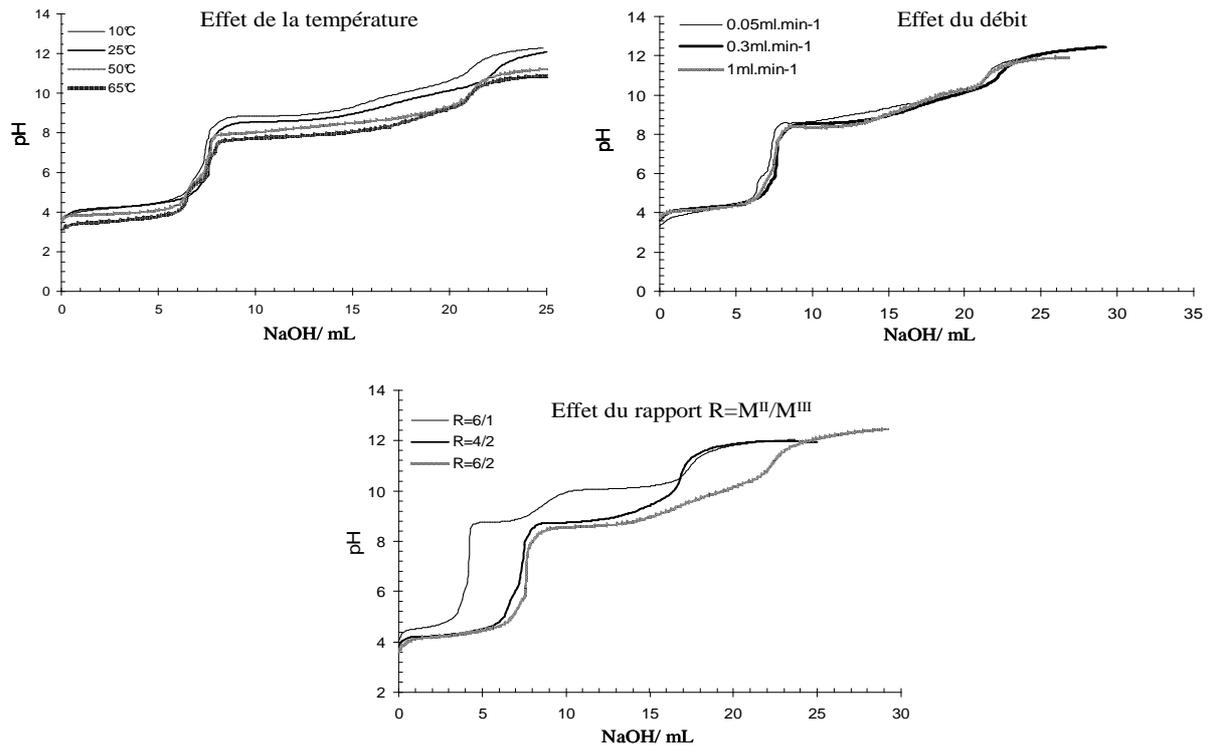


Figure A-1 : Courbes de dosage pHmétrique de mélanges AlCl_3 , MgCl_2 et NaHCO_3 par la soude. Influence des paramètres (a) température de synthèse (b) débit de soude et (c) rapport $R=\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$.

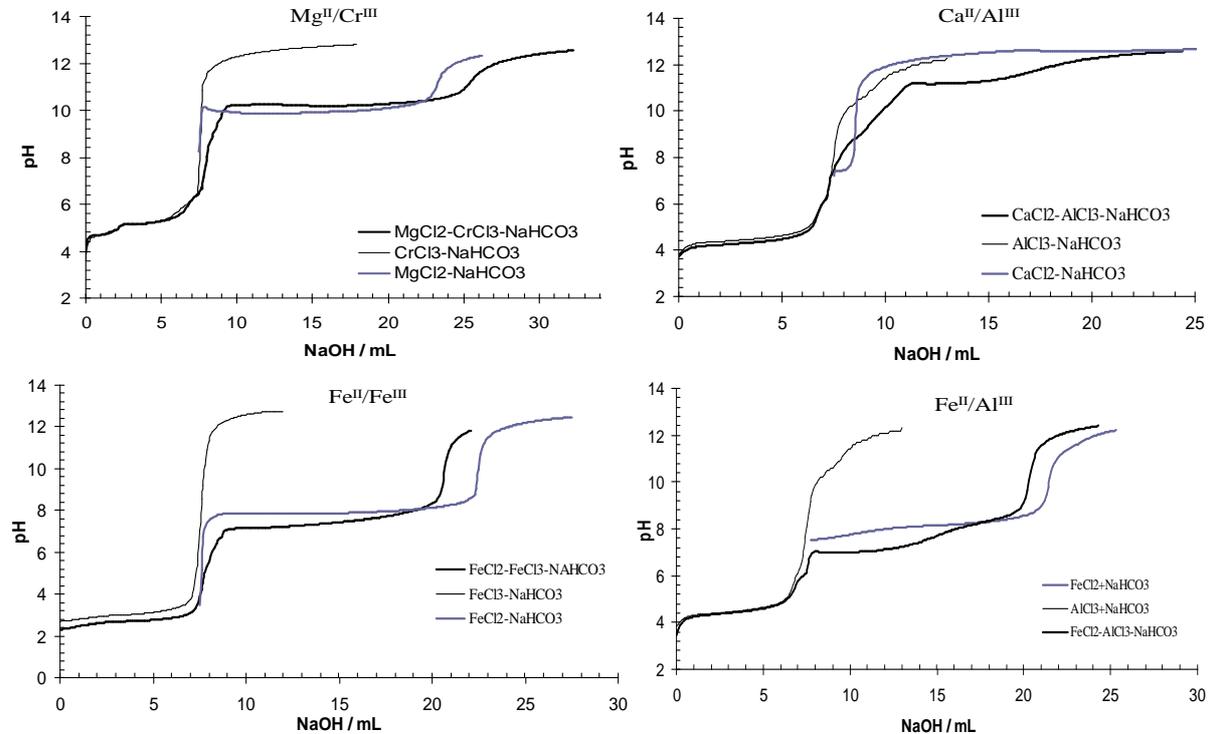
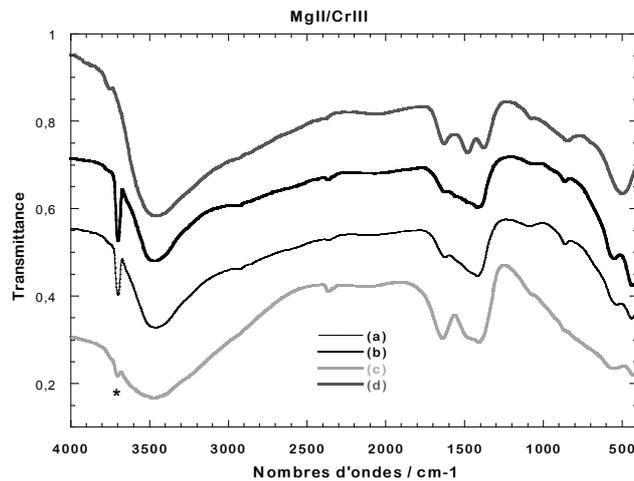


Figure A-2 : Courbes pHmétriques obtenues lors du dosage des mélanges Mg-Cr-CO_3 , Ca-Al-CO_3 , Fe-Fe-CO_3 et Fe-Al-CO_3 .

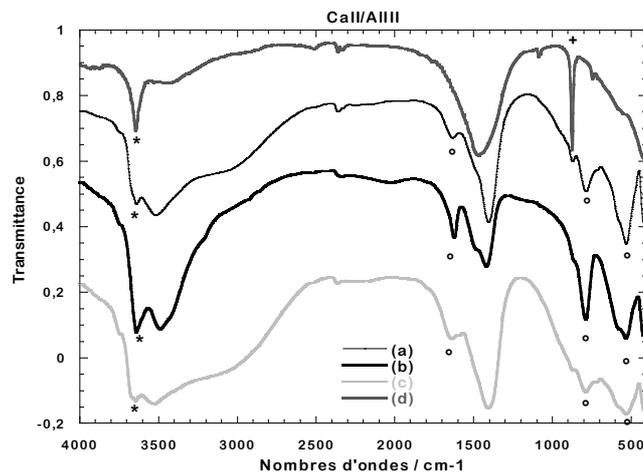
A.3. Caractérisations FTIR et DRX

Les figures A-3, A-4 et A-5 regroupent les spectres infrarouge des poudres obtenues après dosage par la soude de différents mélanges composés des sels $MgCl_2$, $CrCl_3$, $CaCl_2$, $AlCl_3$ et/ou $ZnCl_2$, sans ou en présence de $NaHCO_3$ ou Na_2H_2Y . L'attribution des bandes de vibration a été faite en s'appuyant sur les données de la littérature [1-4].



* : bande à 3700 cm^{-1} caractéristique de la brucite $Mg(OH)_2$ [5]

Figure A-3 : Spectres infrarouge des poudres obtenues après dosage par la soude des mélanges : (a) $MgCl_2$, $CrCl_3$, $NaHCO_3$ à $T=25^\circ C$; (b) $MgCl_2$, $CrCl_3$, $NaHCO_3$ à $T=50^\circ C$ et temps de vieillissement de 50h ; (c) $MgCl_2$, $CrCl_3$, Na_2H_2Y à $T=25^\circ C$ et (d) $CrCl_3$, $NaHCO_3$ à $T=25^\circ C$.

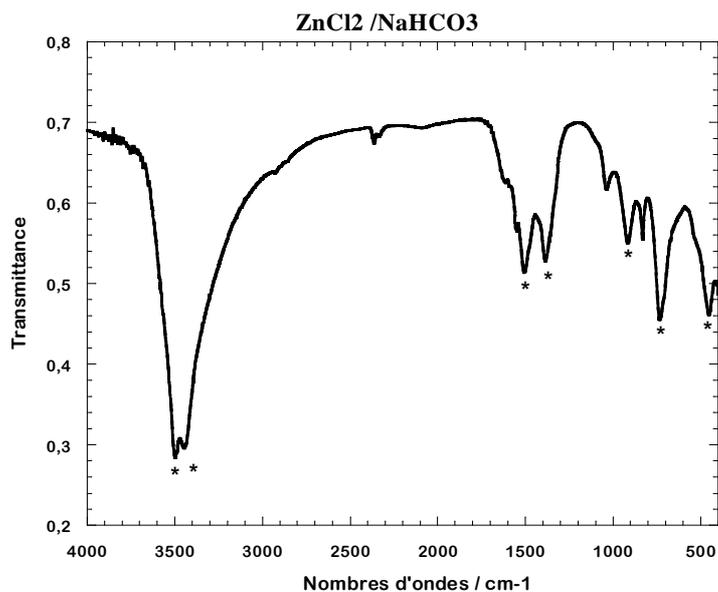


* : bande à 3650 cm^{-1} caractéristique du composé $Ca(OH)_2$ [3]

+ : bande à 874 cm^{-1} caractéristique du composé $CaCO_3$ [6]

° : bandes à 1627 , 790 et 528 cm^{-1} caractéristiques de l'hydrocalumite $Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2 \cdot 3H_2O$

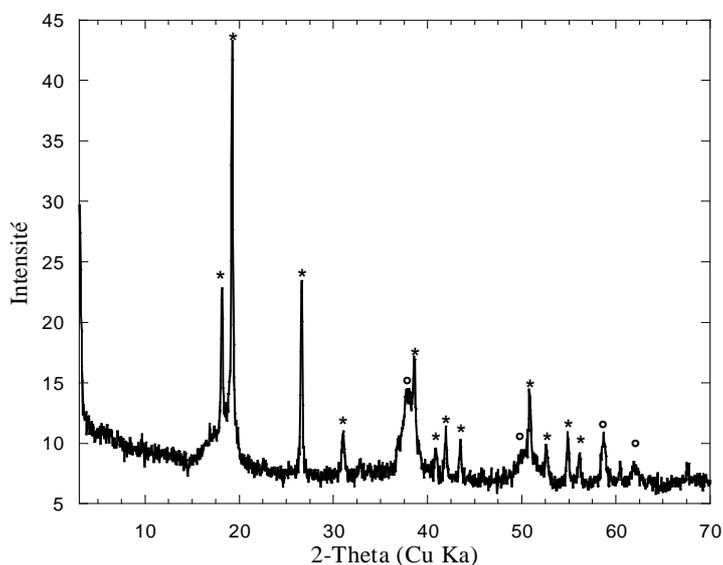
Figure A-4 : Spectres infrarouge des poudres obtenues après dosage par la soude des mélanges : (a) $CaCl_2$, $AlCl_3$, $NaHCO_3$ à $T=25^\circ C$; (b) $CaCl_2$, $AlCl_3$ avec H_2O désaérée et sous argon à $T=25^\circ C$; (c) $CaCl_2$, $AlCl_3$, Na_2H_2Y à $T=25^\circ C$ et (d) $CaCl_2$, $NaHCO_3$ à $T=25^\circ C$.



* : bandes caractéristiques de $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ [7]

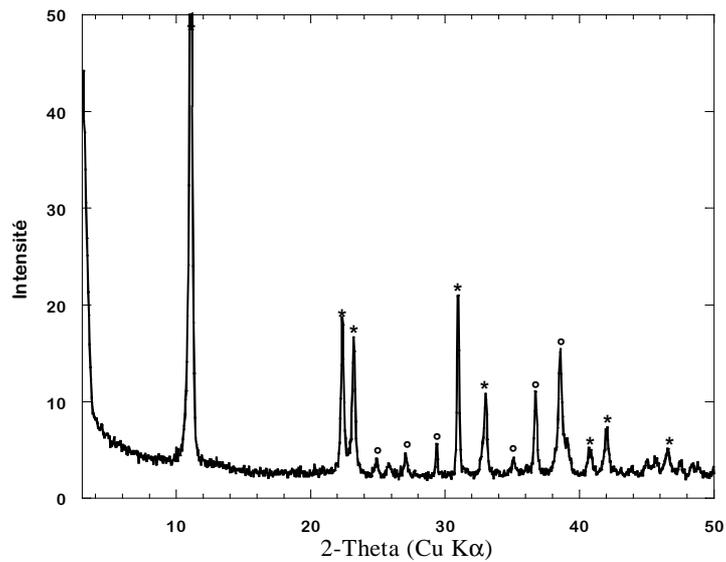
Figure A-5 : Spectres infrarouge de la poudre obtenues après dosage par la soude du mélange $ZnCl_2$ et $NaHCO_3$ à $T=25^\circ C$.

Les figures A-6 et A-7 donnent les diagrammes de diffraction X des poudres qui n'ont pas été présentés au chapitre II.



*raies très fines qui correspondent selon la fiche (JCPDS 12-241) à l'hydroxyde de chrome ($Cr(OH)_3$).
° raies de la brucite $Mg(OH)_2$ (fiche JCPDS 7-239).

Figure A-6 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre obtenue à $pH=11$ au cours du dosage du mélange $MgCl_2$, $CrCl_3$ et $NaHCO_3$ par la soude et avec un temps de vieillissement de 50h.



*raies très fines correspondant à l'hydrocalumite $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (fiche JCPDS 19-0202).

° raies correspondant à la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (fiche JCPDS 47-1743, JCPDS 03-0893 JCPDS 04-0844).

Figure A-7 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre obtenue à pH=11,5 au cours du dosage du mélange CaCl_2 , AlCl_3 et NaHCO_3 par la soude.

ANNEXE B : Synthèse et caractérisation des composés HDL en couche mince.

B.1. Protocole de synthèse

Les films minces sont synthétisés sur disque d'or dans une cellule contenant environ 30 ml d'électrolyte agité par barbotage d'air ou d'argon. L'électrolyte reprend la même composition que pour une synthèse en poudre (annexe A) et on introduit la soude jusqu'à atteindre le pH du début de palier de précipitation du HDL.

La cellule électrochimique (figure B-1) comporte trois électrodes : l'électrode de référence est un fil d'argent recouvert d'un dépôt de AgCl plongeant dans une solution NaCl 0,1 mol.L⁻¹ contenue dans une allonge avec verre fritté ; la contre électrode est un fil d'aluminium de quelques centimètres et de diamètre 1 mm et l'électrode de travail est un disque d'or (99,95% ; 0,7 cm²) préalablement poli sur papier Si-C jusqu'au grade 4000.

Les films minces sont analysés en MEB, Diffraction des rayons X et spectroscopie FTIR, directement sur le support d'or.

B.2. Cellule électrochimique

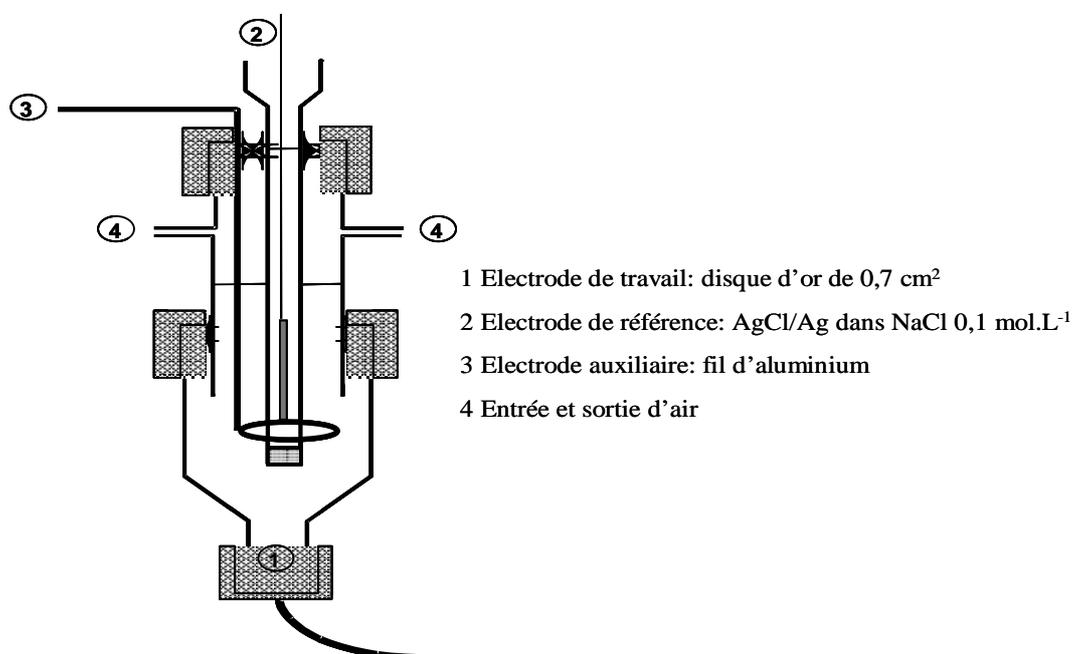


Figure B-1 : schéma de la cellule électrochimique

B.3. Suivi gravimétrique

Nous avons utilisé une cellule électrochimique de contenance ~20mL qui s'adapte sur la tête d'une microbalance MAXTEK RQCM (Figure B-2). Le quartz recouvert d'une couche d'or (fréquence nominale 5 MHz, surface 1,37 cm²) est utilisé comme électrode de travail, ce qui permet de suivre in-situ les variations de masse accompagnant les processus électrochimiques. Un fil d'argent recouvert d'un précipité d'AgCl et un fil d'aluminium sont utilisées comme électrode de référence et contre électrode ; une entrée-sortie d'air comprimé permet d'agiter la solution.

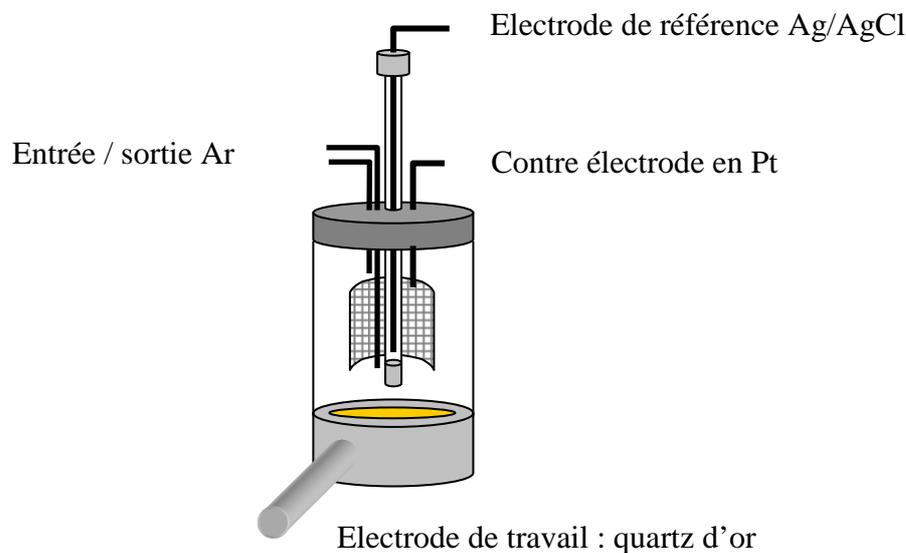


Figure B-2 : Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée pour les suivis gravimétriques.

L'analyseur de fréquence de résonance du quartz (Maxtek, RQCM) et le potentiostat-galvanostat sont connectés à un même ordinateur. Le déplacement de fréquence de résonance du quartz, Δf , peut être directement relié à la variation de masse du dépôt, Δm , par la relation de Sauerbrey [8] :

$$\Delta f = \frac{-2f^2}{A \times \rho \times c} \Delta m$$

où ρ , c , A et f représentent respectivement la masse volumique, la célérité du son, la surface et la fréquence de résonance du quartz.

Cette relation est utilisée pour suivre in-situ les variations de masse associées à la formation de dépôts sur le quartz. Les masses déposées sont de l'ordre de plusieurs centaines de microgrammes par cm^2 . Une calibration de la microbalance (Figure B-3) est effectuée régulièrement en suivant la prise de masse au cours de la formation d'un dépôt électrochimique d'argent sur le quartz d'or ($E_{\text{imposé}} = 0,35\text{V}$; solution AgNO_3 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ / NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sous argon et à T ambiante).

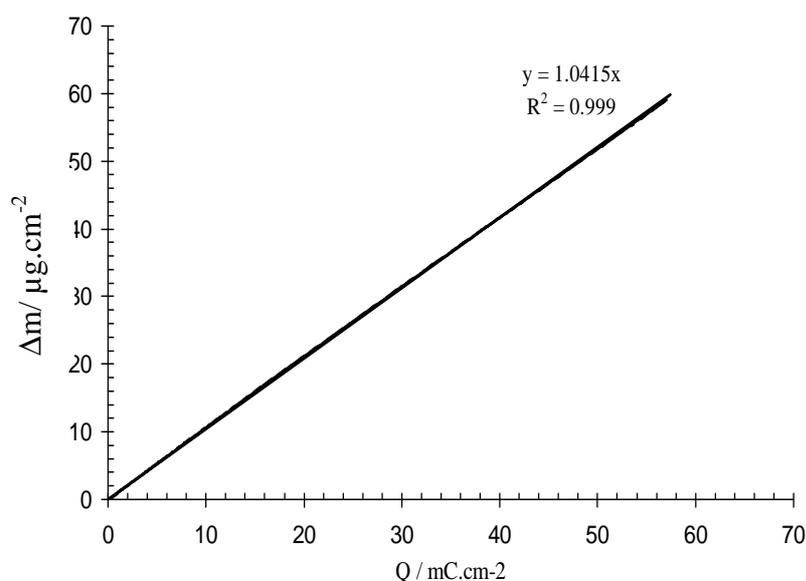


Figure B-3 : Variation de masse, Δm , en fonction de la quantité d'électricité, Q , enregistrée au cours d'un dépôt électrochimique d'argent sur quartz d'or à température ambiante. $E_{\text{imposé}} = 0,35 \text{ V}$ pendant 300s.

A partir de la représentation $\Delta m = f(Q)$, on peut déduire la masse molaire expérimentale, M , du dépôt par la relation suivante :

$$p = \frac{\Delta m}{Q} = \frac{M}{n \times F} \Leftrightarrow M = n \times F \times p$$

où p représente la pente, n le nombre d'électrons échangés ($n = 1$ ici) et F la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'écart entre masse molaire déterminée expérimentalement et masse molaire théorique, $107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, permet d'évaluer une incertitude de mesure. Les valeurs de masses reportées dans ce document sont des valeurs brutes ; aucune correction n'a été apportée sur celles-ci.

ANNEXE C : Dosage des cations métalliques, carbonates et EDTA dans les HDL

C.1. Dosages par ICP-OES

L'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectroscopy) est une technique spectroscopique d'émission. Au contact du plasma, les constituants de la solution à analyser sont transformés à l'état d'atomes indépendants et d'ions. Ces atomes, excités par le plasma, réémettent l'énergie qu'ils ont acquise sous forme d'un rayonnement électromagnétique. La lumière émise entre dans un spectromètre qui le disperse et sépare les différentes raies d'émission présentes dans le rayonnement. Chaque élément chimique possède un spectre optique caractéristique et l'intensité des raies émises est proportionnelle à la concentration des éléments dans la solution. Les mesures ont été réalisées sur spectrophotomètre ACTIVA M (Horiba Jobin Yvon) et des analyses complètes du spectre d'émission ont été faites. Les raies d'émissions sont repérées par logiciel et quantifiées.

Les dosages ont été réalisés avec les poudres (échantillon = 0,05g) ou avec les films minces (échantillon = totalité du film). L'échantillon est solubilisé dans 10 ml d'une solution de HNO_3 1 mol.L⁻¹ et la solution peut éventuellement être diluée si besoin. Les teneurs en Mg, Al, Fe et Zn ont été déterminées.

C.2. Dosage acido-basique des ions carbonate dans les HDL en poudre

Un échantillon de 0,05 g de poudre est mis dans un petit tube à essai. L'ensemble poudre + petit tube, est introduit dans un tube plus large contenant exactement 4 ml de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, lequel est alors fermé à l'aide d'un bouchon en caoutchouc. La solution de soude est mise en agitation et 10 ml de HCl 1 mol.L⁻¹ sont alors injectés à l'aide d'une seringue dans le petit tube contenant la poudre. Ceci provoque la dissolution de cette dernière et le dégagement du dioxyde de carbone provenant de la réaction acido-basique entre les ions carbonate présents initialement dans la poudre HDL et l'acide chlorhydrique ajouté. Comme le système est fermé, le dioxyde de carbone dégagé est absorbé par la soude et transformé en ions carbonate dissout. Après 30 min, la soude carbonatée est récupérée et dosée par une solution de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

Un " blanc " a été réalisé en effectuant la même procédure mais sans introduction de l'échantillon poudre. De même, une calibration a été effectuée avec un échantillon étalon (0,01g de poudre pure NaHCO_3). La figure C-1 montre les deux courbes de dosage pHmétrique obtenues. On note une erreur de moins de 5%.

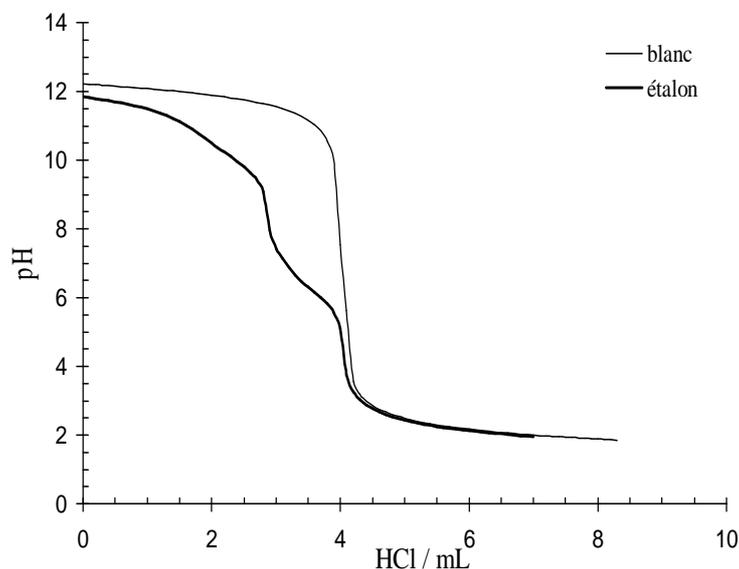


Figure C-1 : Courbes de dosage pHmétrique par HCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (a) 4 ml de la solution de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (blanc) et (b) 4 ml de la solution de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + $0,01\text{g}$ de poudre pure NaHCO_3 (étalon).

C.3. Dosage de l'EDTA dans les HDL en poudre

La quantité d'EDTA est déterminée par dosage complexométrique en retour. On dissout l'échantillon poudre (0,05g) dans 5 mL de HCl 1 mol.L^{-1} puis on ajoute un excès de 5 mL d'une solution de Fe^{3+} $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (soit $5 \cdot 10^{-4}$ mole de Fe^{3+}) et de l'eau permutée jusqu'à un volume de 50 mL. La solution est maintenue à 45°C et trois gouttes d'indicateur coloré (acide sulfosalicylique) sont ajoutées. La quantité de Fe^{3+} qui n'a pas réagi, $n(\text{Fe}^{3+})$, est alors dosée par une solution d'EDTA $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, l'équivalence étant repérée par le changement de couleur du pourpre au jaune. La quantité d'EDTA présente dans l'échantillon poudre de HDL est finalement obtenue par soustraction : $\{5 \cdot 10^{-4} - n(\text{Fe}^{3+})\}$.

C.4. Dosage des ions chlorure dans les HDL en poudre

La quantité d'ions chlorure est déterminée par dosage potentiométrique en utilisant une électrode d'argent comme électrode indicatrice, une électrode au sulfate mercurique comme

électrode de référence et un ajout d'une solution de AgNO_3 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ à l'aide d'une burette. La réaction mise en jeu est : $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$. L'équivalence est repérée par le saut de potentiel. L'échantillon poudre ($0,05\text{g}$) est dissous dans 15 mL d'une solution HNO_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) puis on ajoute 10 mL d'eau permutée. Cette méthode a été validée avec 5 mL d'une solution calibrée de KCl $0,0488 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe obtenue est présentée sur la figure C-2. On trouve une erreur de moins de 6% .

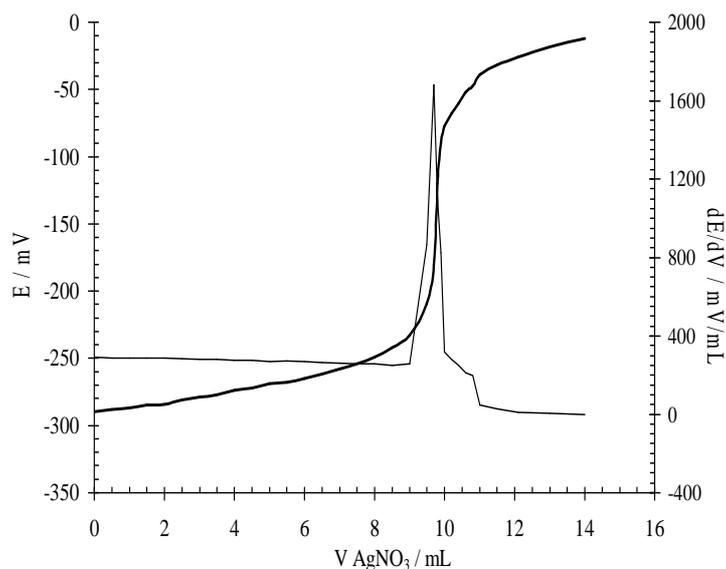


Figure C-2 : Courbe de dosage potentiométrique du mélange (5ml KCl ($0,048\text{mol.L}^{-1}$) + $10 \text{ ml H}_2\text{O}$ + 15 ml HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) par une solution de AgNO_3 $0,025\text{mol.L}^{-1}$. Détermination du point équivalent à l'aide de la courbe dérivée dE/dV .

C.5. Dosage acide-base des filtrats

La totalité du filtrat (solution initiale + eau de rinçage) est acidifié jusqu'à $\text{pH}\sim 3$ à l'aide d'acide HCl 1 mol.L^{-1} , puis on effectue un dosage pHmétrique par ajout de soude NaOH 4 mol.L^{-1} . Les processus apparaissant sous forme de pseudo-palier (réactions acide-basique, précipitation ou complexation) permettent de déterminer (estimer) les quantités d'espèces (cations et EDTA) restant en solution dans le filtrat après récupération de la poudre.

La figure C-3 donne la courbe de dosage du filtrat de la suspension MgCl_2 , AlCl_3 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

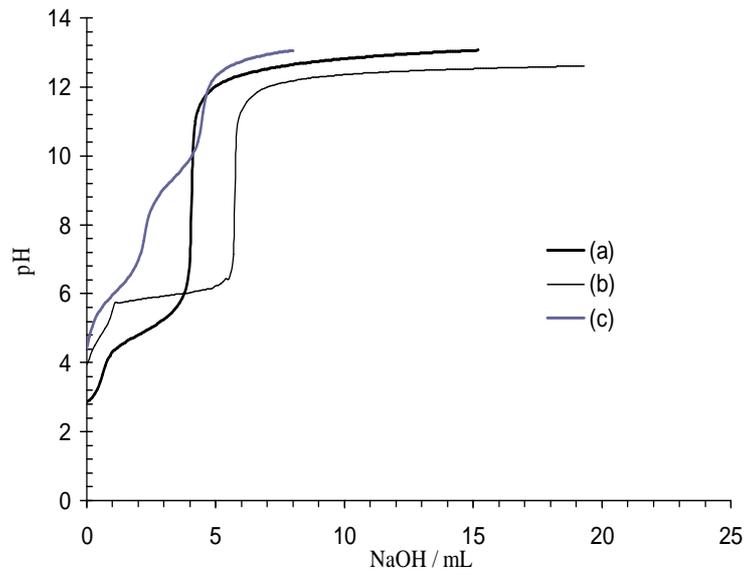


Figure C-3 : suivi de pH en fonction de l'ajout de NaOH à 4 mol.L^{-1} pour (a) le filtrat de la suspension MgCl_2 (3.10^{-2} moles), AlCl_3 (10^{-2} moles) et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (10^{-2} moles), (b) mélange MgCl_2 (10^{-2} moles) et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (10^{-2} moles) et (c) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (10^{-2} moles).

ANNEXE D : Electrodes composites

Les électrodes composites, également appelées électrodes à poudre de graphite, sont constituées d'un mélange homogène du composé solide à étudier (hydroxyde double lamellaire ou hydroxyde ferrique) et de carbone graphite dans les proportions massiques 20-80. Ce mélange (masses comprises entre 14 et 17 mg) est compacté sur une grille de platine à l'aide d'une presse hydraulique (application d'une pression de 5-6 tonnes/cm² pendant 1 minute) pour former une électrode-disque de ~1,2 cm de diamètre et d'épaisseur ~ 100-200 µm. Les études électrochimiques ont été réalisées dans un électrolyte KCl 0,1 mol.L⁻¹ à pH ~7 et T = 20°C, sous barbotage d'argon. Un courant de réduction de -25 µA par mg de composé, est imposé et on suit les évolutions du potentiel en fonction du temps.

ANNEXE E : biocapteurs

E.1. Détection électrochimique de H₂O₂ et NADH

Les détections électrochimiques, via la chronampérométrie, de l'eau oxygénée H₂O₂ et de la nicotinamide adénine dinucléotide réduite NADH ont été obtenue respectivement en imposant un potentiel d'oxydation de 0,5 V et 0,6 V par rapport à une électrode de référence AgCl/Ag,Cl⁻. Cette étude a été réalisée à 20°C dans un volume de 5 ml d'électrolyte KCl 0,1 mol.L⁻¹ auquel on fait des ajouts successifs, toutes les 5 min, de 50 µl des solutions mères de H₂O₂ 10⁻² mol.L⁻¹ ou NADH 10⁻¹ mol.L⁻¹. Pour chaque incrément, la valeur de courant d'oxydation a été prise après stabilisation de la réponse.

E.2. Formation du film glutaraldéhyde/albumine de sérum bovin

Le mode opératoire pour la fabrication des deux biocapteurs (à glucose et à lactate) a été déjà donné en détail dans le chapitre III paragraphe III.3.2. Afin de limiter le passage en solution de l'enzyme incorporée dans le film, nous avons réalisé une réticulation à la surface du film mettant en jeu le glutaraldéhyde GA et l'albumine de sérum bovin BSA. Le glutaraldéhyde et l'albumine de sérum bovin ont été utilisés à des concentrations massiques de 25 mg.mL⁻¹ dans l'eau et 40 mg.mL⁻¹, respectivement. Ensuite, du mélange de 10µl de GA + 30 µl de BSA, un prélèvement de 10 µl a été effectué et déposé sur le film Pt/HDL+Enzyme, le tout est séché à température ambiante pendant 15 minutes.

ANNEXE F : Appareillages

Les spectres infrarouge ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre infrarouge Bruker IFS 28 à transformé de Fourier piloté à l'aide du logiciel OPUS. Les échantillons en poudre sont mélangés avec du KBr ; les mélanges sont ensuite compactés à l'aide d'une presse hydraulique (5/6 tonnes/cm² pendant 30s) et analysés en mode transmission. Les échantillons en couche mince sont analysés directement en mode réflexion-absorption avec un angle de 30° par rapport à la normale. 20 balayages sont effectués pour l'acquisition d'un spectre. Pour les échantillons en couche mince, le blanc est obtenu en analysant le support métallique nu. En ce qui concerne les poudres, le blanc est réalisé par simple mesure dans l'air.

Les diagrammes de diffraction X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{Cu}_{k\alpha}} = 1,541 \text{ \AA}$) ou de cobalt ($\lambda_{\text{Co}_{k\alpha}} = 1,788 \text{ \AA}$) en mode θ - 2θ . L'acquisition du diagramme de diffraction X est effectuée par balayage avec des pas de 0,02° pendant 30s.

L'observation morphologique de la surface des dépôts a été obtenue à l'aide d'un microscope électronique à balayage LEO 1530, il possède un canon à effet de champ (FEG).

Les potentiostat-galvanostats (EGG PAR 273A et AUTOLAB PGSTAT30) ont été utilisés pour les mesures électrochimiques.

ANNEXE G : Fiches techniques des enzymes GOx et LDh

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.S. Prakash, P. Vishnu Kamath, M.S. Hegde, *Materials Research Bulletin*, 35, (2000), 2189-2197.
- [2] R.A. Nyquist, R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, ACADEMIC PRESS, INC. (LONDON), (1971).
- [3] S. Alonso, A. Palomo, *Cement and Concrete Research*, 31, (2001), 25-30.
- [4] A.V. Radha, P. Vishnu Kamath, C. Shivakumara, *Solid State Sciences*, 7, (2005), 1180-1187.
- [5] R. L. Frost, J. T. Kloprogge, *Spectrochimica Acta Part. A*, 55 (1999) 2195–2205.
- [6] L. J. Simpson, *Electrochimica Acta*, 43, (1998), 2543-2547.
- [7] T. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Kandori, T. Nakayama, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, (2006), 1110-1118.
- [8] G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 155, (1959), 206.

