

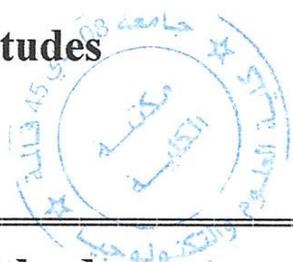
171540.852

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
2^{ème} Année Master



**Détection du zinc par des méthodes
voltampérométriques**

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Matériaux et traitements de surfaces

Présenté par :
ABDAOUI Imen

Sous la direction de :
Pr. AFFOUNE Abed Mohamed

Juin 2016



16/ 3309



Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux - LAIGM, Département de Génie des Procédés de l'université 8 Mai 1945 Guelma.

En premier lieu, je remercie mon directeur de Mémoire, Monsieur AFFOUNE Abed Mohamed Professeur à l'université de Guelma et Monsieur CHELAGHMIA Mohamed Lyamine, pour avoir encadré efficacement ce Mémoire. Je les remercie pour ses discussions utiles et fructueuses, ses conseils et ses qualités humaines ainsi que ses compétences scientifiques qui m'ont été très précieuses. Je les remercie pour leur disponibilité permanente et leur soutien durant cette année.

Je tiens à remercier vivement les membres du jury qui ont accepté de juger et examiner ce travail.

Enfin, je tiens à adresser tous mes remerciements à mes parents, mes sœurs pour leur soutien morale et financier inconditionnels, mes amis et collègues ainsi qu'à tous les membres du Laboratoire.



Dédicace

Je dédie ce travail :

A mon père, mon premier encadrant, depuis ma naissance.

A ma très chère mère : qu'elle trouve ici l'hommage de ma gratitude

qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera à la hauteur de ses sacrifices et ses prière pour moi.

A mes sœurs : Meriem et Jihad à qui je souhaite beaucoup de réussite et de bonheur.

A tous mes amies et amis qui me sont chers, a tous ceux que j'aime et qui m'aiment: qu'ils trouvent ici l'expression de mes sentiments les plus dévoués et mes vœux les plus sincères.

A toute ma famille.

A mes collègues et toutes les sections de génie de procédés.



Imen

Table de Matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. PARTIE THEORIQUE	4
I.1. Généralités sur les métaux.....	5
I.1.1. Différents types des Métaux.....	5
I.1.2. Propriétés des métaux.....	6
I.1.2.1. Propriétés physiques.....	6
I.1.2.2. Propriétés chimiques	6
I.1.2.3. Propriétés physico-chimiques.....	6
I.1.3. Sous quelle forme trouve-t-on les métaux ?.....	7
I.1.4. Composés d'éléments métalliques.....	8
I.1.5. Importance des métaux.....	8
I.2. Propriétés et utilisations du zinc.....	10
I.2.1. Le zinc	10
I.2.2. Généralités sur le zinc.....	10
I.2.3. Source du zinc	11
I.2.4. Production de zinc.....	12
I.2.5. Caractéristiques et propriétés du zinc.....	13
I.2.6. Utilisation du zinc	15
I.2.7. Devenir du zinc dans l'environnement.....	16
I.2.8. Impact du zinc sur l'environnement et sur la santé humaine.....	17
I.2.9. Normes et réglementation.....	19
I.3. Méthodes d'analyses.....	20
I.3.1. Méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique.....	20
I.3.1.1. Principe.....	20
I.3.1.2. Appareillage	21
I.3.1.3. Avantages de la méthode.....	24
I.3.2. Titrages complexométriques avec EDTA.....	24
I.3.2.1. Principe	25
I.3.2.2. Les méthodes de titrage avec l'E.D.T.A.....	26
I.3.3. Voltampérométrie cyclique.....	27
I.3.3.1. Principe	27

Sommaire

I.3.3.2. Avantages	29
I.3.4. La voltampérométrie à redissolution anodique à impulsions différentielles	29
I.3.4.1. Principe	29
I.3.4.2. Les avantages	29
CHAPITR II. MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTAUX.....	30
II.1. Réactifs, Matériels et Protocoles de préparation.....	31
II.1.1 Réactifs	31
II.1.2. Liste du matériel.....	31
II.1.3. Préparation des réactifs.....	31
II.2. Complexométrie avec l'EDTA.....	32
II.2.1. Mode opératoire.....	32
II.3. Voltampérométrie cyclique et DPASV.....	33
II.3.1. Electrodes.....	33
II.3.2. Milieu d'étude.....	34
II.3.3. Mode opératoire	34
II.3.4. Equipements.....	34
II.4. Spectroscopie d'Absorption atomique.....	34
CHAPITR III. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	35
III.1. Détermination de concentration de zinc par complexométrie avec EDTA.....	36
III.2. Détermination de concentration de zinc par spectroscopie d'absorption atomique.....	38
III.3. Analyse par voltampérométrie cyclique	39
III.3.1. Etude sur électrode de platine.....	39
III.3.2. Etude sur électrode de graphite	41
III .4. Analyse par voltampérométrie à redissolution anodique à impulsions différentielles (DP-ASV).....	43
CONCLUSION GENERALE.....	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	48

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I-1	Structures de zinc.	11
Figure I-2	La répartition des utilisations du zinc dans le monde.	16
Figure I-3	Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique.	22
Figure I-4	Cathode creuse : source pour la spectrométrie d'absorption atomique.	23
Figure I-5	l'athyl Ethylènediaminetétraacétique EDTA.	25
Figure I-6	Le système d'électrodes de la cellule de mesure voltampérométrique.	27
Figure I-7	L'allure générale d'un voltamogramme.	28
Chapitre II		
Figure II-1	Montage de titrage par l'EDTA	33
Chapitre III		
Figure III-1	Voltampérogrammes tracés sur électrode de platine à différentes concentration de zinc. $V= 50 \text{ mV/s}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$.	39
Figure III-2	Voltampérogrammes tracés sur électrode de platine à différentes concentration de zinc. $V= 50 \text{ mV/s}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$.	39
Figure III-3	Variation du courant de pic cathodique en fonction de la concentration de zinc	40
Figure III-4	Variation du courant de pic anodique en fonction de la concentration de zinc	40
Figure III-5	Voltampérogrammes tracés sur électrode de graphite à différentes Concentration de zinc. $V= 50 \text{ mV/s}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$	41
Figure III-6	Voltampérogrammes tracés sur électrode de graphite à différentes concentration de zinc. $V= 50 \text{ mV/s}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$	41
Figure III-7	Variation du courant de pic cathodique en fonction de la concentration de zinc	42
Figure III-8	Variation du courant de pic anodique en fonction de la concentration de zinc	42
Figure III-9	Réponse DP-ASV de l'électrode de platine	43
Figure III-10	Variation de courant DP-ASV de platine en fonction de la concentration	44

Liste des figures

Figure III-11	Réponse DP-ASV de l'électrode de graphite	44
Figure III-12	Variation de courant DP-ASV de graphite en fonction de la concentration	44

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I-1	Les quantités annuelles des sources naturelles du zinc	12
Tableau I-2	abondance naturelle des isotopes stables du zinc	14
Tableau I-3	Propriétés du zinc	15
Tableau I-4	Teneurs limites de zinc des rejets dans l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie	20
Tableau I-5	Teneurs admissibles de zinc dans les eaux de surface d'après l'OMS	20
Tableau I-6	méthodes d'introduction de l'échantillon en spectroscopie atomique	24
Chapitre II		
Tableau II-1	Les réactifs utilisés	31
Tableau II-2	Les Concentrations de Zn^{2+} titré par l'EDTA	32
Chapitre III		
Tableau III-1	Solutions préparées et leurs concentrations	36
Tableau III-2	Résultats d'analyse de zinc par titrage complexométrique par l'EDTA	38
Tableau III-3	Intervalles de concentration de validité de l'électrode en tant que capteur en fonction des réponses et nature de l'électrode	43

Liste des abréviations et des notations

Abréviations

DPASV Voltampérométrie différentielle à impulsion en redissolution anodique

EDTA éthylène diamine tétraacétique

SAA Spectrométrie d'absorption atomique

VC Voltampérométrie cyclique

Notations

E_p Potentiel de pic

E_{pa} potentiel de pic anodique

E_{pc} potentiel de pic cathodique

i Courant

i_c Courant de capacitif

i_p Intensité du pic

M Métal

t Temps

Introduction générale

Introduction générale

L'électrochimie se présente notamment comme une méthode d'analyse intéressante qui relie des mesures électriques à des paramètres chimiques. L'exploitation analytique des lois de cinétique électrochimique a trouvé écho dans un grand nombre de domaines, comme l'environnement, l'agroalimentaire, l'industrie et l'analyse biomédicale [1-2]. En effet, l'analyse en laboratoire est souvent coûteuse et nécessite beaucoup de temps (prélèvement, transport et stockage des échantillons à analyser, coût du prétraitement et de l'équipement, personnel qualifié).

Ces méthodes électrochimiques présentent de nombreux avantages comparées aux méthodes spectrométriques, l'équipement étant moins coûteux et les mesures pouvant être réalisées directement sur site [3]. De plus, les techniques spectroscopiques analysent la quantité totale en métal tandis que les techniques voltampérométriques permettent d'analyser les métaux sous différents nombre d'oxydation. Enfin, les techniques spectroscopiques ne permettent l'analyse que des métaux, des sulfures et des composés du phosphore en solution tandis que les techniques voltampérométriques permettent d'analyser aussi des anions, des composés organiques et en général tout composé électroactif.

Le principe de base d'une mesure électrochimique repose sur le fait que certaines molécules ou ions peuvent échanger des électrons avec une électrode, ceci dans des conditions analytiques bien définies en particulier par le potentiel auquel cet échange a lieu [4]. Parmi les méthodes électrochimiques les plus récentes, la voltampérométrie cyclique et la voltampérométrie à redissolution sont des méthodes électrochimiques précises, sensibles et sélectives [5]. Ces techniques occupent une place particulière car ses applications peuvent être extrêmement variées, aussi bien dans le domaine de l'analyse minérale que dans celui de l'analyse organique [6].

L'analyse de cations métalliques par voltampérométrie à redissolution est habituellement basée sur la préconcentration de métaux sur une électrode de mercure, suivie de leur analyse qualitative et quantitative. Dans ce présent travail, nous avons

Introduction générale

étudié la possibilité de remplacer la préconcentration des cations de zinc sur une électrode de mercure par leur électroréduction sur des électrodes de graphite et platine.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres.

Le premier chapitre introduit des généralités sur les métaux, les caractéristiques et propriétés de Zinc et les principes des différentes méthodes utilisées.

Le deuxième chapitre porte sur le matériel et techniques utilisés dans ce travail.

Dans le dernier chapitre nous avons présenté les résultats obtenus relatifs à la détection du zinc dans une solution aqueuse et la possibilité d'utiliser le graphite de crayon en tant que capteur des ions de zinc.

Enfin, ce travail sera achevé par une conclusion générale.

CHAPITRE I
PARTIE THEORIQUE

I.1. Généralités sur les métaux

Les métaux sont des corps purs simples formés d'un seul type d'atomes. Dans des conditions de température et de pression normales, ils se présentent toujours sous forme solide, à l'exception du mercure qui est le seul à exister à l'état liquide.

Sur les 106 éléments inscrits dans la classification périodique, 80 sont habituellement considérés comme des métaux. Ils occupent essentiellement la partie gauche de la classification périodique.

Il nous a semblé important d'envisager les propriétés des métaux, ainsi que leur présence à l'état naturel dans l'environnement. En effet, les caractéristiques physico-chimiques des métaux conditionnent leur métabolisme, leur fonction, et leurs effets toxiques au sein des organismes vivants, ainsi que leur biodisponibilité à partir de l'environnement.

I.1.1. Les différents types des Métaux

Tous les métaux n'ont pas été découverts à la même époque, ceux qui sont constitués d'un seul élément chimique c'est à dire qui existent à l'état natif sont connus depuis des millénaires. Les autres extraits de minerais sont plus récents.

Il existe beaucoup de métaux qui sont répartis dans plusieurs familles de métaux :

Les métaux pauvres : Ce sont des métaux qui ont tendance à être mous, lourds et à avoir un point de fusion assez bas. Ces métaux sont considérés comme dangereux pour la santé : Le plomb, L'étain, L'aluminium.

Les métaux de transitions : Ils existent énormément de métaux de transitions. Ils sont en général durs et ils fondent à une température très élevée. Ils contiennent beaucoup d'électrons, ils sont donc très conducteurs. Ces métaux peuvent s'unir pour former des alliages : Le zinc, Le titane, Le nickel, L'argent, Le fer, L'or.

Les alcalins : Les éléments de cette famille sont tous du même genre. Ces éléments sont malléables, on peut les déformer sans provoquer de rupture. Ce sont des métaux mous et légers qui fondent à des températures peu élevées : Le potassium, Le lithium, Le sodium, Le rubidium, Le césium, Le francium.

Les alcalino-terreux : Cette famille contient 6 éléments. Ces éléments sont des métaux légers, mous, très réactifs. Ils sont très électropositifs, c'est à dire que leurs atomes peuvent perdre des électrons : Le magnésium, Le béryllium, Le calcium, Le strontium, Le baryum, Le radium [7].

Chapitre 1 : Partie théorique

I.1.2. Propriétés des métaux

Les métaux possèdent des propriétés physiques et chimiques communes. Qui sont :

I.1.2.1. Propriétés physiques

Tous les métaux :

- Possèdent une haute conductibilité (ou conductivité) électrique : ils laissent les charges électrique se déplacer librement, permettant le passage du courant électrique. Ce sont aussi de bons conducteurs thermiques car ils permettent de transférer aisément la chaleur.
- Présentent une bonne résistance aux chocs et ne cassent pas. Ils se déforment uniquement sans jamais se rompre. Cette propriété s'appelle la ductilité. Lorsqu'un métal est ductile, il est aussi malléable il se façonne, s'aplatisse ou s'étend facilement.
- Sont très résistants à la chaleur.
- Réfléchissent la lumière lorsqu'ils sont à l'état pur. Cette propriété s'appelle l'éclat métallique. Sont imperméables à l'eau.

I.1.2. 2. Propriétés chimiques

a) Réaction des métaux avec les acides : La plupart des métaux sont attaqués par des acides concentrés. A titre d'exemple, le fer est attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et se transforme en ions. Un métal noble ne peut pas être attaqué par une solution acide ; c'est le cas uniquement de l'argent, de l'or et du platine.

b) Réaction des métaux avec le dioxygène (ou) de l'air: De nombreux métaux réagissent avec le dioxygène de l'air; ce phénomène est appelé corrosion (ou oxydation). Ou la température peut accélérer cette réaction d'oxydation. Après avoir réagi avec le dioxygène, les métaux oxydés ternissent et se couvrent d'une couche de corrosion. Seul l'or est inoxydable.

I.1.2.3. Propriétés physico-chimiques

Les métaux sont en général des solides cristallins dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) ; le mercure est toutefois une exception notable puisqu'il est le seul métal à l'état liquide dans les conditions normales (0 °C sous pression atmosphérique).

L'hydrogène n'est pas considéré comme un métal, bien que sa position sur le tableau périodique des éléments, son aptitude à donner facilement des ions positifs pourrait le laisser

Chapitre 1 : Partie théorique

penser. Des découvertes récentes montrent que, dans certaine condition, il existe une phase métallique de l'hydrogène.

Les métaux ont presque toujours un nombre d'oxydation positif : ils ne forment donc que des cations. Les cas de métaux avec un nombre d'oxydation négatifs se rencontrent avec certains complexes carbonyles comme $\text{Fe}(\text{CO})_5^-$ ou dans le cas de Na^- .

La plupart du temps, les métaux sont extraits sous forme minérale plus ou moins cristallisée (cristal) dans leurs minerais et presque toujours combinés à un ou plusieurs autres atomes. Les métaux sont présents à l'état naturel sous forme :

- Associée à des éléments non-métalliques, sous forme :

- d'oxyde (cas le plus fréquent), dans des minerais : bauxite pour l'aluminium, hématite pour le fer, ilménite ou rutil pour le titane... L'ilménite, par exemple, principal minerai du titane est un oxyde mixte de titane et de fer (pourcentage des deux métaux entre 30 et 70 %).

- de sulfures pyrite pour le fer ou de sulfates ,

- plus compliquée et même sous plusieurs formes différentes comme on l'a vu pour le fer.

- pure ou associée à des éléments métalliques (alliages) : On parle alors de métaux natifs.

Ils incluent : bismuth, cadmium, chrome, indium, fer, nickel (dans des roches d'origine météoritique (nickel fer)), tellure, antimoine, titane, zinc, cuivre, plomb et mercure ainsi que les métaux nobles (métaux qui résistent à la corrosion et à l'oxydation...) englobant les métaux précieux.

-Les métaux nobles peuvent être présents dans la nature sous forme :

- pure : or, argent et platine associée au platine dans un minerai et appelé platinoïde (ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platine). Seul l'argent, le cuivre, le platine, et surtout l'or, sont présents dans la nature en grande quantité à l'état natif.

I.1.3. Sous quelle forme trouve-t-on les métaux

On peut trouver les métaux soit à l'état natif soit sous forme de minerais :

- Etat natif : état de corps simples non combinés à d'autres éléments.
- Minerais : Roches a partir desquels les métaux doivent être extraits.

Chapitre 1 : Partie théorique

I.1.4. Composés d'éléments métalliques

Les éléments métalliques forment une variété de composés dans différents états d'oxydation

Ces composés comprennent :

- Des composés inorganiques conventionnels, qui sont des sels métalliques ou assimilés comme tels.
- Des complexes métalliques, car les ions métalliques ne sont en général pas libres mais sont acquis, transportés, stockés ou utilisés par les organismes vivants sous forme de complexes dans lesquels l'ion métallique s'entoure d'autres ions ou molécules appelés ligands.
- Des composés organométalliques : ce sont des composés contenant un métal lié à un atome de carbone d'un groupement organique.

I.1.5. Importance des métaux

Les métaux ont une grande importance dans notre vie. Les métaux donnent des électrons de l'orbite de leur s externe, mais la plupart peuvent perdre un nombre multiple de d électrons orbitaux. À cause de cela un grand nombre de métaux ont des nombres d'oxydation multiples. Un bon exemple est le cuivre qui a deux états d'oxydation communs $+1$ et $+2$. Cela provoque des métaux à faire de grands catalyseurs. Pour plus de connaissances communes sur les métaux de transition vérifiez.

Les métaux, pour la plupart, sont de bons conducteurs. Ils sont aussi malléables, ductile et lustré. Une exception à cela serait le cuivre, qui est rouge brunâtre. Les métaux ont une autre grande caractéristique, ils sont facilement mélangés. En effet, tous les métaux ont à peu près la même taille atomique. Cela leur permet de remplacer facilement les uns des autres dans un réseau cristallin. Lorsque deux ou plusieurs métaux se mélangent, ou de remplacer les uns les autres, nous appelons le nouveau métal un alliage. Le laiton est un bon exemple d'un alliage, qui vient de cuivre et de zinc combinés. Ces éléments et alliages sont fondamentaux pour l'existence de la vie, et aussi pour sa progression à travers le temps. Les métaux, et certains de ses alliages clés, en forme de l'âge du bronze, âge du fer, et surtout l'âge de l'acier. Maintenant, avec l'essor de la technologie et de l'industrie aérospatiale, les métaux avec une conductivité élevée et une grande résistance à des rapports en poids sont en haut de la demande. Sans ces métaux précieux, durables, et parfois de grande valeur, la vie ne serait tout simplement pas exister.

Chapitre 1 : Partie théorique

Les métaux ont toujours été sur la Terre. Ils ont aidé les humains à évoluer dans le temps. Quand les humains ont appris à faire de bronze de cuivre et d'étain, ils ont commencé l'âge du bronze. Puis vint l'âge du fer lorsque les températures de traitement plus élevées sont devenues disponibles. Avec des températures plus élevées est venue la réduction du fer. Enfin, l'âge de l'industrie, et avec elle, la demande d'acier.

Les métaux sont également l'ingrédient clé dans les automobiles en raison de leur résistance, durabilité et une résistance extrême à la chaleur et le feu. Les métaux sont utilisés pour fabriquer des bicyclettes, des brosses à dents électriques, les fils, les réfrigérateurs, et tout ce qui a des parties métalliques. Tout ce qui a besoin d'électricité a des composants métalliques parce que les métaux sont des conducteurs électriques. Boîtiers de batterie, des ciseaux et des micro-ondes sont quelques exemples d'objets qui sont fabriqués à partir de métaux.

Les métaux sont utilisés comme catalyseurs dans de nombreuses façons. Nous utilisons des surfaces métalliques avec des oxydes de faire l'ammoniac. Ceci est la façon la plus économique de produire de l'ammoniac, et est très utilisé dans les engrais. La surface métallique peut adsorber des éléments et des composés en soi. Une fois que cela se produit obligations cassent entre les éléments afin qu'ils adsorbent dans le métal. Étant donné que les éléments peuvent se déplacer, ils finissent par entrer en collision avec suffisamment d'énergie pour former une liaison entre l'autre et briser le lien d'adsorption. Il est de cette façon que l'ammoniac dans le produit. Cela ne veut pas la seule façon de métaux peuvent être utilisés comme catalyseur. De nombreuses fois les métaux peuvent être utilisés pour simplement accélérer une réaction. Ceci est utilisé parce qu'il est souvent économiquement moins coûteux d'ajouter un peu de métal plutôt que de perdre du temps d'attente pour que la réaction se produit. Un exemple de ceci serait l'utilisation d'un catalyseur au vanadium oxydant dans le procédé de la fabrication d'acide sulfurique [8].

I.2. Propriétés et utilisations de zinc

Les métaux les plus fréquemment rencontrés au quotidien sont : le fer, l'aluminium, le zinc, le cuivre, l'or et l'argent.

Dans cette étude, nous sommes intéressés au zinc. À cet effet, dans les paragraphes suivants, nous allons détailler les principales propriétés de ce métal.

I.2.1 Le zinc

Le zinc est un élément chimique, de symbole Zn et de numéro atomique 30. Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation unique du zinc est +2 (appelé ion zincique), ainsi la géochimie du zinc est relativement peu complexe et l'on note un comportement chalcophile assez marqué par une association fréquente avec le soufre [9].

I.2.2. Généralités sur le zinc

Le zinc est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement. C'est le 24^{ème} élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. La teneur moyenne en zinc de la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg. Le nom dérive du mot Zinc en ancien allemand, ce qui signifie pointe acérée ou dent, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable [10].

Le zinc est un métal ductile, bleu gris et moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène [11]. Le principal minerai du zinc le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou bien sphalérite (ZnS). Le mot blende, désormais abandonné dans la littérature minéralogique, provient du mot allemand blenden : «éblouir, tromper». Ce sulfure cristallise dans le système cubique. Il peut contenir des impuretés métalliques, telles que du fer (blendes foncées) : la marmatite, (Zn,Fe)S, contient jusqu'à 14 % de fer. Dans la nature, la sphalérite est associée à d'autres sulfures, comme la galène (sulfure de plomb, PbS). La wurtzite a la même composition chimique mais cristallise dans le système hexagonal : c'est le polymorphe de haute température de ZnS [12]. Le zinc est un oligo-élément indispensable à la vie de tous les organismes vivants, y compris l'homme [13].



Fig.1.1. Structures de zinc

Le zinc est l'élément de trace le plus répandu dans l'organisme après le fer. On le trouve dans les produits de la mer, les viandes et le jaune d'œuf. L'organisme adulte en contient 2 à 3 g en moyenne et n'est pas stocké par l'organisme. La majorité du zinc est concentrée dans le squelette, la peau, le cheveu, la prostate et l'œil [14]. Les besoins quotidiens en zinc varient de 4 à 15 mg selon l'âge et le sexe. Le zinc est présent dans toutes les cellules et est essentiel pour le fonctionnement normal des tissus et organes du corps [15]. Il entre dans la composition de nombreuses enzymes et joue un rôle dans la synthèse des protéines. Le zinc stimule les défenses immunitaires ainsi que le renouvellement cellulaire.

I.2.3. Source du zinc

a) Sources naturelles

Le zinc existe naturellement dans l'environnement. L'usure naturelle des matériaux terrestres est la plus grande source de libération de zinc dans l'environnement [16].

Les sources naturelles de zinc dans l'environnement sont l'altération de roches (56%), le volcanisme (22%) et la végétation [17],[18]. Cependant, ils ont montré que ces sources naturelles ne représentent qu'environ 7% des émissions totales de cet élément dans l'environnement, étant donné que la production et le traitement de minerai et les activités industrielles représenteraient 75% et 18% respectivement, des émissions du Zn dans le milieu naturel [18].

Tableau I.1. Les quantités annuelles des sources naturelles du zinc [19].

Sources naturelles du zinc	Quantités (tonnes/an)
Erosion des sols	915000
Particules transportées par le vent	19000
Emission incendie	9600
Feux des forêts	7600
Emission biogénique	8100
Pulvérisation des sels marins	440
Poussière volcanique	35800

b) Sources anthropiques

Les sources anthropiques de libération de zinc dans l'environnement résultent de divers groupes d'activités, les sources minières et industrielles, le traitement et transformation des minerais (raffinage, galvanisation du fer, construction de toitures, fabrication de gouttières, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc) et les épandages et l'érosion des sols agricoles [20], ainsi que la combustion de déchets solides et de combustibles fossiles, le ruissellement des surfaces des routes .

I.2.4. Production de zinc

Les principaux gisements de minerais de zinc se situent en Chine et en Australie. La production de zinc à partir de minerai (blende) est effectuée dans deux filières technologiques distinctes :

- la pyrométallurgie ;
- l'hydrométallurgie suivie d'une électrolyse.

Les opérations du procédé pyrométallurgique sont :

- grillage du sulfure de zinc (ZnS) pour obtenir un oxyde de zinc (ZnO) ;
- réduction de l'oxyde pour obtenir du zinc métallique (Zn) ;
- affinage du zinc par liquation et distillation pour supprimer les impuretés comme le plomb ou le fer.

Les opérations du procédé hydrométallurgique sont :

Chapitre 1 : Partie théorique

- grillage du sulfure de zinc (ZnS) pour obtenir un oxyde de zinc (ZnO) et supprimer certaines impuretés (fer).
- lixiviation pour solubiliser le zinc sous forme de sulfate de zinc (ZnSO₄).
- cémentation pour éliminer les impuretés : cobalt, nickel, cadmium et cuivre de la solution de sulfate de zinc.
- électrolyse pour transformer le sulfate de zinc en zinc métal.

I.2.5. Caractéristiques et propriétés du zinc

Le zinc est un élément chimique, de symbole "Zn" et de numéro atomique 30 et une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ ou bien [Ar] $3d^{10} 4s^2$, une masse atomique de 65,409 g/mol et une masse volumique de 7,134 g/cm³. Dans la classification périodique des éléments de Mendeleïev, le zinc est situé dans la 11^{ème} colonne (groupe IIB), à droite des métaux de transition suivant du cuivre, à laquelle il est étroitement lié, dans la quatrième période. Il est caractérisé par le remplissage complet de ses couches électroniques externes : configuration $3d^{10}4s^2$. Contrairement aux métaux de transition, le zinc ne peut pas perdre d'électrons situés sur sa couche externe 3d, à cause de son potentiel d'ionisation tertiaire très élevé (40,0 eV).

À l'état métallique, le zinc a une couleur bleu-gris, sa structure cristalline est hexagonale compacte. Parmi les métaux non ferreux, le zinc occupe la troisième place après l'aluminium et le cuivre.

À l'état pur, le zinc a un point de fusion relativement bas de 419 °C et un point d'ébullition de 907 °C. Le zinc est divalent et tend à réagir fortement avec les composés organiques et inorganiques. Le zinc forme des combinaisons stables avec plusieurs substances organiques, incluant les acides humiques et fulviques et un large éventail de composés biochimiques. Le zinc métallique est insoluble, alors que les différents composés du zinc varient entre insolubles (oxydes, carbonates, phosphates, et silicates) et extrêmement solubles (sulfates et chlorures).

Le zinc possède 30 isotopes connus, de nombre de masse variant de 64 à 83, ainsi que dix isomères nucléaires. Parmi ces isotopes, cinq sont naturels et stables, Zn⁶⁴, Zn⁶⁶, Zn⁶⁷, Zn⁶⁸ et Zn⁷⁰ et constituent l'ensemble du zinc naturel, le plus abondant étant Zn⁶⁴ (48,2 %

Chapitre 1 : Partie théorique

d'abondance naturelle). Le zinc possède aussi 25 radio isotopes, le plus abondant et le plus stable étant Zn^{65} avec une demi-vie de 244,26 jours suivis du Zn^{72} avec une demi-vie de 46,6 heures. Le zinc ne possède donc que deux états de valence, qui correspondent aux états d'oxydations : Zn (0) (configuration électronique $3d^{10}4s^2$) et Zn (+II) (configuration électronique $3d^{10}$). Leur état d'oxydation le plus courant est (+II) et son principal minerais est un sulfure de zinc ZnS. Il existe aussi sous forme de carbonate ($ZnCO_3$) et de silicates ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2, H_2O$).

Tableau I.2 : abondance naturelle des isotopes stables du zinc.

Isotopes	Zn^{64}	Zn^{66}	Zn^{67}	Zn^{68}	Zn^{70}
Abondance naturelle (%)	48.2	28	4,1	19	0.6

Le zinc est un métal bivalent, à caractère amphotère et réducteur, il se dissout dans les acides, avec dégagement d'hydrogène, et dans les bases fortes. Dans l'air sec, il est inaltérable et ne s'oxyde pas. A l'air humide, il se recouvre d'une mince couche d'hydrocarbonate de zinc qui préserve le reste du métal de l'oxydation. Ce sel est insoluble et protège le zinc, ce qui explique l'utilisation de celui-ci dans le bâtiment. Le zinc est insensible à la plupart des substances organiques [21]. Du point de vue électrochimique, le zinc est un réducteur vis-à-vis de la plupart des métaux sauf de l'aluminium et le magnésium. Son potentiel normal par rapport à l'électrode à l'hydrogène est -0.76V. En plus, Le zinc est malléable et peut être lamine, suivant sa composition, entre 100 et 200°C. Il devient cassant à une température supérieure. Cependant, vers 50°C, il est relativement souple et peut être embouti. Il est peu ductile, mais on arrive à l'étirer en fils vers 50°C : ces fils servent à la métallisation au pistolet ou, après retréfilage, sont mêlés à l'amiante pour la fabrication du ferrodo.

Le cation libre Zn^{2+} (appelé ion zincique) prévaut dans les eaux de surface pour les conditions environnementales de pH au-dessous 8, tandis que l'espèce neutre $ZnCO_3$ (smithsonite) est abondant dans les eaux à pH supérieur à 8 [22], [23]

Sous l'ancien vocable de calamine, on trouve ce carbonate de zinc (smithsonite) et l'hémimorphite (silicate de zinc, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2, H_2O$). Les deux minéraux peuvent être associés, et le premier était une des premières sources exploitées pour l'obtention de Zn. En outre, quand les eaux sont acides, Zn va être complexé avec les sulfates (SO_4^{2-}). Si les

Chapitre 1 : Partie théorique

conditions environnementales sont extrêmes en acidité ou en évapotranspiration, elles peuvent provoquer la précipitation de sels sulfatés [24]. Leurs principales propriétés physicochimiques sont présentées dans le tableau I.3.

Tableau I.3. Propriétés du zinc.

Famille	Métaux non ferreux.
Composition	Extrait des minerais dont le principal est la blende (contient du sulfure de zinc).
Aspect	Couleur grise.
Propriétés	Malléable à haute température. Métal lourd. Parfait pour les alliages. Excellente conductivité électrique et thermique. Résistance à la corrosion. Recyclable.
Points faibles	Tendance à ternir.
Oxydation	Oxyde de zinc (revêtement protecteur contre la corrosion).
Déclinaisons	Alliages de zinc, le plus connu est le laiton ; ses autres alliages sont surtout utilisés par les fonderies. Métaux galvanisés (recouverts d'une couche de zinc protectrice).
Mise en œuvre	Cintrage, Soudure.
Entretien	Facile.

I.2.6. Utilisation du zinc

Grace à ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques, Le zinc occupe une place importante dans l'industrie des métaux non ferreux. Le zinc est principalement utilisé dans le processus de galvanisation ; La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde. Il est prévu que la demande en zinc va continuer à augmenter en raison de la demande croissante de produits galvanisés pour les automobiles, les équipements industriels, les composantes structurales dans l'industrie de la construction [25].

Le deuxième usage en importance du zinc est la fabrication de laiton et de bronze pour les pièces de plomberie et pour les composantes des systèmes de chauffage et de

climatisation. Les alliages de zinc, tel que le zamac, pour pièces moulées (automobile, équipements ménagers, pièces industrielles, ...etc.). Les autres usages du zinc incluent la fabrication de semi-produits en zinc, d'oxydes et de poussière de zinc. Il constitue un intermédiaire dans la synthèse d'autres composés et certain agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique [25]. L'oxyde de zinc est important dans la fabrication de pneus et d'autres produits en caoutchouc. De plus, il y a eu beaucoup de recherches sur l'utilisation de zinc dans les piles, dont la pile zinc-air développée récemment pour les ordinateurs personnels. Cette pile dure trois fois plus longtemps que les piles nickel-cadmium et peut être recyclée. La poudre de zinc est utilisée dans la production de piles sans mercure [20].

Il est aussi utilisé en agriculture, comme un oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires. La culture la plus sensible à la carence ou l'insuffisance en zinc est probablement le maïs. Des symptômes d'insuffisance apparaissent aussi sur la plupart des arbres fruitiers. Les apports, préventifs ou curatifs, se font sur le sol ou par pulvérisation foliaire [26].

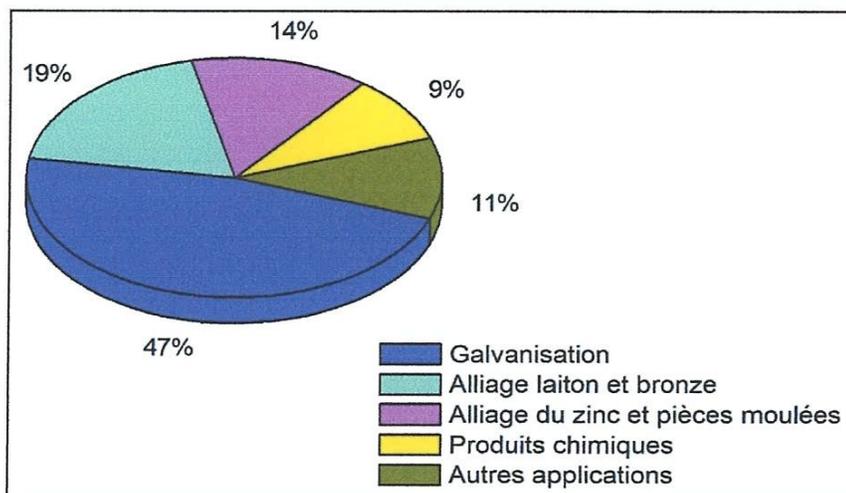


Fig.1.2. La répartition des utilisations du zinc dans le monde.

I.2.7. Devenir du zinc dans l'environnement

Le zinc est très réactif dans les sols, de sorte qu'en plus du Zn^{2+} inorganique, on retrouve aussi le zinc sous forme de composés organiques solubles et insolubles. Le zinc peut être adsorbé aux minéraux argileux et aux oxydes métalliques et peut aussi être présent dans

Chapitre 1 : Partie théorique

les minéraux primaires des matériaux d'origine [27]. En général, le zinc est réparti également parmi tous les horizons du sol. Toutefois, le zinc pouvant être extrait par EDTA diminue avec la profondeur dans le profil du sol [28].

La concentration de zinc dans la solution du sol dépend de la quantité de zinc présente dans le sol, de la solubilité du composé particulier de zinc et de l'ampleur de l'adsorption. La solubilité varie de façon significative entre les différents composés de zinc ; le sulfate de zinc est très soluble dans la solution du sol, alors que l'oxyde de zinc est relativement insoluble. Le zinc peut être adsorbé aux minéraux argileux, mais peut aussi former des composés stables avec la matière organique du sol, dont les hydroxydes, les oxydes et les carbonates.

Plusieurs études ont montré que le pH du sol est un des principaux facteurs affectant la mobilité et la rétention du zinc dans les sols [29]. Le zinc devient plus soluble avec les diminutions de pH; le zinc est donc plus mobile et, par conséquent, plus disponible aux organismes lorsque le pH est faible, surtout à pH <5 [30]. À pH <7,7, le zinc est sous forme de Zn^{2+} dans la solution du sol, alors qu'à pH >7,7, la forme prédominante est $Zn(OH)_2$ [31] ce qui explique le lessivage plus fréquent de zinc dans les sols acides. La quantité de zinc bio disponible est déterminée par la quantité de zinc qui est soluble ou qui peut être solubilisé, présente dans le sol. Dans un sol donné, un équilibre existe entre les différentes formes de zinc (c.-à-d., adsorbé, échangeable, minéraux secondaires, complexes insolubles) dans les phases liquides et solides du sol. L'absorption par les plantes, les pertes par lessivage, l'introduction de zinc sous différentes formes, les changements de la teneur en eau du sol, les changements de pH, la minéralisation de la matière organique et les changements du potentiel d'oxydo-réduction du sol sont des facteurs qui influencent l'équilibre. À cause de la complexité des interactions du zinc dans le sol, le comportement de transport du zinc dans ce milieu ne peut être prédit avec exactitude. De plus, les effets de l'adsorption dans le sol ne peuvent être isolés des effets de solution, telle la précipitation.

I.2.8. Impact du zinc sur l'environnement et sur la santé humaine

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol et il est essentiel pour les plantes la santé de l'homme. Mais le rejet dans la nature de quantités importantes du zinc, engendré par les activités humaines, peut provoquer des problèmes de santé graves et constituer une menace pour le bétail et pour les plantes. La production mondiale de zinc ne

cesse d'augmenter, ce qui signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement.

a) Impact du zinc sur l'environnement

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier [32].

L'eau est polluée en zinc du fait de sa présence en grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau. Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc. D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines [33].

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. Du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer. En effet, le caractère phytotoxique de Zn a été montré par de nombreuses études qui ont souligné une diminution de la production de biomasse dans des sols amendés avec des boues riches en Zn [34]. Même si les végétaux arrivent à se développer sur sols pollués en Zn, les végétaux ayant poussé dans des sites contaminés présentent des concentrations importantes, certaines dépassant des normes internationales de qualité alimentaire [35].

Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés [31]. En plus, le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait [25].

b) Impact du zinc sur la santé humaine

Comme tout oligo-élément, l'incorporation du Zn en quantité trop importante peut provoquer un phénomène de toxicité. Le zinc est présent dans plusieurs centaines d'enzymes, et participe aux échanges oxygène-gaz carbonique par les globules rouges. Le zinc semble également intervenir dans les processus immunologiques [36]. L'apport de cet oligo-élément diminue significativement la survenue de certaines infections (essentiellement pneumonie et diarrhée) chez les enfants des pays en voie de développement [37], ce qui peut se traduire en termes de gain d'espérance de vie [38].

Le zinc possède également un effet toxique chez les hommes. A la dose de 150 et 650 mg, le zinc est toxique chez l'homme, mais si cette dose descend au-dessus de 6 g, elle est létale. Les troubles physiologiques humains causés par ce type d'intoxications dans un cas primaire, vont comprendre des nausées et des troubles du système gastro-intestinal, et seront suivis de complications dans le système respiratoire ainsi que par des infections cutanées. Enfin, le zinc est soupçonné être cancérigène pour l'homme [39].

I.2.9. Normes et réglementation

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels [39].

Les nouvelles réglementations se sont penchées sur le problème des métaux lourds. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains [40]. Les normes de rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque métal, ainsi qu'une valeur maximale cumulant l'ensemble des concentrations des métaux lourds présents. Avant qu'elles ne soient rejetées dans le milieu naturel et ne le dégradent, elles doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution.

Chapitre 1 : Partie théorique

Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes : les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices. Le tableau I.7 représente les normes de rejet, à titre indicatif, des eaux résiduelles de l'activité du traitement de surface dans quelques pays industrialisés et en Algérie.

Tableau I.4. Teneurs limites de zinc des rejets dans l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie [41].

Métal lourd	Concentration maximale (mg/L)					
	France	Allemagne	Etats-Unis	Suisse	Belgique	Algérie
Zinc (Zn)	5	3	1.2	2	5	5

Les teneurs admissibles de certains métaux dans les eaux de surface d'après l'O.M.S sont données dans le tableau I.5.

Tableau I.5. Teneurs admissibles de zinc dans les eaux de surface d'après l'OMS [42].

Métal lourd	Valeur (mg/L)
Zinc (Zn)	5

I.3. Méthodes d'analyses

Au cours de cette section, nous allons présenter un certain nombre de techniques chimique et électrochimiques pour la détection du zinc.

I.3.1. Méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique

La méthode de spectrophotométrie d'absorption est une technique qui s'est largement développée ces dernières années dont le phénomène de base était connu depuis très longtemps. La spectrométrie par absorption atomique (SAA) permet de doser une soixantaine d'éléments à l'état de traces (quelques ppm).

I.3.1.1. Principe

L'absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome appartenant à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie, sous la forme d'un

Chapitre 1 : Partie théorique

rayonnement électromagnétique, qui correspond à une longueur d'onde spécifique. Le spectre d'absorption atomique d'un élément est constitué d'une série de raies de résonance, tous originaires de l'état électronique fondamental et finissent dans différents états excités. En général, la raie de la transition entre l'état fondamental et le premier état excité définit la plus forte capacité d'absorption, et c'est la raie habituellement utilisée.

Les transitions entre l'état fondamental et l'état excité se produisent uniquement lorsque le rayonnement incident, provenant d'une source lumineuse, est exactement égale à la fréquence d'une transition spécifique. Une partie de l'énergie de la radiation incidente I_0 est absorbée. Le rayonnement émis est donné par I .

L'absorption atomique est déterminée par la variation de la puissance rayonnante du faisceau incident en présence et en absence d'atomes analytes dans l'atomiseur. La largeur de la raie émise par la source lumineuse doit être plus petite que la largeur de la raie absorbée de l'analyte. La quantité d'énergie absorbée, à partir d'un faisceau de rayonnement pour la longueur d'onde d'une raie de résonance, augmentera avec l'augmentation du nombre d'atomes de l'élément sélectionné dans la chambre d'absorption. La relation entre la quantité de lumière absorbée et la concentration de l'analyte présent dans les standards peut être déterminée. On peut déterminer les concentrations des échantillons en comparant les quantités de rayonnement absorbé par ces derniers avec la quantité de radiation absorbée par les standards. La lecture de l'instrument peut être calibrée de façon à afficher directement les concentrations de l'échantillon [43].

I.3.1.2. Appareillage

Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique comportent quatre parties principales :

Le faisceau lumineux issu de la source (1) traverse la chambre d'absorption (flamme ou four) (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur (4) (Figure I.3) [44].

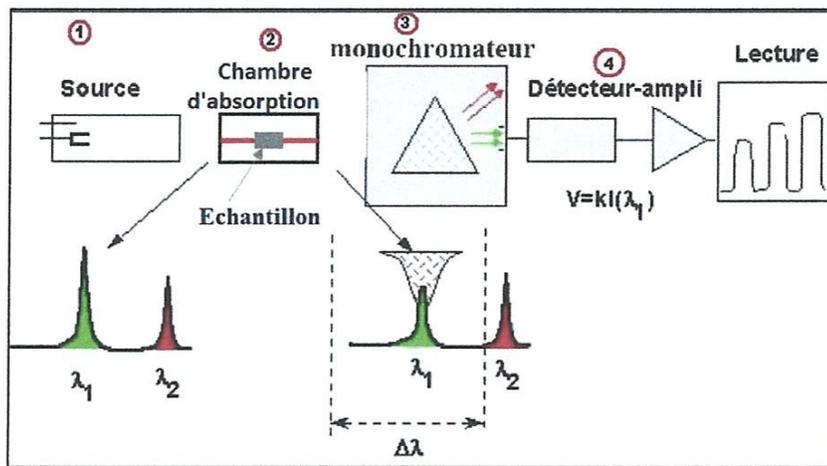


Figure.1.3. Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique.

Il existe également deux types de spectromètre : le Mono faisceau et le double faisceau, le deuxième est plus performant que le premier. La lecture dans le cas du double faisceau représente le rapport de l'échantillon et de faisceau de référence, ceci permet de gagner une meilleure stabilité du signal [45,46]. Le spectromètre à double faisceaux comporte :

a) Source lumineuse

Elle consiste à émettre une radiation de résonance par le même élément qu'on veut doser. Les sources d'émission doivent être stables dans le temps, présenter une luminance élevée pour le spectre de l'élément avec un fond continu faible et enfin avoir une durée de vie assez longue. Elles sont généralement constituée de lampe à cathode creuse ou lampe à décharge électronique.

a.1) Les lampes à cathode creuse

Elle existe pratiquement pour tous les éléments métalliques, notamment les métaux lourds. Dans une lampe à cathode creuse commerciale (figure 3), la cathode possède une forme cylindrique creuse, fermée sur un côté. La lampe est scellée et contient un gaz rare (Argon ou Néon) à une pression des quelques (millibars). Pour une intensité électrique de 10 mA (à environ 500 V) on a :

Une émission d'électrons hautement énergétiques à la cathode qui provoque une ionisation du gaz de remplissage (Argon ou Néon), les cations formé bombarderont ensuite la cathode ce qui provoquera l'injection d'un atome de métal excité, le retour à l'état

Chapitre 1 : Partie théorique

fondamental de ce dernier s'accompagnera d'une émission d'énergie sous forme d'une radiation spécifique [45].

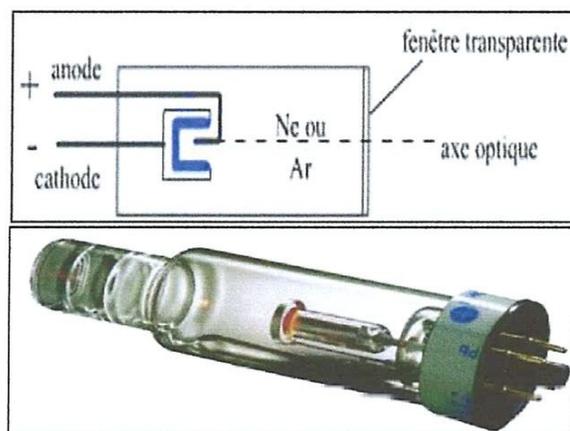


Figure.1.4. Cathode creuse : source pour la spectrométrie d'absorption atomique [47].

a.2) Les lampes à décharge électronique

Les lampes à décharge ont été surtout utilisées pour l'analyse des éléments alcalins et volatils. Elles sont remplacées, à l'heure actuelle, par les lampes à cathode creuse ou les lampes sans électrode [41].

a.3) Autres sources lumineuses

- Lampe à décharge sans électrode
- Super lampe et ultra lampe
- Lampe à vapeur de mercure.

b) Introduction des échantillons en solution (2^{ème} constituant de spectromètre)

Nébuliseur pneumatique : En général, les échantillons destinés à une analyse par spectrométrie atomique sont pour la plupart dissouts en milieu aqueux et introduit dans l'atomiseur par un nébuliseur, celui-ci aspire l'échantillon liquide à travers un capillaire par un flux de gaz à haute pression qui s'écoule autour de l'extrémité du tube (effet Bernoulli). Ce mécanisme de transport du liquide est appelé aspiration. La vitesse très élevée du gaz provoque la rupture du liquide en fines gouttelettes de dimension variées, qui sont alors entraînées dans l'atomiseur [48]. Le tableau 1.6 montre les différents autres types d'introduction de l'échantillon en fonction de sa nature.

Tableau 1.6. Méthodes d'introduction de l'échantillon en spectroscopie atomique. [48]

Méthode	type d'échantillon
Nébulisation pneumatique	Solution ou boue
Nébulisation par ultrasons	Solution
Vaporisation électrothermique	Solide, liquide, solution
Production d'hydrure	Solution de certains éléments volatils
Insertion directe	Solide, poudre
Ablation laser	Solide métal
Ablation par arc ou par étincelle	Solide conducteur
Erosion par décharge lumineuse	Solide conducteur

c) Chambre d'absorption

Les chambres d'absorption les plus utilisées en spectrométrie sont la flamme et le four graphite qui sont capables, à partir d'éléments présents en solution, de fournir des atomes libres en proportion suffisante pour utiliser la technique d'absorption. [45,46]

I.3.1.3. Avantages

Elle présente de nombreux avantages:

- Haute sensibilité,
- Grande spécificité,
- Rapidité, et faible quantité de substance nécessaire,
- Facilité de préparation des solutions étalons et faible coût de l'instrumentation.

I.3.2. Titrages complexométriques avec EDTA

Les titrages complexométriques sont des méthodes titrimétriques basées sur la formation de complexes. Ces derniers sont constitués d'un ion central et de particules (chargées ou neutres) appelées ligands ou coordinats. Les Ligands, couramment utilisés pour effectuer le dosage des cations, doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaison avec l'ion central. Le nombre de liaisons qu'un cation peut former avec des donneurs d'électrons égale à son nombre de coordination. La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs, notamment : la nature du métal central, le ligand et la composition du milieu (pH, solvant, ions étrangers, etc...).

Chapitre 1 : Partie théorique

Les acides amino-carboxyliques sont des excellents agents complexants; le plus utilisé d'entre eux est l'acide éthylène diaminetétra acétique (EDTA) représenté par Y (forme anionique: Y^{4-})

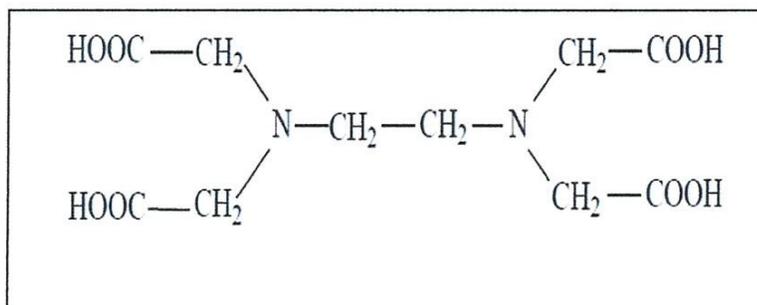


Figure.1.5. l'acide éthylènediaminetétraacétique l'EDTA

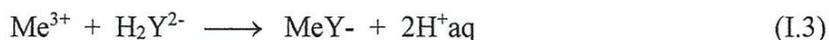
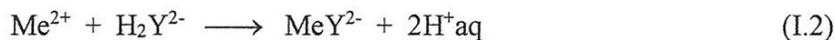
Cette molécule possède six sites potentiels de liaison avec un ion métallique : quatre groupements carboxyliques et deux groupements amine. L'EDTA est donc un ligand hexavalent. La réaction de l'anion EDTA avec un ion métallique (M^{n+}) est décrite par l'équation :



I.3.2.1. Principe

a. Formation des complexes : influence du pH

Dans une solution de sels métalliques, les ions sont toujours solvatés. La formation d'un complexe correspond donc à un remplacement d'une ou plusieurs molécules de solvant par d'autres groupes d'atomes que l'on appelle «coordinats». Un coordinat «multidenté» peut se fixer au métal par deux ou plusieurs dents en formant une structure cyclique. Ces composés cycliques sont appelés chélates et sont caractérisés par leur stabilité. La formation de ces chélates s'effectue en proportion moléculaire entre le métal et l'E.D.T.A (H_2Y^{2-}) avec libération de $2H^+$ quelle que soit la charge du cation :



La libération des ions H^+ fait que la stabilité des complexes dépend du pH.

b. Les indicateurs de virage

Pour voir la fin du dosage, il faut utiliser un indicateur spécifique du métal à doser. Les indicateurs sont des substances qui prennent une coloration caractéristique avec certains ions métalliques par suite de la formation d'un complexe moins stable entre le métal et l'indicateur. Pour être utilisable, ces substances doivent satisfaire aux conditions suivantes:

-La stabilité du complexe métal-indicateur doit être inférieure à celle du chélate Métal-E.D.T.A.

-Le déplacement du métal de sa combinaison avec l'indicateur par l'E.D.T.A doit être suffisamment rapide afin d'obtenir le point équivalent avec netteté.

-La coloration du complexe métal - indicateur doit être très différente de la coloration propre de l'indicateur.

Ces indicateurs agissent aussi comme indicateurs de pH et présentent souvent plusieurs zones différemment colorées. Ceci implique donc que leur utilisation soit limitée à un domaine de pH déterminé.

1.3.2.2. Les méthodes de titrage avec l'E.D.T.A

On distingue trois méthodes générales de titrage avec l'E.D.T.A en présence d'indicateurs de métaux.

a. Titrage direct

Les cations à doser se trouvent en solution tamponnée. On procède à leur titrage direct en présence de certains indicateurs spécifiques.

b. Titrage par substitution

On a constaté que la plupart des cations forment avec l'E.D.T.A des complexes plus stables que ceux du magnésium ou du zinc.

Le magnésium ou le zinc chélatés par l'E.D.T.A peuvent donc être substitués ou libérés par un cation dont le dosage s'effectue ensuite par voie directe en utilisant l'indicateur approprié.

Cette méthode est intéressante chaque fois qu'il n'existe pas d'indicateur spécifique du cation à doser ou lorsque le métal précipite au pH imposé par le titrage.

c. Titrage en retour

Le principe de la méthode consiste à ajouter à la solution à analyser un volume connu de solution d'E.D.T.A et de déterminer l'excès à l'aide d'une solution d'ions Mg^{2+} ou Zn^{2+} .

Chapitre 1 : Partie théorique

Dans ce cas, il est nécessaire que le métal chélaté par l'E.D.T.A ne soit pas déplacé par l'addition de la solution de zinc ou de magnésium.

I.3.3. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques).

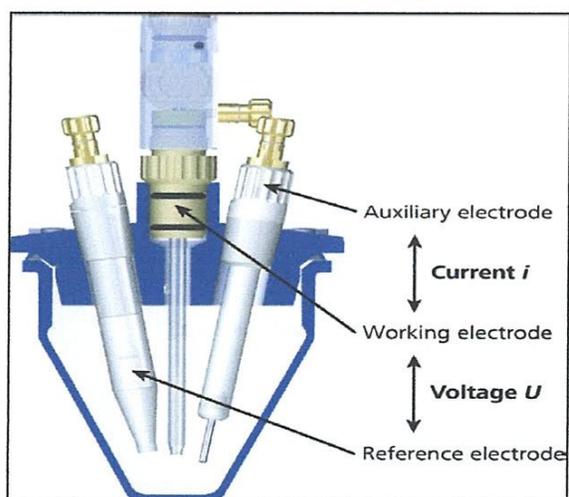


Figure 1.6. Système d'électrodes de la cellule de mesure voltampérométrique.

I.3.3.1. Principe

Cette méthode électrochimique consiste à relever les variations du courant lorsque l'électrode est soumise à un balayage linéaire de potentiel, lors d'une microélectrolyse d'une substance en solution. Cette technique potentiocinétique consiste à imposer à l'électrode un potentiel variable par rapport à une électrode de référence.

Le potentiel de l'électrode obéit à une loi linéaire :

$$E(t) = E_i \pm v t \text{ avec } v = dE/dt$$

E_i : la valeur initiale du potentiel (V).

v : vitesse de balayage (V/s).

t : temps (s).

Chapitre 1 : Partie théorique

Cette méthode permet de déceler rapidement l'existence de différentes étapes réactionnelles en jouant seulement sur la vitesse de balayage [45]. Ainsi, les caractéristiques des pics et des paliers obtenus fournissent des informations sur la nature des réactions et sur les mécanismes réactionnels.

La voltampérométrie permet également d'apprécier le degré de réversibilité du système redox étudié, en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée d'une substance électroactive.

On peut envisager d'effectuer, immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel, un balayage de retour au potentiel initial en inversant le sens de variation de E (en conservant en général la même vitesse de balayage).

L'allure générale de la courbe voltampérométrique $I = f(E)$ est représentée sur la figure (I.7). Elle est caractérisée par un pic de courant correspondant à la réduction (respectivement l'oxydation) de l'espèce électroactive.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont [48] :

- I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique
- E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: sont les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

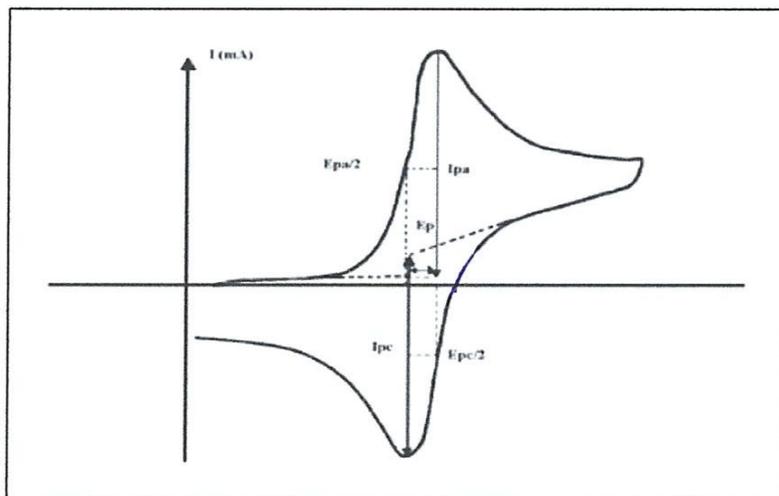


Figure I.7. L'allure générale d'un voltampéromogramme.

Chapitre 1 : Partie théorique

I.3.3.2. Avantages

Parmi les principaux avantages de la méthode on peut citer :

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé : ce qui permet d'éviter la détérioration des microélectrodes solides.
- L'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes même à faibles concentrations.

I.3.4. Voltampérométrie à redissolution anodique à impulsions différentielles (DPASV)

I.3.4.1. Principe

Elle s'effectue en trois étapes dont deux principales :

- L'étape de réduction : qui permet l'accumulation et la concentration sous forme d'amalgames dans la goutte de mercure, des éléments initialement dilués dans la solution,
- L'étape d'équilibre : (arrêt de l'agitation) durant laquelle l'électrolyse se poursuit sous l'influence du phénomène de diffusion seulement,
- L'étape de redissolution : qui permet la réoxydation du métal amalgame. Elle résulte d'un balayage de potentiel vers des valeurs supérieures, qui provoque l'apparition d'un signal de courant correspondant à l'élément métallique pré-concentré.

I.3.4.2. Avantages

- Grande sensibilité.
- Elle permet de réaliser des mesures de concentrations en métal total mais aussi de sa partie labile dans certaines conditions.
- Elle permet de mesurer des concentrations naturelles en métal sans pré-concentration préalable.
- Pouvoir analyser plusieurs métaux simultanément et ce à des concentrations très basses de l'ordre du ppb.

CHAPITRE II
MATERIEL ET METHODES
EXPERIMENTAUX

Chapitre II : Matériel et méthodes expérimentaux

II.1. Réactifs, Matériels et Protocoles de préparation

II.1.1 Réactifs

Tableau II. 1. Les réactifs utilisés.

Méthode	Titrages complexométriques par EDTA	SAA	Voltampérométrie
Réactifs	- ZnCl ₂ - Solution de NH ₄ OH. - Sel de NH ₄ Cl. - Solution titrée d'E.D.T.A. - Indicateur noir eriochrome T NET	- ZnCl ₂	- ZnCl ₂ - KCl - Acetate de sodium.

II.1.2. Liste du matériel

- Fiole jaugée de 250 mL
- Fiole jaugée de 100 mL
- Fiole jaugée de 50 mL
- 8 Bêchers de 50 mL
- Plaque chauffante
- Agitateur magnétique et barreau aimanté
- Verre à pied
- Burette de 25 mL + support
- 02 Éprouvette de 50 mL et 10 mL
- Balance
- Pipette de 20 mL
- pH mètre

II.1.3. Préparation des réactifs

- préparation de Chlorure de Zinc ZnCl₂ :

On a préparé une série de 8 solutions de ZnCl₂ avec différentes concentrations par dissoudre une masse dans un 50 ml d'eau distillée.

Tableau II.2. Les Concentrations de Zn^{2+} titré par l'EDTA.

Masse de $ZnCl_2$ (g/50 mL)	0.00208	0.0208	0.026	0.208	0.52	1.04	2.08	20.8
Concentration (mol/L)	0.000306	0.00306	0.0038	0.0306	0.076	0.153	0.306	3.06

- préparation de l'EDTA :

Dissoudre 3.7232g d'EDTA dans l'eau et compléter le volume jusqu'à 100 ml avec de l'eau distillée.

- Préparation du tampon à pH 10

Dissoudre 16.9 g de NH_4Cl dans 143 mL de NH_4OH concentré et compléter le volume jusqu'à 250 mL avec de l'eau distillée.

II.2. Complexométrie avec l'EDTA

II.2.1. Mode opératoire

Pour les huit béciers qui contiennent 20 mL de chlorure de zinc à doser sont additionnés environ 5 mL de tampon de pH=10 solution ammoniacal). On a ajouté une petite pincée d'indicateur NET. Titrer avec la solution d'E.D.T.A à 0,01 et 0,1 M jusqu'au virage de l'indicateur au bleu.

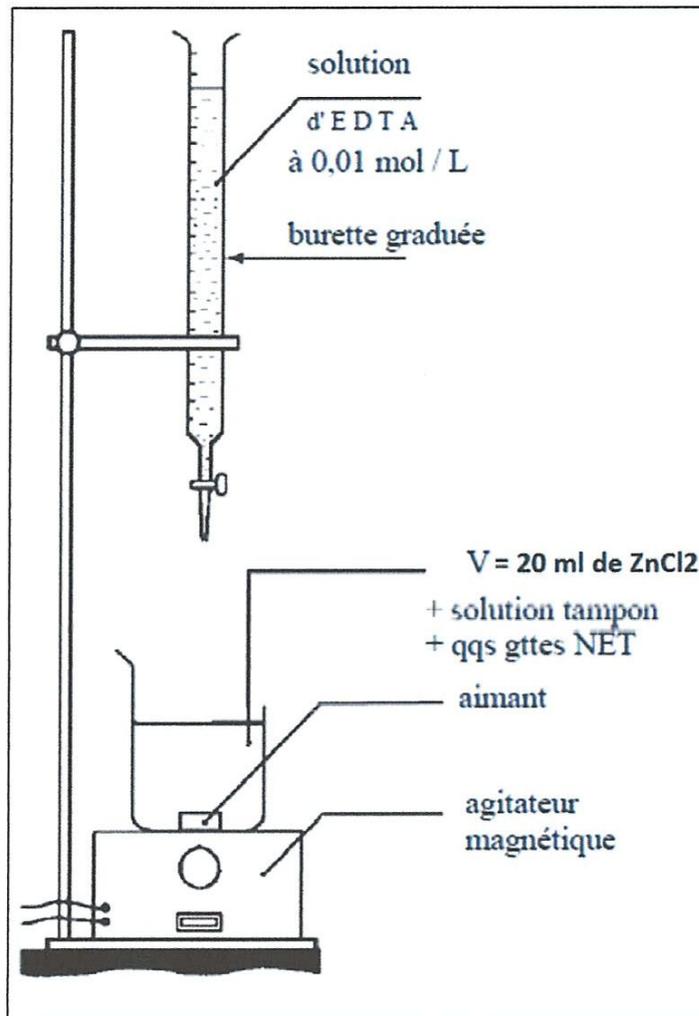


Fig.II.1. Montage de titrage par l'EDTA.

II.3. Voltampérométrie cyclique et DPASV

II.3.1. Electrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

a) Electrode de travail :

Deux électrodes de travail sont utilisées pour l'étude cinétique ; le premier est une électrode de platine de section égale à 0.07 cm^2 et le deuxième est une électrode de graphite de forme cylindrique.

b) Contre électrode :

Contre électrode utilisé dans notre étude est une électrode de platine de section égale à 0.07 cm².

c) Electrode de référence :

L'électrode de référence utilisé dans notre étude est l'électrode de Ag/AgCl saturé en KCl Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25C° est égal à 0.244 V/ENH.

II.3.2. Milieu d'étude

Le bain ou le milieu d'étude est composé de 30 ml de chaque 8 solution de ZnCl₂ on prend 30 ml de chaque solution et verser chacune solution dans des béchers et on a ajouté à chaque bécher une masse de 0.223g de KCl et 0.8823g d'acétate de sodium pour l'analyse avec voltampérométrie.

II.3.3. Mode opératoire

Le montage est composé de trois électrodes connectées à un potentiostat :

- Une électrode travail en graphite (mine de crayon de papier)/ ou platine.
- Une contre-électrode sous forme d'un fil de platine.
- Une électrode de référence : Ag/AgCl.

II.3.4. Equipements

Les analyses en voltampérométrie cyclique et en DPASV sont effectuées avec un Potentionstat/Galvanostat modèle 273A piloté par un ordinateur muni d'un logiciel spécifique.

II.4. Spectroscopie d'absorption atomique

L'analyse en Spectroscopie absorption atomique est effectuée avec Atomic Absorption Spectrometer model AAnalyst 400 piloté par un ordinateur chargé d'un logiciel spécifique.

L'analyse effectuée après étalonnage de l'appareil et dilution de la solution d'échantillon (10 mL solution de chlorure de zinc + 90 mL d'eau distillée).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Détermination de concentration de zinc par complexométrie avec EDTA

Des solutions d'ions de zinc ont été préparées par dissolution de quantités de $ZnCl_2$ dans des fioles jaugées de 50 ml. Les concentrations de zinc sont déterminées par l'équation suivante :

$$C_d = m_{ZnCl_2} / M_{ZnCl_2} * 1000 / 50 \quad (III.1)$$

m : masse de $ZnCl_2$

M : masse molaire de $ZnCl_2$ (136.315)

Les valeurs des concentrations de différentes solutions sont présentées sur le tableau III.1

Tableau.III.1. Solutions préparées et leurs concentrations.

Masse de $ZnCl_2$ dans 50 mL, g	0.00208	0.0208	0.026	0.208	0.52	1.04	2.08	20.8
Concentration de zinc C_d , mol/L	0.000306	0.00306	0.0038	0.0306	0.076	0.153	0.306	3.06

Détermination des concentrations de Zn^{2+}

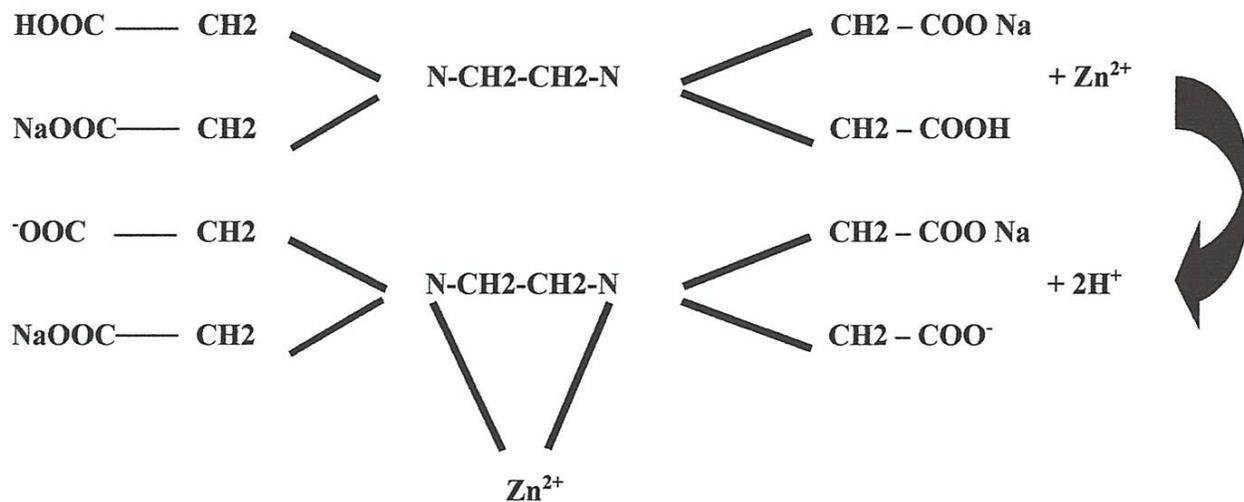
- La forme totalement déprotonée de l'EDTA est généralement notée Y^{4-} . La réaction de complexation de l'E.D.T.A avec Zn^{2+} s'écrit :



-Réactions avec le NET :

Le NET (Noir Eriochrome T) est sous la forme I^{2-} (n'a pas la même couleur lorsqu'il est libre en solution (bleu après l'équivalence) que lorsqu'il est complexé avec Zn^{2+} (violet avant l'équivalence).





Nous avons fait un titrage avec la solution de sel dissodique d'EDTA en présence du NET et le tampon ammoniacale pH=10. Nous avons utilisé plusieurs concentrations d'EDTA, C_{EDTA} , vu la gamme élargie des concentrations des solutions de zinc préparées. Pour chaque titrage, on prend 20 mL de solution de chlorure de zinc, on y ajoute 5 mL du tampon ammoniacale pH=10 et pincée de NET. On détermine le volume d'EDTA, V_{EDTA} , correspondant au virage de la couleur du violet au bleu.

La concentration du zinc déterminée par titrage complexométrique avec EDTA, C_{Zinc} est calculée par l'équation suivante :

$$C_{\text{Zinc}} = \frac{C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{Zinc}}} \quad (\text{III.5})$$

V_{Zinc} : volume de la solution de zinc. Il inclut les 20 mL de solution de dichloro de zinc, les 5 mL du tampon ammoniacale pH=10 et la pincée de NET. Il est égale approximativement à 25 mL.

Le tableau suivant résume les résultats de titrage complexométrique de Zn^{2+} par l'EDTA pour les différentes solutions de $ZnCl_2$.

Tableau.III.2. Résultats d'analyse de zinc par titrage complexométrique par l'EDTA.

Volume de l'EDTA (mL)	4.50	8.00	9.90	7.20	18.60	26.00	59.00	-
Concentration de l'EDTA, mol/L	0,01	0,01	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Concentration de zinc, C_{Zinc} , calculée à partir de l'équation (2) (mol/L)	0.0018	0.0032	0.0039	0.0288	0.0744	0.104	0.236	-
Concentration de zinc, C_d , calculée à partir de l'équation (1) (mol/L)	0.000306	0.00306	0.0038	0.0306	0.076	0.153	0.306	3.06

Les résultats obtenus montrent que le titrage avec l'EDTA permet de doser le zinc dans l'intervalle de concentration allant de 0,003 mol/L à 0,07 mol/L.

III.2. Détermination de concentration de zinc par spectroscopie d'absorption atomique

Nous avons fait l'analyse d'un seul échantillon par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Il s'agit de l'échantillon dont la concentration en zinc $C_d = 0.0038$ mol/L. La spectroscopie d'absorption atomique exprime en générale les concentrations en mg/L.

Dans ce cas, la concentration de notre échantillon peut être exprimée en mg/L :

$$C_d = 0.0038 \text{ mol/L} = 0.0038 \times 65380 \text{ mg/L} = 248,44 \text{ mg/L}$$

L'analyse effectuée après étalonnage de l'appareil et dilution de la solution d'échantillon (10 mL solution de chlorure de zinc + 90 mL d'eau distillée) a donné la valeur suivante de concentration de zinc : $C_{SAA} = 250$ mg/L.

Les deux valeurs C_d et C_{SAA} de la concentration de zinc sont très proches.

III.3. Analyse par voltampérométrie cyclique

III.3.1. Etude sur électrode de platine

Les voltampérogrammes obtenus sur électrode de platine sont présentés sur les figures III.1 et III.2 pour différentes concentrations en zinc. On remarque le pic d'oxydation de zinc n'apparaît qu'à partir des concentrations égales à 0,153 mol/L.

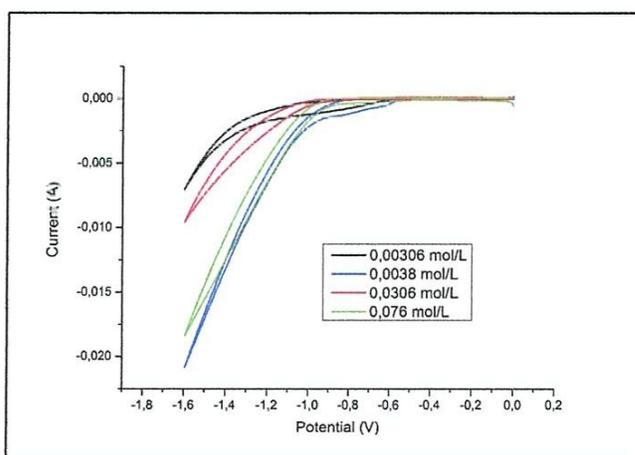


Figure.III.1. Voltampérogrammes tracés sur électrode de platine à différentes concentration de zinc. $V= 50 \text{ mV/s}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

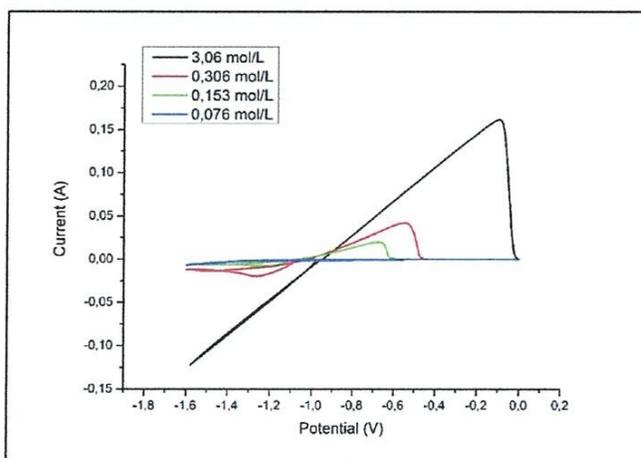


Figure.III.2. Voltampérogrammes tracés sur électrode de platine à différentes concentration de zinc. $V= 50 \text{ mV/s}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La variation du courant de pic cathodique en fonction de la concentration de zinc est présentée sur la figure III.3. On remarque que l'intervalle de concentration dans laquelle l'électrode peut être considérée comme capteur est très large ; Il varie entre 0,00306 et 3,06 mol/L.

La variation du courant de pic anodique en fonction de la concentration de zinc est présentée sur la figure III.4. On remarque que l'intervalle de concentration dans laquelle l'électrode peut être considéré comme capteur est réduit ; Il varie entre 0,00306 et 0.0306 mol/L.

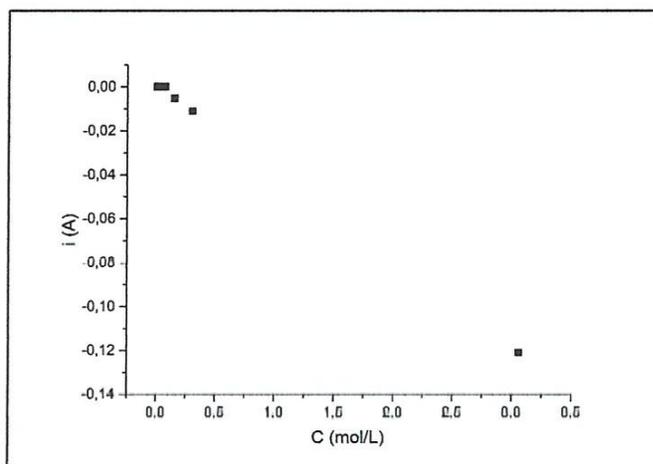


Figure.III.3. Variation du courant de pic cathodique en fonction de la concentration de zinc.

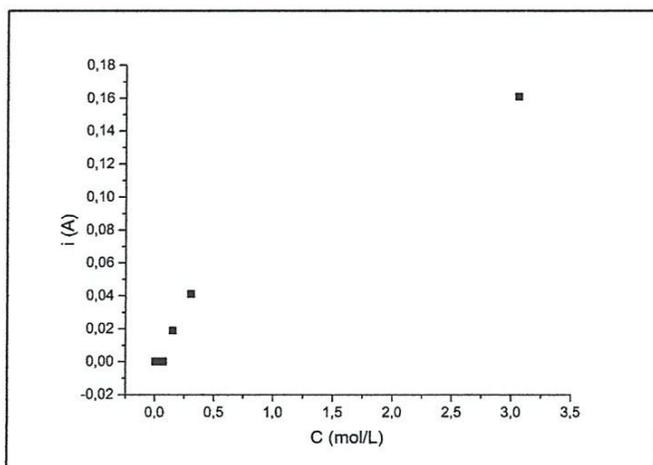


Figure.III.4. Variation du courant de pic anodique en fonction de la concentration de zinc.

III.3.2. Etude sur électrode de graphite

Les voltampérogrammes obtenus sur électrode de graphite sont présentés sur les figures 5 et 6 pour différentes concentrations en zinc. On remarque que le pic d'oxydation de zinc n'apparaît qu'à partir des concentrations égales à 0,076 mol/L.

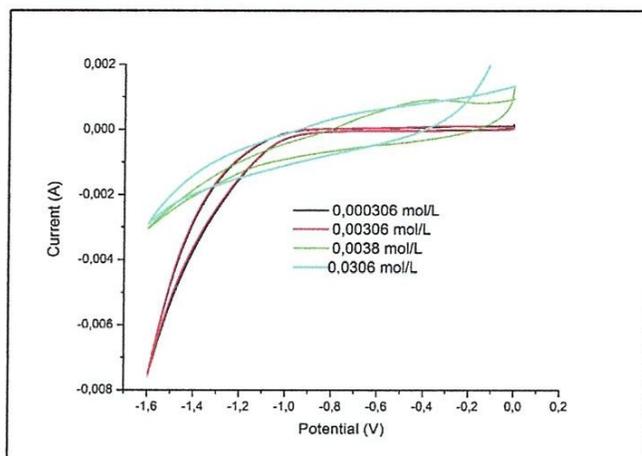


Figure.III.5. Voltampérogrammes tracés sur électrode de graphite à différentes concentration de zinc. $V= 50 \text{ mV/s}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

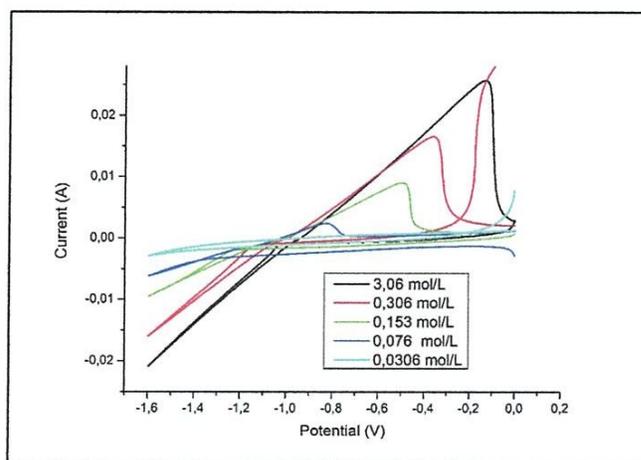


Figure.III.6. Voltampérogrammes tracés sur électrode de graphite à différentes concentration de zinc. $V= 50 \text{ mV/s}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les variations des courants de pics cathodiques (enregistrées à -1,6 V) et anodiques en fonction de la concentration de zinc sont présentées sur les figures III.7 et III.8 respectivement. On remarque que l'intervalle de concentration dans laquelle l'électrode peut être considérée comme un capteur est réduit ; Il varie entre 0,076 et 0.306 mol/L.

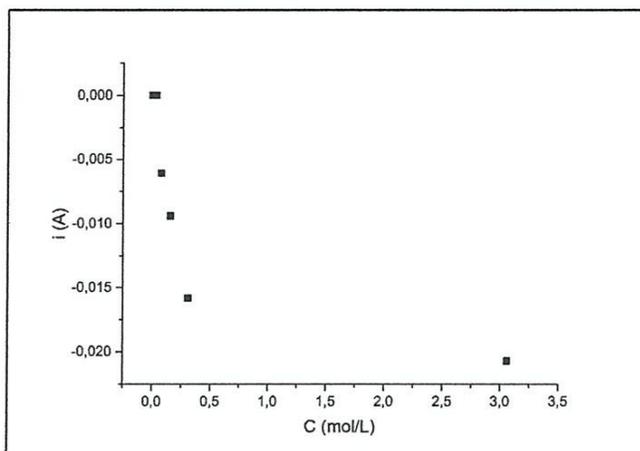


Figure.III.7. Variation du courant de pic cathodique en fonction de la concentration de zinc.

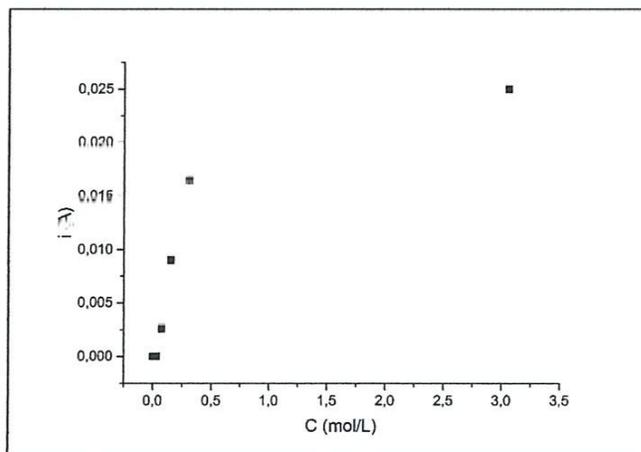


Figure.III.8. Variation du courant de pic anodique en fonction de la concentration de zinc.

Par comparaison entre les intervalles de concentration de validité de l'électrode en tant que capteur en fonction des réponses cathodique ou anodique ainsi que la nature de l'électrode (III.3), on peut dire que l'électrode de graphite peut être utilisée comme capteur des ions de zinc lorsque la concentration varie entre 0,0306 et 0,306 mol/L alors que le platine est plus adaptée à des concentrations élevées allant de 0,076 et 3,06 mol/L.

Tableau.III.3. Intervalles de concentration de validité de l'électrode en tant que capteur en fonction des réponses et nature de l'électrode.

Electrode	Intervalle de concentration, mol/L	
	Réponse cathodique	Réponse anodique
Graphite	0,076 ÷ 0,306	0,0306 ÷ 0,306
Platine	0,076 ÷ 3,06	0,076 ÷ 0,306

III .4. Analyse par voltampérométrie à redissolution anodique à impulsions différentielles (DP-ASV)

Les réponses des électrodes de platine et de graphite à l'excitation de la voltampérométrie à redissolution anodique sont présentées sur les figures III.9 et III.11 respectivement. Les variations de courant en fonction de la concentration sont également présentées sur les figures III.10 et III.12.

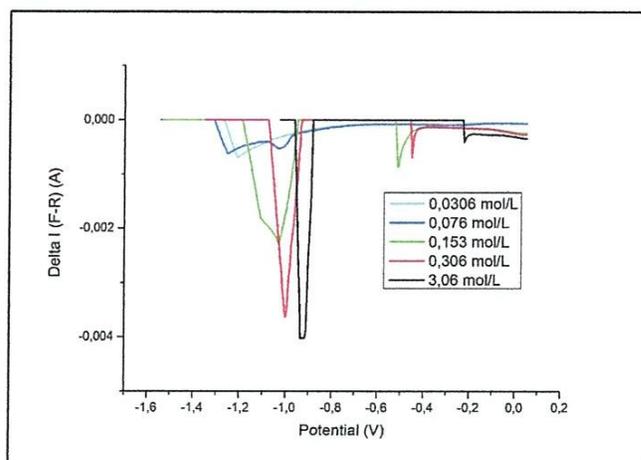


Figure.III.9. Réponse DP-ASV de l'électrode de platine.

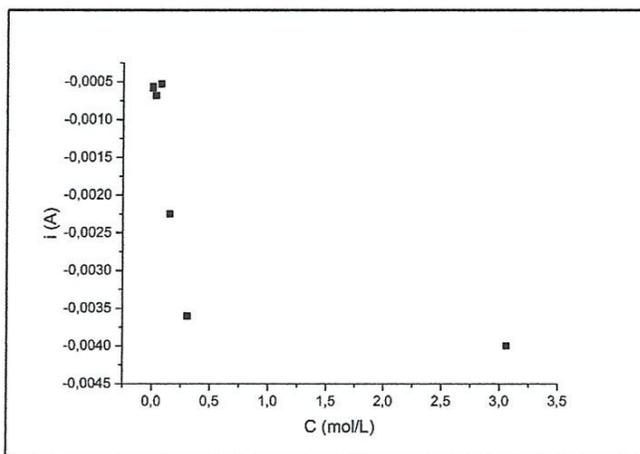


Figure.III.10. Variation de courant DP-ASV de platine en fonction de la concentration.

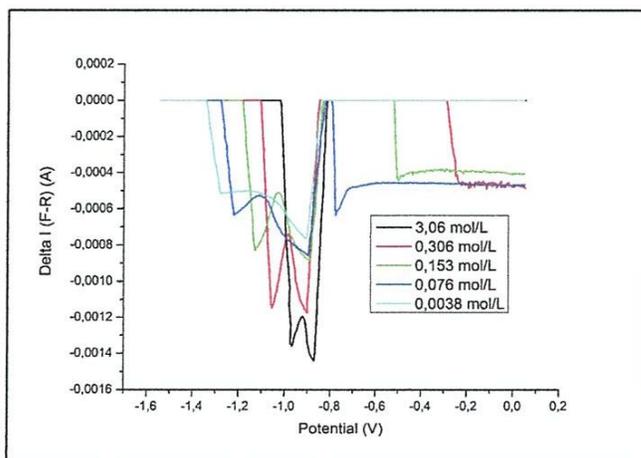


Figure.III.11. Réponse DP-ASV de l'électrode de graphite.

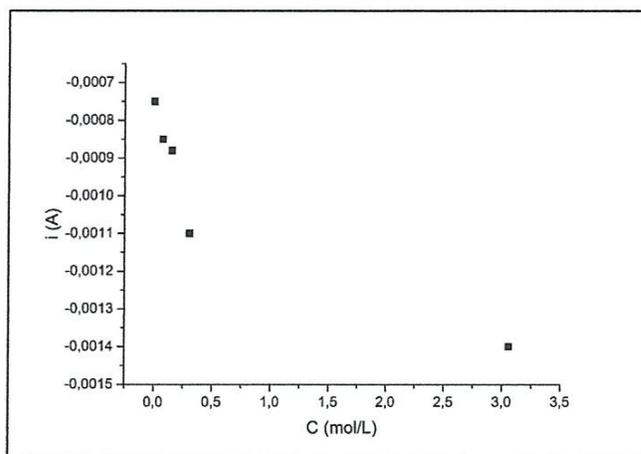


Figure.III.12. Variation de courant DP-ASV de graphite en fonction de la concentration.

Les résultats obtenus montrent que les deux électrodes ont le même intervalle de linéarité compris entre 0,00306 et 0,306 mol/L.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons préparé des solutions aqueuses de chlorure de zinc à différentes concentrations. Le dosage de zinc a été vérifié par titrage complexométrique et spectroscopie d'absorption atomique.

Les solutions préparées ont été utilisées pour tester la possibilité d'utiliser une électrode de graphite de crayon en tant que capteur électrochimique des ions de zinc. Il ressort des résultats obtenus par voltampérométrie cyclique et voltampérométrie à redissolution anodique à impulsions différentielles que l'électrode à base de graphite de crayon peut être utilisée comme capteur pour le dosage des ions de zinc en milieu aqueux. Cependant la sensibilité de l'électrode semble être faible.

Afin d'améliorer la sensibilité de l'électrode, il serait intéressant d'activer davantage la surface de l'électrode soit par activation électrochimique soit par formation de couches spécifiques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] J. Castillo *et al.* Biosensors for life quality-design, development and applications. *sens. Actuators B.*, 102(2004)179-194.
- [2] C. Spiegel *et al.* Chip based electroanalytical systems for cell analysis. *Electroanalysis.*, 20(2008)680-702.
- [3] M.L. Tercier *et al.* Novel voltammetric in situ profiling system for continuous realtime monitoring of trace elements in natural waters. *Electroanalysis.*, 10(1998)355-363.
- [4] P. Brossier *et al.* Les colloïdes d'or et leur detection electrochimique : interet en immunoanalyse et en biologie moleculaire. *Immuno-analyse & Biologie spécialisée.* 19 (2004) 121-125.
- [5] R.J.C. Brown *et al.* Stripping voltammetry using sequential standard addition calibration with the analytes themselves acting as internal standards. *Analytica Chimica Acta.*, 635(2009)1-5.
- [6] P.A.M. Farias *et al.* Cathodic adsorptive stripping voltammetry of nickel complexed with hydroxynaphthol blue at a static mercury drop electrode. *Talanta.* 40(1993)1167- 1171
- [7] <http://lesmetaux.unblog.fr/category/les-metaux/>
- [8] Chemistry 4th Edition Molecules, Matter, and Change. Jones, Loretta and Atkins, Peter. Chapter 21 mostly.
- [9] B.H Mahan. Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S. A. 1987.
- [10] S. Arris, thèse de doctorat en science, Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales. 2008.
- [11] Jr.Hurlbut, C.S. et C. Klein, , 1982. Manual de Mineralogía de Dana. Editorial Reverté, Barcelona, 564pp.
- [12] L Rink. Zinc in Human Health Volume 76 Biomedical and Health Research Editor: L. Rink 2011, 596 pp.
- [13] J.A.Halstead, J.C.Smith, Plasma-zinc in health and disease. *The Lancet* 295 (7642), 322–324. 1970.
- [14] W.J. Pories, E.G. Mansour. In: Prasad, A.S., D'Oberleas (Eds.), Trace Elements in Human Health and Diseases. Acad. Press, New York, pp. 115–142. , 1976.
- [15] M.C. Taylor, et A. Demayo. Zinc, dans Guidelines for surface water quality. vol. 1 Inorganic chemical substances. Direction de la qualité des eaux. Direction générale des eaux intérieures. Environnement Canada. Ottawa. 1980.
- [16] Lantzy, R.J. et Mc Kenzie, F.T., 1979. Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 511-523.
- [17] Horowitz, A., 1985. A primer on Trace Metal Sediment Chemistry, United States Geological Survey.
- [18] S. Kadouche, thèse de doctorat, Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, université Mouloud Mammeri –2013, Tizi Ouzou.
- [19] Environnement Canada. 1996. Canadian soil quality guidelines for zinc: Environmental. Supporting document Final draft. December 1996. Direction de la qualité de l'environnement et de la politique scientifique, Division des recommandations, Ottawa.

Références

- [20] J. Duchaussoy, « le zinc », presses universitaires de France, 1971.
- [21] J.D. Hem, Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and ground water. *Water Resources Research*, 8: 661-679. 1972.
- [22] W. Stumm, et J.J. Morgan, *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. Wiley Interscience, New York. 1996.
- [23] D.K. Nordstrom, et C.N. Alpers, Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings National Academy of Sciences of United States of America*, 96(March): 3455-3462. 1999.
- [24] B.E., Belabed thèse de doctorat, La pollution par les métaux lourds dans la région D'Annaba « Sources de contamination des écosystèmes aquatiques ». 2010.
- [25] M.M. Salvarredy Aranguren ; thèse de doctorat, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. 2008.
- [26] P.Sachdev, W.L. Lindsay et D.L. Deb. Activity measurements of zinc in soils of different pH using EDTA *Geoderma* 55:247-257. 1992.
- [27] W.L. Lindsay, Zinc in soils and plant nutrition. *Adv. Agron.* 24:147-186. 1972.
- [28] L.M. Shuman, The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39:454-459. 1975.
- [29] M. Duquette, et W.H. Hendershot. Copper and zinc sorption on some B horizons of Quebec soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 21:377-394. 1990.
- [30] P.M. Giordano, et J.J. Mortvedt. 1980. Zinc uptake and accumulation by agricultural crops, dans *Zinc in the environment, Part II, Health effects*, J.O. Nriagu, éd. John Wiley and Sons, New York.
- [31] M.Djebbar, , thèse de doctorat Argile de Maghnia : purification et adsorption des polluants. 2014.
- [32] PRASADA.S. Essentiality and toxicity of Zinc - scand. *J.Work.Env.Health*, 19, Suppl.1, 134,1993.
- [33] Giordano, P.M., Mortvedt, J.J. et Mays, D.A., 1975. Effect of municipal wastes on crop yields and uptake of heavy metals. *Journal of Environmental Quality*, 4(3): 394-399.
- [34] Liu, H., Probst, A. et Liao, B., 2005. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Science of The Total Environment*, 339(1-3): 153-166.
- [35] S. Arris, , thèse de doctorat en science, Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales. 2008.
- [36] Black, R.E., 2003. Zinc deficiency, infectious disease and mortality in the developing world. *Journal of Nutrition*, 133 (5 SUPPL. 2).
- [37] Z.A. Bhutta, R.E. Black, , K.H. Brown, , J. Meeks Gardner, , S. Gore, , A. Hidayat, Khatun, F., Martorell, R., Ninb, N.X., Penny, M.E., Rosado, J.L., Roy, S.K., Ruel, M., Sazawal, S. et Shankar, A., 1999. Prevention of diarrhea and pneumonia by zinc supplementation in children in developing countries: Pooled analysis of randomized controlled trials. *Journal of Pediatrics*, 135(6): 689-697.

Références

- [38] Emsley, J., 1991. The elements. Oxford University Press-Clarendon Press, New York, 264 pp.
- [39] Tizaoui K., 2013, mémoire de magister, « Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes », Université Abou bekr Belkaid - Tlemcen.
- [40] BOELIN, (J.C). Les techniques de l'ingénieur, analyse des eaux résiduaires. Mesures de la pollution p 4200 (1997) traité analyse et caractérisation, volume P5.
- [41] Organisation Mondiale de la Santé. Directives de qualités pour l'eau de Boisson. Genève, 1985. 1. 54-61.
- [42] PRADYT, Patnaik .Dean's Analytical Chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks). Second edition. 1114 p. 2004. ISBN: 0071410600.
- [43] SKOOG, HOLLER, NIEMAN. Principe d'analyse instrumentale, fifth edition. Edition de Boeck université. Paris, 2003. 938p. ISBN: 2-7445-0112-3.
- [44] BROKAERT, José A. C. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Deuxième édition revue et augmentée. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2005. 414p. ISBN: 978-3-527-31282-5.
- [45] Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, spectrométrie d'absorption atomique. Axe " Génie des Procédés", Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne. 43p.
- [46] Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy. United States of America, 1996, 300p.
- [47] JOHN, Lynch. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation. Edition Technip. Paris, 2001. 336p. ISBN : 2-7108-0750-5.
- [48] R. Greef, R. Peat, D. Pletcher. «Instrumental Methods in Electrochemistry». Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood Limited. New York 1985.

