



HAL
open science

Traitement d'eaux usées par adsorption sur des polymères de cyclodextrine et développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de chalcogénures destinées à la détection des ions Hg^{2+}

Sohayb Khaoulani

► **To cite this version:**

Sohayb Khaoulani. Traitement d'eaux usées par adsorption sur des polymères de cyclodextrine et développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de chalcogénures destinées à la détection des ions Hg^{2+} . Polymères. Université du Littoral Côte d'Opale, 2015. Français. NNT : 2015DUNK0386 . tel-02137940

HAL Id: tel-02137940

<https://theses.hal.science/tel-02137940>

Submitted on 23 May 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Traitement d'eaux usées par adsorption sur des polymères de cyclodextrine et développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de chalcogénures destinées à la détection des ions Hg^{2+} .

THESE

**Présentée
à l'Université du Littoral Côte d'Opale
Pour obtenir
Le grade de Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale
Mention : CHIMIE
Spécialité : CHIMIE ENVIRONNEMENTALE
par
Sohayb KHAOULANI**

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère

Soutenu le 16 Decembre 2015

Composition du jury :

D. LE COQ	MCF/HDR, Université de Rennes 1	Président de jury
A. PRADEL	Directrice de Recherches CNRS, Université de Montpellier 2	Rapporteur
G.CRINI	Ingénieur d'études/ HDR, Université de Bourgogne Franche-Comté	Rapporteur
F.CAZIER	Ingénieur de recherche, Université du Littoral Côte d'Opale	Examineur
J-P. CIURLIK	Directeur général adjoint de la CASO	Membre invité
C. MONSTERLET	Directeur Assainissement / Eau potable de la CASO	Membre invité
S.FOURMENTIN	Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale	Directeur de Thèse
E. BYCHKOV	Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale	Directeur de Thèse

A mes parents,

A ma sœur,

A mon frère

Remerciements

Me voici arrivé à la dernière phase de rédaction de cette thèse. Ce n'est pas la partie la plus facile, mais certainement celle qui me tient le plus à cœur. En effet, l'ensemble de ces travaux de recherche n'auraient pu être réalisés et menés à leur terme, sans le soutien de nombreuses personnes.

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) et au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO).

J'adresse toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Mme Annie PRADEL, directrice de recherches CNRS à l'Université de Montpellier 2, et M. Grégorio CRINI, Ingénieur d'études/HDR à l'Université de Bourgogne Franche-Comté, pour tout l'intérêt qu'ils ont témoigné à mes travaux en acceptant de les juger.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à M. Fabrice CAZIER et M. David LE COQ pour avoir participé à ce jury comme examinateurs.

Un grand merci à Mme Sophie FOURMENTIN et M. Eugène BYCHKOV, mes deux directeurs de thèse, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en m'accueillant dans les deux laboratoires. Sans votre soutien et implication, cette thèse ne serait pas devenue une réalité.

Je remercie la Communauté d'Agglomération de Saint-Omer (CASO) pour avoir financé ma thèse, ainsi que les personnels de VEOLIA, pour m'avoir aidé et conseillé durant les campagnes d'échantillonnages.

J'adresse des remerciements particuliers à Mariana Miloshova avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler sur les tests capteurs, et à Mohammad Kassem d'avoir m'aider et conseillé durant ce travail.

Ma sincère reconnaissance aux personnels du Centre Commun de Mesures pour leur participation active au travail expérimental de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent enfin à l'ensemble du personnel des deux laboratoires pour leur accueil chaleureux, Vérgine, Véro, Anthonie, Marc, Eric, David LANDY, Steven, P-E, Patrick, Julien, Arnaud, Benoît, Maria, Francisse et Christophe.

Merci en particulier à mes collègues ceux qui m'ont fait l'honneur de leur amitié et qui m'ont permis d'oublier la distance qui me sépare de mes parents. Je pense à Rémi « coach », Charle (merci pour la synthèse des polymères), Aziz, Ferdaous, Rabih, Eddy, Sophie « Tsss », Eleonore, Zazoo, Guillaume, Raya, Jihane, Sara, Cloé, Guitta, Mireille, Cyril, Amélie, Yan, Boris, Amadou, Trang, Joudia, Ophélie, Alejandro, Karim, Yahya, Hanane, Antoine, Fida Miriana, Gaoxuan et Fengjiao. Un grand merci à Alla, elle a réalisé une grande partie des tests capteurs pendant que je rédigeais ce manuscrit.

Merci à mes amis et mon cousin, qui n'ont peut-être toujours pas compris pourquoi j'étais toujours occupé, mais qui m'ont soutenu durant ces 3 années : Ilias, Kajjout, Samir, Simo, Abdelali, Lmouss, Hajar, Amoun, Houcine, Zak, Reda, Mohammed-Amine, Lbob et Jaouad.

Enfin, j'exprime mes sincères remerciements à mes parents, ma sœur Noha, mon frère Nizar et tout l'ensemble de ma famille, pour leur soutien et leur encouragement tout au long de cette période.

Sommaire

Table des matières

Introduction générale	13
Partie I	17
CHAPITRE 1 : Généralité sur la pollution des eaux	18
I.1 Introduction	19
I.2 Les ressources en eau douce en Europe	20
I.3 Le prélèvement d'eau	23
I.4 Gouvernance de l'eau	24
I.4.1 Directive cadre sur l'eau	25
I.4.2 Directive 76/464/CEE.....	26
I.4.3 Directive cadre sur l'eau (DCE) 2000/60/CEE.....	27
I.4.4 Directive 2008/105/CE	29
I.5 La pollution.....	29
I.5.1 France	29
I.5.2 Substances médicamenteuses.....	35
I.6 Le cas de la région Nord-Pas-de Calais.....	41
I.6.1 Présentation de la CASO	41
I.6.2 Pollution de l'audomarois	42
I.7 Conclusion.....	44
<i>Références bibliographiques</i>	45
CHAPITRE 2 : Prélèvements et analyses de polluants dans l'eau	49
II.1 Introduction	50
II.2 Traitement des eaux usées par les STEP (Saint-Omer et Arques).....	50
II.2.1 Traitements physico-chimiques : traitements primaires.....	52
II.2.2 Traitements biologiques : traitements secondaires	52
II.2.3 Traitement tertiaire	53
II.3 Techniques d'échantillonnages de la qualité de l'eau.....	54
II.3.1 Stratégie d'échantillonnage.....	54
II.4 Méthodologie et analyse des micropolluants et substances médicamenteuses	55
II.4.1 Sélection des polluants à analyser.....	56
II.5 Choix des sites expérimentaux	59
II.5.1 Station d'épuration des eaux usées	60

II.5.2	Milieux naturels	61
II.5.3	Traitement préalable des échantillons	62
II.5.4	Protocoles d'analyses	62
II.6	Résultats et discussions.....	63
II.6.1	Substances trouvées dans les STEP.....	63
II.6.2	Substances trouvées en milieu naturel.....	67
II.7	Conclusion.....	70
	<i>Références bibliographiques</i>	71
CHAPITRE 3 : Généralités sur les cyclodextrines et polymères de cyclodextrine.		73
III.1	Présentation générale des cyclodextrines.....	74
III.1.1	Historique de cyclodextrines	74
III.1.2	Structure des cyclodextrines	74
III.1.3	Dérivés des cyclodextrines.....	76
III.1.4	Propriétés d'inclusion et de complexation.....	78
III.1.5	Techniques analytiques de caractérisation des complexes d'inclusion.....	79
III.1.6	Applications des cyclodextrines	80
III.2	Synthèse de polymères de cyclodextrines	81
III.2.1	Synthèse de polymères insolubles dans l'eau	82
III.2.2	Polymères réticulés	82
III.2.3	Polymérisation des CDs	84
III.2.4	Greffage de cyclodextrines	85
III.3	Synthèse des polymères de cyclodextrines solubles dans l'eau	87
III.4	Application des polymères de CD	88
III.5	Conclusion.....	90
	<i>Références bibliographiques</i>	91
CHAPITRE 4 : Synthèse, caractérisation et applications des polymères de cyclodextrines.....		98
IV.1	Introduction	99
IV.2	Synthèse des polymères de CD	99
IV.2.1	Synthèse des polymères de CD insolubles dans l'eau	99
IV.2.2	Synthèse des polymères de CD solubles dans l'eau	101
IV.3	Caractérisation des polymères de CD	101
IV.3.1	Caractérisation des polymères insolubles dans l'eau	101

IV.3.1.1 Spectroscopie infrarouge (IR).....	101
IV.3.1.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	102
IV.3.1.3 Mesure de la surface spécifique par la BET.....	103
IV.3.2 Caractérisation du polymère soluble dans l'eau	104
IV.3.2.1 Spectroscopie infrarouge (IR).....	104
IV.3.2.2 Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	105
IV.4 Applications des polymères de CD	106
IV.4.1 Etude du piégeage de COV par les polymères de CD	106
IV.4.1.1 Méthodologie.....	106
IV.4.1.2 Résultats.....	107
IV.4.2 Etude de l'épuration des eaux usées.....	111
IV.4.2.1 Méthodologie.....	111
IV.4.2.2 Résultats.....	111
IV.4.3 Complexation des éléments traces métalliques	113
IV.4.3.1 Méthodologie.....	114
IV.4.2.2 Résultats et discussion.....	114
IV.5 Conclusion.....	116
<i>Références bibliographiques</i>	118
Partie 2	119
CHAPITRE 1 : Les verres du système quasi-binaire HgS-As₂S₃ et pseudo ternaire AgI-HgS-As₂S₃	120
I.1 Généralités sur les verres	121
I.2 Les verres de chalcogénures.....	122
I.2.1 Intérêts des verres de chalcogénures.....	124
I.3 Synthèse des verres	125
I.3.1 Purification de soufre.....	125
I.3.2 Synthèse de composés de départ.....	126
I.3.3 Domaine vitreux analysé par DRX.....	127
I.3.4 Densité et volume atomique.....	127
I.3.5 Propriétés thermiques analysés par DSC.....	126
I.4 Recherche de nouveaux domaines vitreux	128
I.4.1 Quasi-binaire AgI-As ₂ S ₃	128

I.4.2	Quasi-binaire HgS-As ₂ S ₃	129
I.5	Densité et propriétés thermiques.....	130
I.5.1	Système HgS-As ₂ S ₃	130
I.6	Pseudo-ternaire AgI-HgS-As ₂ S ₃	133
I.6.1	Domaine vitreux du système AgI-HgS-As ₂ S ₃	133
I.6.2	Densité et propriétés thermiques du système AgI-HgS-As ₂ S ₃	135
I.7	Conclusion.....	139
	<i>Références bibliographiques</i>	140

CHAPITRE 2 : Conductivité des verres des systèmes HgS-As₂S₃ et AgI-HgS-As₂S₃ 142

II.1	Introduction	143
II.1.1	Conductivité électronique.....	143
II.1.2	Conductivité ionique.....	146
II.1.3	Cas des verres de chalcogénures.....	147
II.2	Mesure électrique avec la spectroscopie d'impédance	152
II.2.1	Spectroscopie d'impédance.....	152
II.2.2	Préparation de l'échantillon.....	154
II.2.3	Mésure de l'impédance.....	154
II.2.4	Mesure de conductivité en courant continu.....	155
II.3	Résultats expérimentaux	155
II.3.1	Conductivité dans les verres binaires HgS-As ₂ S ₃	155
II.3.2	Conductivité dans les verres ternaire AgI-HgS-As ₂ S ₃	158
II.4	Conclusion.....	162
	<i>Références bibliographiques</i>	163

CHAPITRE 3 : Structure des verres HgS-As₂S₃, AgI-As₂S₃ et AgI-HgS-As₂S₃ 166

III.1	Introduction	167
III.2	Spectroscopie Raman	167
III.2.1	Principe expérimental.....	167
III.2.2	Modélisation DFT.....	168
III.2.3	Instruments.....	169
III.3	Résultats des structures de verres étudiés	170
III.3.1	Spectroscopie de Raman.....	170
III.3.1.1	Les verres quasi-binaires HgS-As ₂ S ₃	170
III.3.1.2	Le binaire vitreux AgI-As ₂ S ₃	177

III.3.1.3 Ternaire vitreux AgI-HgS-As ₂ S ₃	178
III.3.2 Diffractions de neutrons (DN) et de rayon X haute énergie (DRX).....	183
III.3.2.1 Techniques de diffraction	183
III.3.2.2 Diffusion des rayons X à haute énergie (HEXRD) – Mode opératoire	186
III.3.2.3 Diffusion de neutrons – Mode opératoire	187
III.3.3 Discussion des résultats.....	188
III.3.3.1 Le système quasi-binaire HgS-As ₂ S ₃	189
III.3.3.2 Le système quasi-binaire AgI-As ₂ S ₃	198
III.3.3.3 Le système ternaire AgI-HgS-As ₂ S ₃	204
III.4 Relation entre la composition, le transport ionique, et le domaine d'ordre local et intermédiaire dans le réseau vitreux.	213
III.5 Conclusion.....	221
<i>Références bibliographiques</i>	222
CHAPITRE 4 : Application des verres chalcogénures en tant que membranes chimique pour la détection des ions Hg²⁺	227
IV.1 Introduction	2288
IV.1.1 Propriétés physiques et chimiques du mercure.....	230
IV.1.2 Toxicité du mercure.....	232
IV.1.3 Méthodes chimiques et physico-chimiques de dosage du mercure.....	234
IV.1.4 Les capteurs chimiques	235
IV.1.5 Généralités sur les capteurs chimiques potentiométriques.....	236
IV.1.5.1 Cellule électrochimique	236
IV.2 Méthodes expérimentales utilisées.....	238
IV.2.1 Assemblage des capteurs.....	238
IV.2.2 Méthodes appliqués dans les mesures des caractéristiques potentiométriques.....	239
IV.2.2.1 Sensibilité et limite de détection.....	240
IV.2.2.2 Sélectivité en présence d'ions interférents dans les solutions standards	241
IV.2.2.3 Reproductibilité dans les solutions standards	242
IV.2.2.4 Stabilité à long terme dans les solutions standards	242
IV.3 Résultats et discussions	242
IV.3.1 Sensibilité et limite de détection.....	242
IV.3.2 Sélectivité en présence d'ions interférents.....	244

IV.3.3	Reproductibilité dans les solutions standards	249
IV.3.4	Stabilité à long terme dans les solutions standards.....	249
IV.4	Dosage de mercure dans des eaux naturelles de la région de Saint-Omer.....	250
IV.4.1	Calibration des capteurs dans les solutions 10^{-3} M, $\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ distillée (DW).....	250
IV.4.2	Utilisation d'eau de marais comme solvant.....	252
IV.4.3	Dosage de Hg dans les échantillons de la zone industrielle et du centre ville.....	253
IV.5	Mécanismes possibles de sensibilité ionique vis-à-vis des ions Hg^{2+}	254
IV.6	Conclusions	255
	<i>Références bibliographiques</i>	257
	Conclusion générale	259

Introduction générale

Introduction générale

L'eau joue un rôle crucial dans le développement économique et social. De plus, elle est un élément classée comme étant une source de vie et est depuis toujours une richesse irremplaçable. Ainsi, sa gestion de manière durable est devenue aujourd'hui indispensable. La qualité de l'eau est par ailleurs affectée par des applications industrielles, agricoles et domestiques qui ont une immense influence sur la détérioration de cette ressource. En effet, des substances d'origine chimique n'ont cessées d'être émises dans l'environnement et peuvent devenir une menace pour l'équilibre des écosystèmes aquatiques et pour la santé humaine. Par conséquent, pour limiter la pollution, les lois doivent être respectées en fixant des normes pour les substances nocives rejetées dans l'eau. C'est pourquoi, un travail considérable a déjà été effectué en vue de pouvoir mettre en application la directive cadre sur l'eau (DCE) en recommandant aux États membres d'atteindre, à l'horizon 2015, un bon état de l'eau.

A ce jour, la France a établi une politique basée sur la participation des représentants concernés pour suivre les émissions de micropolluants dans le milieu naturel et dans les stations d'épuration des eaux usées (STEP). C'est pour cela que la communauté d'agglomération de Saint-Omer (CASO) a décidé de s'engager à effectuer de nombreuses études pour avoir une idée sur la nature des micropolluants trouvés dans les eaux de surface ou rejetés par les stations d'épuration des eaux usées (STEP). Dans ce but, pour contrôler la qualité de l'eau, des instruments adéquats doivent être développés. De plus, les procédés de traitements doivent être améliorés pour traiter les micropolluants trouvés.

L'objectif principal de ce travail a été par conséquent d'analyser les micropolluants et les substances médicamenteuses dans les effluents de stations d'épuration des eaux usées (STEP) et dans le milieu naturel de la région audomaroise. Ensuite, nous nous sommes intéressés à développer des matériaux biodégradables à base de cyclodextrine pour dépolluer les échantillons prélevés, en utilisant l'adsorption comme procédé de traitement. Enfin, des membranes à base de verre de chalcogénure ont été synthétisées pour détecter les ions mercure dans les effluents prélevés. Le développement de ces nouveaux capteurs pour détecter l'élément trace métallique ciblé (Hg^{2+}) nécessite une étude systématique permettant de déterminer toutes les relations entre la composition, la structure et les propriétés de transport ionique.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire se compose de **deux parties**, qui s'organisent autour de **quatre chapitres** :

La partie I a été menée à l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) en collaboration avec le Centre Commun de Mesures (CCM) de l'ULCO et est consacrée à l'identification et au traitement des polluants rencontrés dans les rejets et dans le milieu naturel.

Le premier chapitre de la partie I constitue une étude bibliographique qui présente les différentes ressources en eau en Europe et en France. De plus, les différentes législations obligeant à surveiller la teneur de certaines substances dangereuses rejetées dans le milieu naturel sont présentées. Ensuite, la connaissance des sources de pollution et les types de polluants rencontrés dans la région audomaroise sont présentés.

Le chapitre 2 présente les périodes d'échantillonnages et les sites expérimentaux choisis. Puis, les différents micropolluants identifiés, ainsi que leurs sources sont décrits.

Le chapitre 3 s'intéresse aux généralités sur les cyclodextrines et présente également un état de l'art sur les différents types de polymères de cyclodextrine synthétisés et leurs applications. Ensuite, deux types de polymères de cyclodextrines (insoluble et soluble dans l'eau) ont été synthétisés, caractérisés par différentes techniques et utilisés pour traiter les matrices d'eaux polluées. Cette étude fera l'objet du **chapitre 4**.

La partie II traite des différentes étapes de synthèse des membranes ionosélectives. Ces travaux ont été réalisés au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA).

En ce qui concerne **le chapitre 1 de la Partie II**, nous avons présenté quelques généralités sur les verres et en particulier les verres de chalcogénures. Les différentes étapes de synthèse du système $\text{AgI-HgS-As}_2\text{S}_3$ ont été décrites. Les propriétés macroscopiques telles que les températures caractéristiques, la densité, ainsi que les volumes atomiques moyens seront également abordés.

Le chapitre 2 est consacré à la conductivité électronique des verres du système quasi binaire $\text{HgS-As}_2\text{S}_3$ et à la conductivité ionique des verres pseudo-ternaires $\text{AgI-HgS-As}_2\text{S}_3$. Ces études ont été menées soit par des mesures en courant continu ou par spectroscopie d'impédance complexe. Les données obtenues seront discutées afin de comprendre le mécanisme de transport au sein de ces matrices vitreux.

Le chapitre 3 concerne les analyses structurales des verres quasi-binaires et pseudo-ternaires synthétisés. Ces études ont été menées par différentes techniques. Dans un premier temps,

Introduction générale

nous avons utilisé la spectroscopie Raman et la modélisation DFT pour avoir une idée de la structure locale des verres. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la diffraction des rayons X à haute énergie (APS – Argonne – Etats-Unis et SPring-8 - Japon) et la diffusion de neutrons pulsés (ISIS –Oxford – UK et SNS – Oak-Ridge – Etats-Unis) pour mieux caractériser la structure des verres et également pour émettre des hypothèses sur les mécanismes de conductivité dans ces matériaux.

Enfin, le dernier chapitre de cette partie, présente l'étude des membranes ionosélectives pour la détection des ions Hg^{2+} (**chapitre 4**). Ensuite, nous étudierons les caractéristiques principales des capteurs développés : la limite de détection, la sensibilité et la sélectivité en présence d'ions interférents. La sensibilité et la limite de détection sont déduites de calibrations effectuées dans une solution standard, et nous avons utilisé ces capteurs pour détecter les ions Hg^{2+} dans des échantillons réels provenant des rejets industriels dans les cours d'eau.

Partie I

CHAPITRE 1 : **Généralité sur la** **pollution des eaux**

I.1 Introduction

Le monde entier fait face à une menace dangereuse qui apparaît et qui est liée à une crise imminente de l'eau surtout sur ses réserves naturelles. Comme les besoins en eau sont amenés à croître entre 25 et 57% [1], les études récentes indiquent que le nombre de pays qui seront confrontés à la pénurie d'eau en 2025 va augmenter de façon exponentielle. Ce récit global de pénurie d'eau est combiné avec un discours récurrent par les institutions internationales mettant l'accent sur le rôle de l'eau dans la lutte contre la pauvreté. En raison du rôle vital de l'eau dans la vie humaine, la privation d'eau est sans aucun doute considérée comme une infraction aux droits de l'homme et à sa dignité [2]. Le manque d'accès à l'eau potable, provoque des impacts massifs sur la santé, particulièrement par des maladies diarrhéiques, et un retard de développement [3]. Les responsables doivent faire face à plusieurs dimensions des besoins en eau et son utilisation, en particulier avec leurs manifestations pour développer des outils qui peuvent aider à la protéger. Plusieurs chercheurs ont tenté d'élaborer des méthodes comme un moyen de vérifier « l'état de l'eau » dans une discipline spécifique ou d'une manière holistique. On pense que cette façon de planification, et même la gestion des ressources en eau peuvent mieux orienter sa protection [4].

Le prélèvement et en même temps l'utilisation des ressources en eau peuvent être considérés persistant à long terme dans la majeure partie de l'Europe. Par exemple, certains pays du sud de l'Europe sont déjà confrontés à des problèmes liés à la rareté de l'eau. En particulier, certaines régions utilisent des eaux agricoles provoquant des pénuries d'eau saisonnières. Les régions qui sont connues pour avoir de faibles précipitations, une activité industrielle intense et une forte de population engendrent également des problèmes de rareté. Ces problèmes peuvent notamment être aggravés par la répartition des ressources naturelles, les caractéristiques géographiques et les systèmes de gestion de l'eau douce [5]. D'après le séminaire ministériel sur la politique communautaire de l'eau, qui s'est tenu en 1988 à Francfort, les responsables recommandaient l'obligation d'une législation communautaire en faveur de l'environnement, et, en même temps, demandaient de faire des propositions visant à améliorer la qualité écologique des eaux de surface dans la communauté tout en visant une approche sur la protection des eaux utilisées. En outre, la communauté européenne a recommandé le 17 décembre 1979 une révision de la directive 80/68/CEE concernant la protection des eaux souterraines contre la pollution causée par certaines substances dangereuses [6], ensuite la déclaration du séminaire ministériel sur les eaux souterraines qui a eu lieu à la Haye en 1991 a reconnu la nécessité d'agir pour éviter la détérioration à long

terme de la quantité et de la qualité de l'eau douce et appelait à lancer un programme d'actions à mettre en œuvre d'ici l'an 2000 visant la gestion et la protection des ressources en eau douce [7]. De ce fait, dans le cadre d'une politique globale de protection de l'eau douce, le conseil a demandé le 25 février 1992 [8] et le 20 février 1995 [9] un programme d'action pour les eaux souterraines, et le 10 novembre 1995, l'Agence européenne pour l'environnement dans son rapport "L'environnement dans l'Union européenne - 1995" a présenté un compte rendu sur l'état de l'environnement qui confirme la nécessité d'agir pour protéger les eaux communautaires, tant au point de vue qualitatif que quantitatif. La politique communautaire de l'environnement est de contribuer à la poursuite des objectifs de préservation, la protection et l'amélioration de la qualité de l'environnement, ainsi l'utilisation prudente et rationnelle des ressources naturelles [10]. Cette gouvernance nécessite un effort à combattre la pollution de toutes sortes.

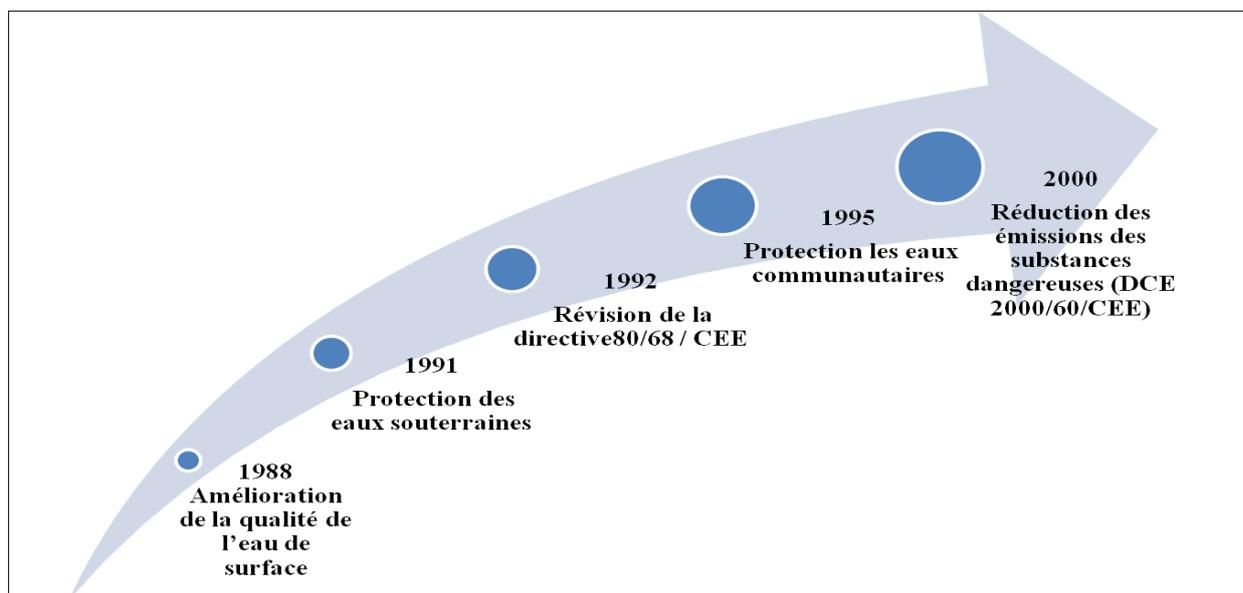


Figure I.1. Dates pour la réglementation de l'eau

I.2 Les ressources en eau douce en Europe

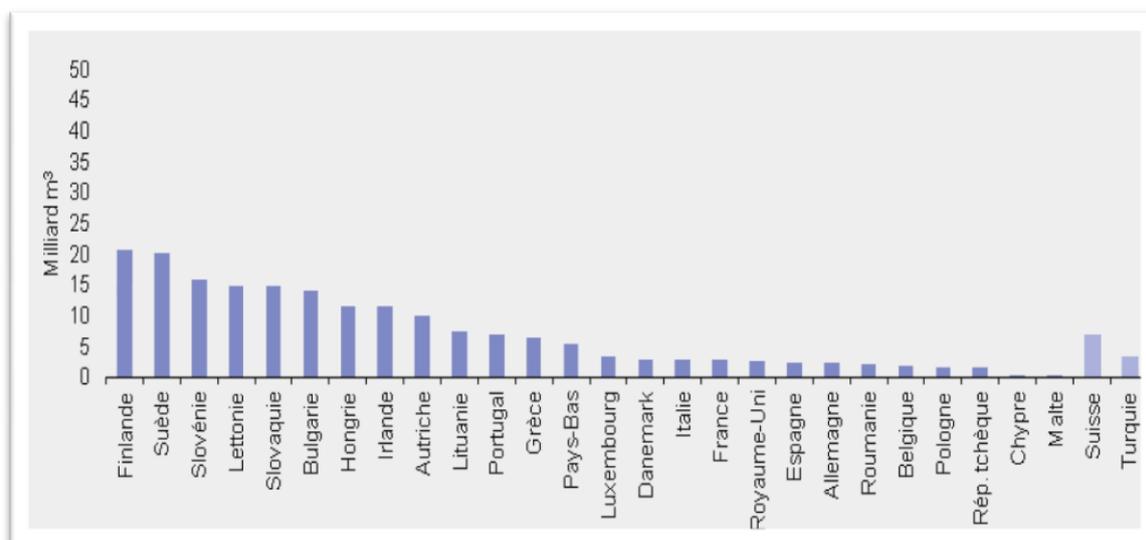
La disponibilité d'eau douce dans un certain nombre de pays de l'Union Européenne (UE) varie en fonction des conditions climatiques, des caractéristiques géographiques, et de la gestion des flux d'eau transfrontières. Par conséquent, il existe des ressources totales en eau douce globalement identiques en Allemagne, France, Suède, Italie et au Royaume-Uni, avec une moyenne annuelle à long terme comprise entre 164 300 et 188 000 millions m³ (Tableau - I.1).

Tableau I.1 : Ressources en eau, moyenne annuelle à long terme en milliards de m³ (Source : Eurostat)

	Précipitations	Évapo-transpiration	Flux interne	Apport externe	Flux sortant	Ressources en eau douce
Belgique	28.9	16.6	12.3	7.6	15.6	19.9
Bulgarie	68.6	50.5	18.1	89.1	108.5	107.2
Rép. Tchèque	54.7	39.4	15.2	0.7	16.0	16.0
Danemark	38.5	22.1	16.3	0.0	1.9	16.3
Allemagne	307.0	190.0	117.0	75.0	182.0	188.0
Estonie	29.0	:	:	:	:	:
Irlande	80.0	32.5	47.5	3.5	:	51.0
Grèce	115.0	55.0	60.0	12.0	:	72.0
Espagne	346.5	235.4	111.1	0.0	111.1	111.1
France	485.7	310.4	175.3	11.0	168.0	186.3
Italie	296.0	129.0	167.0	8.0	155.0	175.0
Chypre	3.0	2.7	0.3	-	0.1	0.3
Lettonie	42.7	25.8	16.9	16.8	32.9	33.7
Lituanie	44.0	28.5	15.5	9.0	25.9	24.5
Luxembourg	2.0	1.1	0.9	0.7	1.6	1.6
Hongrie	55.7	48.2	7.5	108.9	115.7	116.4
Malte	0.2	0.1	0.1	-	:	0.1
PaysBas	29.8	21.3	8.5	81.2	86.3	89.7
Autriche	98.0	43.0	55.0	29.0	84.0	84.0
Pologne	193.1	138.3	54.8	8.3	63.1	63.1
Portugal	82.2	43.6	38.6	35.0	34.0	73.6
Roumanie	154.0	114.6	39.4	2.9	17.9	42.3
Slovénie	31.7	13.2	18.6	13.5	32.3	32.1
Slovaquie	37.4	24.3	13.1	67.3	81.7	80.3
Finlande	222.0	115.0	107.0	3.2	110.0	110.0
Suède	337.5	169.4	172.5	13.7	186.2	186.2
RoyaumeUni	275.0	117.2	157.9	6.4	164.3	164.3
Islande	200.0	30.0	170.0	-	170.0	170.0

Norvège	470.7	112.0	371.8	12.2	384.0	384.0
Suisse	61.6	21.6	40.7	12.8	53.5	53.5
Croatie	63.1	40.1	23.0	:	:	:
ARY de Macédoine	19.5	:	:	1.0	6.3	:
Serbie	56.1	43.3	12.8	162.6	175.4	175.4
Turquie	501.0	273.6	227.4	6.9	178.0	234.3

Par ailleurs, les ressources annuelles en eau douce par habitant dans les six plus grands États membres (France, Italie, Royaume-Uni, Espagne, Allemagne et Pologne) ont été trouvées de moins de 3 000 m³ ce qui est relativement bas, de même qu'en Roumanie, en Belgique et en République tchèque. De plus, les niveaux les plus bas ayant été enregistrés à Chypre (410 m³ par habitant) et à Malte (190 m³ par habitant). Par contre, la Finlande et la Suède présentaient les ressources en eau douce par habitant les plus élevées dans l'Europe (environ 20 000 m³ par habitant ou plus) [10] (Figure I.2).



La période minimale prise en considération pour le calcul des moyennes annuelles à long terme est de 20 ans

Figure I.2. Ressources en eau douce par habitant, moyenne à long terme (Source : Eurostat)

I.3 Le prélèvement d'eau

Il existe une grande différence au niveau des prélèvements de volume d'eau douce par habitant des États membres de l'UE. Cette différence se base sur une partie des ressources disponibles, mais aussi sur la manière de prélèvement d'eau qui dépend du climat ainsi que le développement de l'industrialisation et l'agriculture du pays. Une analyse a été faite pour montrer comment le prélèvement d'eau est réparti entre les ressources en eaux souterraines et en eaux de surfaces (voir tableau I.2). Selon les données de 2009, le volume prélevé sur les eaux de surface de quelques pays est environ dix fois supérieur au volume d'eau prélevée sur les ressources en eaux souterraines, en France il y est de 5 fois. Ce rapport dépasse 13 pour 1 en Hongrie et en Lituanie.

En 2007, les chiffres ont montré des prélèvements d'eau les plus élevés sur les ressources en eaux souterraines pour quelques pays membres de l'union européenne comme l'Allemagne, la France et l'Espagne (2008), avec 5 700 millions de m³ ou plus prélevés dans chacun de ces pays. Si l'on considère l'évolution du prélèvement d'eaux souterraines sur dix ans entre 1999 et 2009 (voir tableau I.2 pour les notes concernant la disponibilité des données pour chaque pays) nous pouvons constater une baisse du volume prélevé. Comme pour le prélèvement d'eaux souterraines, l'Espagne, l'Allemagne et la France étaient en tête du classement des États membres pour le prélèvement d'eaux de surface, avec plus de 25 000 millions de m³ en 2007 ou 2008. Le nombre d'États membres qui enregistraient une augmentation de prélèvement d'eaux de surface était supérieur que celui pour le prélèvement d'eaux souterraines. C'est pour cela que les prélèvements des eaux nécessitent une gouvernance pour les protéger.

Tableau I.2. Prélèvement d'eau souterraine et d'eau de surface, 1999-2009 (Source : Eurostat)

	Prélèvement d'eau souterraine			Prélèvement d'eau de surface		
	1999	2004	2009	1999	2004	2009
Belgique ⁽¹⁾	641	658	648	6 506	5 789	5 570
Bulgarie	585	601	584	6 233	5 680	5 536
Rép. Tchèque	557	402	376	1 419	1 626	1 572
Danemark	683	660	650	18	17	10
Allemagne ⁽²⁾	6 710	6 033	5 825	33 880	29 524	26 476
Estonie	299	310	332	1 228	1 439	1 056
Irlande ⁽¹⁾	:	:	213	:	:	517
Grèce ⁽³⁾	3 453	3 734	3 651	6 471	5 843	5 820
Espagne ⁽⁴⁾	4 751	6 038	5 700	33 530	30 256	26 766
France ⁽³⁾	6 259	6 425	5 710	26 456	27 289	25 905
Italie	:	:	:	:	:	:
Chypre	155	172	145	45	95	39
Lettonie ⁽¹⁾	133	104	108	174	126	104
Lituanie	183	157	161	4 461	3 121	2 241

Luxembourg	32	:	27	29	:	20
Hongrie ⁽⁵⁾	938	708	369	:	:	4 926
Malte	19	34	31	0	0	0
PaysBas ⁽⁶⁾	977	1 023	967	7 938	10 577	9 640
Autriche	1 115	:	:	2 553	:	:
Pologne	2 906	2 504	2 586	9 339	8 973	8 931
Portugal ⁽⁷⁾	6 290	:	:	4 800	:	:
Roumanie	1 134	760	628	7 436	5 090	6 248
Slovénie ⁽⁸⁾	148	184	190	:	802	753
Slovaquie ⁽⁹⁾	465	386	348	697	533	280
Finlande	285	285	:	2 043	:	:
Suède ⁽¹⁾	654	628	346	2 057	2 048	2 285
RoyaumeUni ⁽¹⁰⁾	2 495	2 296	2 139	8 353	8 504	6 208
Islande	157	160	:	5	5	:
Suisse	875	853	:	1 685	1 679	:
Croatie ⁽¹⁾	:	:	1 162	:	:	:
ARY de Macédoine ⁽¹¹⁾	54	247	162	638	1 428	885
Serbie ⁽¹¹⁾	134	563	528	2 826	2 065	3 593
Turquie ⁽¹²⁾	10 050	11 443	12 811	27 840	:	:

(1) Données pour 2007 au lieu de 2009.

(2) Données pour 1998 au lieu de 1999 ; données pour 2007 au lieu de 2009.

(3) Données pour 2000 au lieu de 1999 ; données pour 2007 au lieu de 2009.

(4) Données pour 2008 au lieu de 2009.

(5) Données pour 2008 au lieu de 2009 pour le prélèvement d'eau de surface.

(6) Données pour 2001 au lieu de 1999 ; données pour 2008 au lieu de 2009.

(7) Données pour 1998 au lieu de 1999.

(8) Rupture de série, 2004.

(9) Données pour 2005 au lieu de 2004 pour le prélèvement d'eau de surface.

(10) Angleterre et pays de Galles uniquement ; données pour 2008 au lieu de 2009.

(11) Données pour 2000 au lieu de 1999.

(12) Données pour 1998 au lieu de 1999 pour le prélèvement d'eau de surface.

I.4 Gouvernance de l'eau

De nos jours les problèmes liés à l'environnement, en particulier ceux qui concernent la pollution chimique et biologique deviennent un problème majeur pour l'ensemble de la population et une priorité par l'état [11]. En effet, utiliser l'eau c'est accepter de la polluer, donc toutes les activités concernées, qu'elles que soient domestiques, industrielles, et agricoles, engendrent des rejets polluants indésirables plus ou moins toxiques (schéma I.1). En ce qui concerne les rejets d'eau usée (nature, normes,.....) les règles sont sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents [12-18]. Dans les sciences de l'environnement, la pollution semble emprisonnée dans une tautologie définie par l'introduction de «polluants» dans l'environnement. Les manuels classiques auront de longues listes de produits chimiques et des informations précises sur d'où ils viennent et comment ils interagissent avec l'environnement [19-20]. La nature chimique de la matière ou de son origine (naturelle ou artificielle) n'est pas suffisante pour le qualifier comme un polluant, de nombreux polluants se

forment naturellement, mais peuvent également être synthétisés. De même, les concentrations ou les quantités seules ne peuvent pas définir la pollution. Les eaux minérales ont une telle teneur en minéraux qu'ils seraient impropres à la distribution publique dans les réseaux d'eau, mais elles sont loin d'être considérées comme «polluées» [21].

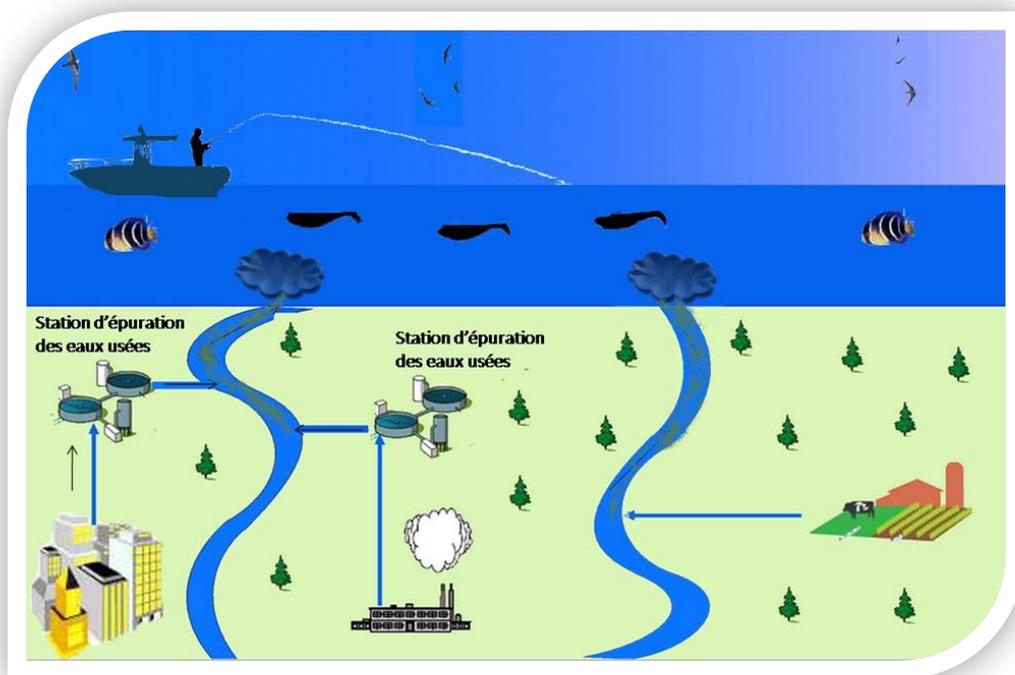


Schéma I.1. Sources d'émission des polluants dans le milieu urbain

1.4.1 Directive cadre sur l'eau

Les composés organiques déversés dans le milieu aquatique peuvent apporter les impacts négatifs sur l'écosystème aquatique par des effets toxiques directs et indirects sur les organismes [22]. Les contaminants organiques sont une cause majeure de préoccupation de l'environnement en raison de leur persistance, longue portée transportabilité et leurs effets potentiellement néfastes sur les organismes vivants. En outre, la plupart des contaminants organiques sont liposolubles et peuvent conduire à une bioaccumulation, affectant ainsi non seulement les écosystèmes aquatiques, mais aussi la santé humaine via les ressources en eau potable et la chaîne alimentaire [23-25]. Pour la protection de l'écosystème et pour maintenir les ressources en eau propre, il est important d'identifier la nature des substances, leurs niveaux de contamination ainsi que leurs sources.

Le conseil du parlement européen adoptait des mesures particulières contre la pollution de l'eau par certains polluants présentant un risque majeur pour l'environnement

aquatique, notamment des risques qui peuvent polluer l'eau potable. Les États membres mettent en œuvre une politique sur les mesures nécessaires depuis les années 1970, afin de réduire progressivement la pollution due aux substances prioritaires et d'arrêter ou de supprimer progressivement les émissions, et les rejets de substances dangereuses prioritaires [26]. Ainsi, toute une diversité réglementaire a été élaborée. En effet, dans les années 1990 plusieurs directives ont fait en sorte de contrôler les sources de pollution, elles ont été développées pour protéger les ressources en eaux et pour produire une eau potable (directive 98/83/CE), des eaux de baignade (directive 2006/7/CE remplace la directive 76/160/CEE) et des eaux piscicoles (directive 78/659/CEE est remplacé par 2006/44/CE). Par ailleurs, il y a d'autres directives qui obligent à protéger l'eau contre la pollution, par exemple :

- la directive 91/271/CEE liée à la directive eaux résiduaires urbaines recommandant aux États-membres la collecte et le traitement des eaux usées des agglomérations.
- la directive 91/676/CEE qui oblige à réduire la pollution de l'eau par les nitrates, due aux rejets agricoles.
- la directive 96/61/CE qui vise à la prévention et à la réduction de la pollution, en intervenant en priorité à la source, ainsi qu'à assurer une gestion prudente des ressources naturelles.

1.4.2 Directive 76/464/CEE

En ce qui concerne les rejets de certaines substances dangereuses dans le milieu aquatique, la directive 76/464/CEE apparaît pour adopter et régler le problème des émissions et des rejets des substances chimiques dans les eaux de surface, l'eau de mer, et les littoraux. Cependant, la directive 76/464/CEE introduit une liste qui contient au total 132 substances répartie en 2 listes, la liste I comprend 18 substances de groupe chimique basée sur leur toxicité qui doit être éliminé (Figure I.2), ainsi d'essayer de réduire celle de la liste II qui contient 114 substances. D'une part, la Commission Européenne a condamné quelques États membres qui n'ont pas respecté le programme de réduction de la pollution et le rejet des substances dangereuses. La directive 76/464/CEE a subi plusieurs changements, parmi les changements, la directive 2006/11/CE du 15 février 2006 (EC 2006) a remplacé la directive 76/464/CEE. Cette nouvelle version prévoit une obligation d'obtenir une autorisation pour le rejet de ces substances.

1,2-Dichloroéthane	Trichlorométhane
Mercure	Hexachlorobenzène
Total DDT, para-para DDT	Hexachlorobutadiène
Aldrine	Pentachlorophénol
Dieldrine	Tétrachloroéthylène
Endrine	Trichloréthylène
Isodrine	Tétrachlorure de carbone
Trichlorobenzènes (1,2,4Trichlorobenzène)	Hexachlorocyclohexane(gamma -isomère Lindane)

Figure I.2. Liste I directive 76/464/CEE

1.4.3 Directive cadre sur l'eau (DCE) 2000/60/CEE

La directive cadre européenne sur l'eau (DCE) fixe comme objectif à tous les États membres d'atteindre à l'horizon 2015, pour tous les milieux aquatiques naturels, le « bon état ». Ce bon état est défini comme un écart « léger » à une situation de référence, correspondant à des milieux non ou très faiblement impactés par l'homme [27]. Le 20 octobre 2000 la DCE 2000/60/CE est entrée en vigueur, elle est devenue une base pour de nouveaux modes de gouvernance de l'environnement [28-31], et une stratégie pour faire face à la pollution de l'eau par des produits chimiques comme elle est définie à l'article 16 de la DCE 2000/60/CE [32-35]. Comme première étape de cette stratégie, une liste de substances prioritaires a été adoptée (décision 2455/2001/CE) comprenant 33 substances d'intérêt prioritaire au niveau communautaire relative aux normes de qualité environnementale dans le domaine de la politique de l'eau (développé vertu de l'article 16 de la directive 2000/60/CE). A ce sujet, la DCE a l'objectif d'assurer un niveau élevé de protection contre les risques ou via l'environnement aquatique découlant de ces 33 substances prioritaires en établissant des normes européennes de qualité de l'environnement (NQE). D'une part, la DCE impose aux États membres d'identifier les polluants spécifiques dans les milieux aquatiques et de les inclure dans les programmes de surveillance, d'autre part les États membres ont exprimé le besoin de plus de conseils sur les détails de la surveillance des substances chimiques.

La liste des 33 substances prioritaires comprend 10 pesticides, 4 métaux et 19 substances organiques diverses. Elle inclut, également, les substances dangereuses prioritaires en se basant sur des critères de persistance, de bioaccumulation et de toxicité. Ces substances étaient déjà inscrites dans la liste I de la Directive 76/464/CEE. On distingue ainsi deux groupes (Figure I.3) :

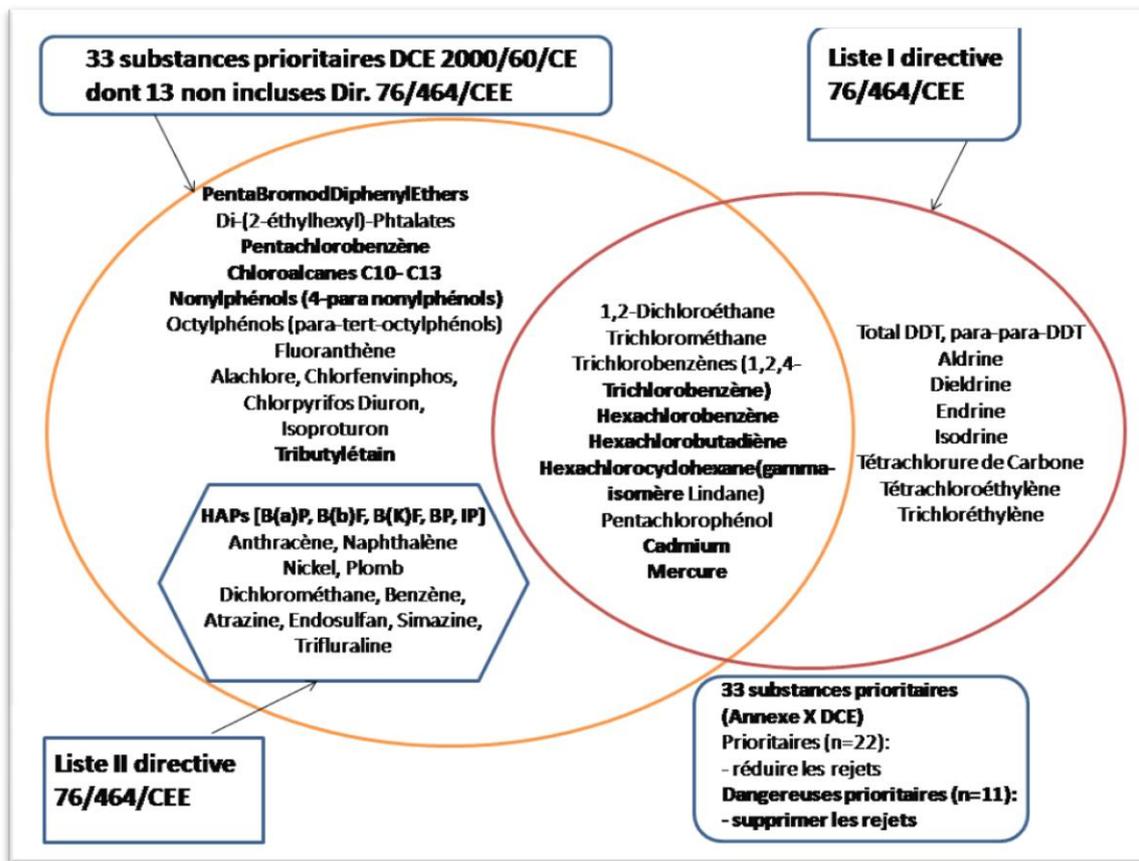


Figure I.3. Polluants prioritaires de la DCE 2000/60/CE

Les 22 substances prioritaires sont des polluants pour lesquels il est recommandé de réduire les rejets dans les milieux aquatiques. Il s'agit de pesticides (alachlore, chlorfenvinphos), composés organiques volatils (COV) (benzène, 1,2-dichloroethane, dichloromethane, trichloromethane), fluoranthène, nickel et ses composés. Il y a 14 substances prioritaires en cours d'examen pour leur classement en substances dangereuses prioritaires. Ces substances sont les suivantes: des pesticides (atrazine, chlorpyrifos, diuron, endosulfan, isoproturon, simazine, trifluraline), des HAP (anthracène, naphthalène), le plomb et ses composés, les octylphénols, le pentachlorophénol, les trichlorobenzènes et le DiEthylHexyl Phthalate (DEHP). Il existe aussi 11 substances dangereuses prioritaires : des substances ou groupe de substances qui sont caractérisées par leur toxicité, leur persistance et leur bioaccumulation. Il s'agit du pentabromodiphényléther, cadmium et ses composés, chloroalcanes, hexachlorobenzène, hexachlorobutadiène, hexachlorocyclohexane, mercure et ses composés, nonylphénols, pentachlorobenzène, HAP (B[a]P, B[b]F, BP, IP), composés du tributylétain (TBT).

1.4.4 Directive 2008/105/CE

La directive cadre sur l'eau déclarait que des mesures auxiliaires allaient être adoptées. Cette directive 2008/105/CE combine une approche générale de lutte contre le déversement de substances dangereuses ou polluantes dans l'environnement aquatique, et une approche plus spécifique définissant des normes de qualité environnementale (NQE) pour les polluants prioritaires et certains autres polluants [36]. Ces normes de qualité se retrouvent sous la forme de concentrations maximales autorisées et de valeurs annuelles moyennes. Pour ces substances, la DCE 2008/105/CE exige une réduction progressive des émissions, pertes et rejets ou la cessation de leurs émissions d'ici à 2015.

1.5 La pollution

1.5.1 France

En France, un travail considérable a déjà été effectué en vue de pouvoir mettre en application la première phase de la DCE, les efforts se focalisent aujourd'hui sur la nature de l'industrialisation, le développement urbain, et la mise en place des institutions de la responsabilité spéciale pour le contrôle de la pollution et la gestion des ressources naturelles. Alors, la politique environnementale au sein d'un cadre législatif complet, est mise en œuvre à différents niveaux du gouvernement, car elle s'appuie sur la coopération entre les autorités compétentes et les acteurs privés [37]. La politique française de l'eau est basée sur la participation des représentants concernés qui sont les élus des communes et leurs groupements, les usagers de l'eau, les industriels, les agriculteurs et les associations de protection de l'environnement et de défense des consommateurs. Le comité national de l'eau rassemble élus, usagers, associations, présidents des comités de bassin et État (82 membres), Il constitue l'instance des débats d'orientation préalables à la définition de la politique publique de l'eau au plan national.

La France se compose de 8 districts hydrographiques en métropole (Schéma I.2). Dans ces districts, chaque bassin est adopté par un schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE) qui fixe les orientations générales, les objectifs et les dispositions à mettre en œuvre. Le SDAGE, institué par la loi sur l'eau de 1992 et complété en 2004 pour devenir le plan de gestion de la DCE, et qui définit les grandes orientations pour une gestion équilibrée de la ressource en eau, ainsi que les objectifs de qualité et de quantité à atteindre dans chacun des bassins.

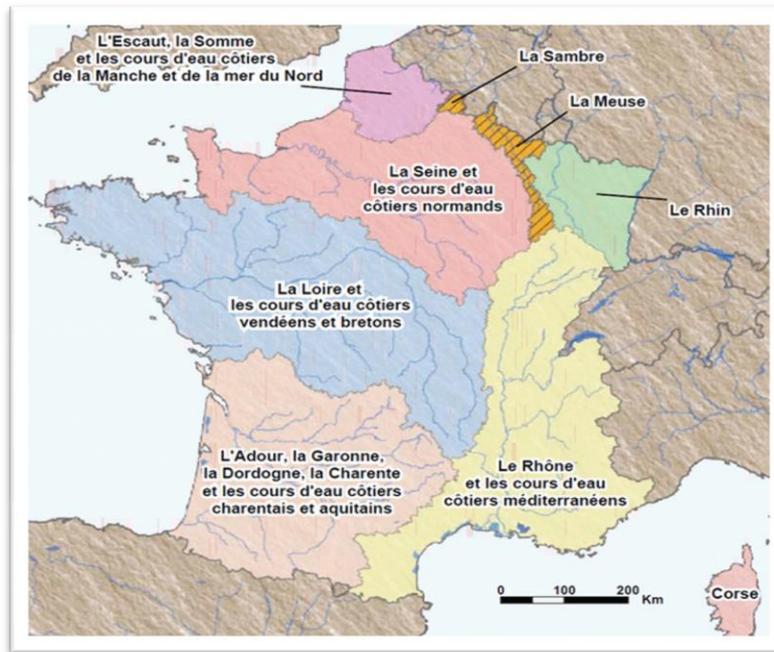


Schéma I.2. Carte des districts hydrographiques (source Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du développement durable et de l'Aménagement du territoire)

Malgré les efforts consentis, la France a été condamnée par la Cour de justice européenne pour des problèmes liés à la qualité des eaux :

- le 8 mars 2001 à cause de la mauvaise qualité de l'eau destinées à la production alimentaire qui est issue des eaux superficielle (affaire 1999/266), une qualité en contradiction avec la directive européenne 75/440/CEE (Recueil de jurisprudence 2001 page I-01981);
- le 27 juin 2002, la pollution de l'eau par les nitrates à partir de sources agricoles, en dépassant la concentration limitée 50 mg/l de nitrates, une contradiction aux exigences de la directive 91/676/CEE (affaire 258/00) (Recueil de jurisprudence 2002 I-05959) ;
- le 12 juin 2003, la France n'a pas adopté des programmes de réduction de la pollution comprenant des objectifs de qualité pour les 99 substances dangereuses conformément aux prescriptions de l'article 7 de la directive 76/464/CEE du conseil (affaire 130/01)(Recueil de jurisprudence 2003 I-05829) ;
- le 8 juillet 2004 un premier rappel à l'ordre, pour le manque de respect contre la pollution de l'eau fixée par la directive de 1991 sur les eaux résiduaires urbaines.

La France a décidé de lancer une action nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau (3RSDE) pour les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) (circulaire du 4 février 2002), et en 2009, le SDAGE et des programmes de mesures étaient approuvés par les préfets coordonnateurs de bassin

(Office national de l'eau et des milieux aquatiques (ONEMA)). Les résultats de ces actions doivent aider les responsables à fixer des concentrations limites d'émissions de certains rejets par des organismes.

L'atteinte de bon état des eaux d'ici 2015, pousse la France à respecter la DCE 2000. Il y a presque plus de 100 000 de substances chimiques mises sur le marché communautaire, et qui sont produites à plus d'une tonne par an. Ces substances seront mieux connues dans les prochaines années grâce au règlement REACH (Règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques entré en vigueur le 1^{er} juin 2007). Les sources de ces substances sont souvent différentes, et leurs émissions se divisent entre directe et indirecte (ruissellement, drainage, retombées atmosphériques...). C'est pour cela que le ministère en charge de l'écologie s'engage sur plusieurs programmes nationaux pour protéger les milieux aquatiques et respecter la directive 2008/105/CE, qui fixe des normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p), car ces normes sont établies pour la concentration totale des substances chimiques dangereuses dans les eaux de surfaces (Tableau I.3).

Tableau I.3. Normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p) fixées par la directive 2008/105/CE et la circulaire du 7 mai 2007 pour les eaux de surfaces intérieures (en µg.L⁻¹)

Substances prioritaires	Sdp	NQE-MA	NQE _p
Alachlore	×	0.3	0.3
Anthracène		0.1	0.1
Atrazine		0.6	0.6
Benzène		10	10
PBDE	×	0.0005	0.0005
Cadmium et ses composés	×	0.15	5
C₁₀₋₁₃-Chloroalcanes	×	0.4	0.4
Chlorfenvinphos		0.1	0.1
Chlorpyrifos		0.03	0.03
1,2-dichloroéthane		10	10
Dichlorométhane		20	20
Di(2-éthylhexyl)phtalate		1.3	1.3
Diuron		0.2	0.2
Endosulfan	×	0.005	0.005
Fluoranthène		0.1	0.1
Hexachlorobenzène	×	0.01	0.01
Hexachlorobutadiène	×	0.1	0.1
Hexachlorocyclohexane	×	0.02	0.1
Isoproturon		0.3	0.3
Plomb et ses composés		7.2	7.2
Mercure et ses	×	0.05	1

composés			
Naphtalène		2.4	2.4
Nickel		20	20
Nonylphénols	×		0.3
4-(para)-nonylphénol	×	0.3	
Octylphénols			0.1
(para-tert-octylphénol)		0.1	
Pentachlorobenzène		0.007	0.007
Pentachlorophénol		0.4	2
Hydrocarbures aromatiques			
(Benzo[<i>a</i>]pyrène)	×	0.05	0.05
(Benzo[<i>b</i>]fluoranthène)	×	0.03	0.03
(Benzo[<i>k</i>]fluoranthène)	×		
(Benzo[<i>g,h,i</i>]pérylène)	×	0.002	0.002
(Indéno[1,2,3-<i>cd</i>]pyrène)	×		
Simazine		1	1
Composés dutributylétain	×	0.0002	0.0002
(Tributylétain-cation)	×		
Trichlorobenzènes		0.4	0.4
(1,2,4-Trichlorobenzène)			
Trichlorométhane		2.5	12
(Chloroforme)			
Trifluraline		0.03	0.03
Tétrachlorure		12	12
Pesticides Cyclodiènes		0.01	
Aldrine			0.01
Dieldrine			0.01
Endrine			0.005
Isodrine			0.005
DDT total		0.025	0.025
Para-para-DDT		0.01	0.01
Tétrachloroéthylène		10	10
Trichloroéthylène		10	10

MA : moyenne annuelle, *Sdp* : substances dangereuses prioritaires

D'après le dernier bilan des micropolluants publiés en France en 2011 qui concerne les milieux aquatique notamment les eaux superficielles, de nombreux points de mesures sont pris en considération pour surveiller la présence des substances dangereuses, et les comparer avec la liste de la DCE 2000/60/CE. L'analyse des pesticides est répartie sur différents points de mesures pour bien surveiller les cours d'eaux (Schéma I.3). Sur une échelle continentale en

Europe, la France reste le premier consommateur de pesticides avec 30% de la consommation [38].



Schéma I.3. Points de mesures utilisés pour l'étude des pesticides dans les cours d'eau (Source : Agences de l'Eau, 2010)

Tableau I.4. Pesticides les plus quantifiés dans les différents bassins entre 2007 et 2009 (Source : Agences de l'Eau, 2010. Traitements : SOeS, 2011).

Artois Picardie	Rhin Meuse	Seine Normandie	Loire Bretagne	Adour Garonne	Rhône Med Corse
Aminotriazole (H)	*Atrazine (H)	Aminotriazole (H)	Aminotriazole (H)	*Atrazine (H)	Aminotriazole (H)
*Atrazine (H)	*Atrazine déséthyl (H)	*Atrazine (H)	*Atrazine (H)	*Atrazine déséthyl (H)	*Atrazine (H)
*Atrazine déséthyl (H)	Carbendazime (F)	*Atrazine déséthyl (H)	*Atrazine déséthyl (H)	Bentazone (H)	*Atrazine déséthyl (H)
Bentazone (H)	Chlortoluron (H)	Chlortoluron (H)	Bentazone (H)	Carbofuran (I)	Bentazone (H)
Chloridazone (H)	2,4-D (H)	Diuron (H)	Carbendazime (F)	2,4-D (H)	2,4-D (H)
Chlortoluron (H)	Diuron (H)	Isoproturon (H)	Chlortoluron (H)	Diuron (H)	Diuron (H)
2,4-D (H)	Diuron (H)	Oxydéméton-méthyl (I)	Diuron (H)	Mancozèbe (F)	2,4-MCPA (H)
*Dichlorprop (H)	Isoproturon (H)	Glyphosate (H)	Isoproturon (H)	2,4-MCPA (H)	Métolachlore (H)
Diuron (H)	*Parathion éthyl (I)	Naled (I)	2,4-MCPA (H)	Mécoprop (H)	Terbutylazine (H)
Isoproturon (H)	Glyphosate (H)	*Oxadixyl (F)	Mécoprop (H)	Métolachlore (H)	Glyphosate (H)
2,4-MCPA (H)	Aldéhyde formique (B)	Métazachlore (H)	Métolachlore (H)	Triclopyr (H)	Oxadiazon (H)
Mécoprop (H)	Métaldéhyde (M)	Métaldéhyde (M)	Triclopyr (H)	Glyphosate (H)	Diflufenicanil (H)
Triclopyr (H)	AMPA (H)	Difénoconazole (F)	Glyphosate (H)	Dimethenamide (H)	AMPA (H)

Propyzamide (H)		AMPA (H)	Diflufenicanil (H)	Tébuconazole (F)	1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthyl-urée (H)
Glyphosate (H)		Azoxystrobine (F)	*2-hydroxy atrazine (H)	Zirame (F)	Hydroxyterbutylazine (H)
Procymidone (F)		Didemethyldiuron (H)	AMPA (H)	Acétochlore (H)	2,6-dichlorobenzamide (H)
AMPA (H)				AMPA (H)	Terbutylazine déséthyl (H)
				Sulfosate (H)	

* : Pesticide, ou produit de dégradation de pesticide, interdit d'usage avant début 2007

H : herbicide ou produit de dégradation d'herbicide - I : Insecticide - B : Biocide - F : Fongicide - M : Molluscicide

Selon les données du tableau (Tableau I.4), on remarque la présence de quelques pesticides prioritaires et dangereux avec interdiction d'usage avant le début de l'année 2007 (exemple l'Atrazine), ces pesticides sont trouvés avec des concentrations très faibles.

D'après le bilan publié en 2011, de nombreux micropolluants (hors pesticides) ont été analysés dans les eaux de surfaces, le nombre de points de mesure est variable d'une année à l'autre sur la période (Tableau I.5), notamment en raison de la stratégie de surveillance liée à la DCE.

Tableau I.5. Nombre de points de mesure des micropolluants, hors pesticides, dans l'eau des cours d'eau, de 2007 à 2009 (source : Commissariat général au développement durable × Service de l'observation et des statistiques)

Bassin	Nombre de points de mesure		
	2007	2008	2009
Artois Picardie	89	71	78
Rhin Meuse	271	330	351
Seine Normandie	460	521	525
Loire Bretagne	452	234	510
Adour Garonne	415	166	461
Rhône Méditerranée et Corse	394	352	308
Métropole	2081	1674	2233

Entre 303 et 368 différents micropolluants sont recherchés en France, les micropolluants trouvés sont toujours comparés à la liste imposée par la DCE 2000/60/CE, au

total sur ces 3 années (2007, 2008 et 2009), 27 micropolluants différents sont présents au moins une année parmi les 10 les plus recherchés. Il s'agit essentiellement d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de composés organo-halogénés volatils (COHV) et des éléments traces métalliques. En 2009, la liste des 10 micropolluants les plus recherchés ne constitue que de substances prioritaires de la DCE (Tableau I.6).

Tableau I.6. Les 10 micropolluants, hors pesticides, les plus recherchés dans l'eau des cours d'eau de métropole, de 2007 à 2009 (source : Commissariat général au développement durable × Service de l'observation et des statistiques)

2007		2008		2009	
Substance	Taux de recherche (%)	Substance	Taux de recherche (%)	Substance	Taux de recherche (%)
Benzène	75.3	Hexachlorobenzène	63.8	Hexachlorobenzène	93.7
Chloroforme	75.3	Pentachlorophénol	60.9	Pentachlorobenzène	91.3
Dichloroéthane-1,2	75.3	Pentachlorobenzène	58.5	Pentachlorophénol	89.2
Dichlorométhane	75.3	Arsenic	52.2	Benzo(a)pyrène	82.2
Tétrachloroéthylène	75.3	Cuivre	50.6	Benzo(b)fluoranthène	82.3
Tétrachlorure de carbone	75.3	Chrysène	50.1	Benzo(k)fluoranthène	82.3
Trichloroéthane-1,1,1	75.3	Pyrène	50.1	Benzo(g,h,i)pérylène	82.3
Bromoforme	65.7	Dibenzo(a,h)anthracène	50.1	Fluoranthène	82.3
Dibromomonochlorométhane	64.9	Chloronaphtalène-2	48.2	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	82.3
Dichloromonobromométhane	64.9	4-ter-butylphénol	48.2	Anthracène	82.3

En gras : les substances classées comme prioritaires et dangereuses par la DCE

1.5.2 Substances médicamenteuses

La présence de substances médicamenteuses dans l'environnement, classées comme des contaminants émergents, inquiète la communauté scientifique ces dernières années [39]. Malheureusement, en raison de leur utilisation fréquente, ces composés sont rencontrés dans les systèmes aquatiques, en stations de traitement des eaux usées, les rejets des hôpitaux [40-41] ainsi que dans les eaux de surface [42], et même dans les eaux de boisson [43] (Schéma I.4). Malgré les faibles concentrations trouvées en ng.L^{-1} , le rejet en continu de médicaments dans le milieu aquatique et le caractère diffus de cette émission confèrent à ces molécules un caractère de pseudo-persistance. Les préoccupations majeures concernent donc actuellement les éventuels impacts sur les écosystèmes et sur la santé humaine [44]. Il existe

certaines preuves que ces substances ne sont pas traitées par les stations d'épurations des eaux usées et ne sont pas biodégradables dans l'environnement [45-48].

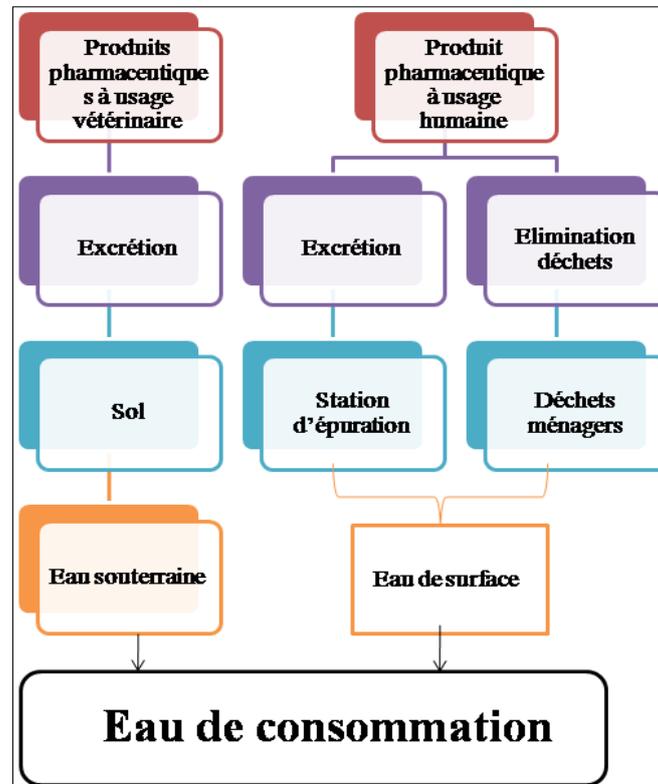


Schéma I.4. Les différentes sources de contamination par les médicaments [49].

D'après les derniers bilans publiés, avec 25 630 M \$ en 2006 la France est classée 4^{ème} mondialement comme consommateur de médicaments à usage humain après les États-Unis (197 802 M \$), le Japon (56 675 M \$) et l'Allemagne (27 668 M \$) (Académie nationale de Pharmacie, 2008). En 2002 la consommation représentait 502 \$ par habitant, alors qu'elle n'était que de 102.5 \$ en 1980, ce qui indique 200 % d'augmentation en 22 ans, presque 10% par an (Académie nationale de Pharmacie, 2008).

Les médicaments antalgiques à base de paracétamols et d'anti-inflammatoires sont les plus prescrits en France (2000 t/an principe actif). Ensuite, on retrouve :

- les psychotropes (antidépresseurs et anxiolytiques)
- les bêtabloquants (rythme cardiaque)
- les hypolipémiants (diminuent les lipides sanguins)

Aujourd'hui, il est très difficile d'avoir accès aux données concernant l'utilisation de substances médicamenteuses. L'AFSSAPS (Agence Française de Sécurité Sanitaire des

Produits de Santé) a publié en 2013 la liste des substances les plus vendues de prescription médicale obligatoire et facultative [50] (Tableau I.7 et I.8).

Tableau I.7. Médicaments les plus vendus en quantités soumises à prescription médicale facultative (PMF)

Rang	Spécialité	Classe	% Croissance moyen annuel 2013/2010	CA 2013 en million d'€	% Marché
1	Doliprane	Antalgique	11,8%	517	25,7%
2	Dafalgan	Antalgique	8,1%		
3	Efferalgan	Antalgique	-7,7%		
4	Kardegic	Anti-agrégant plaquettaire	4,1%		
5	Spasfon	Antispasmodique	2,4%		
6	Gaviscon	Traitement symptomatique du RGO	3,6%	581	28,9%
7	Dexeryl	Emollient et protecteur	1,4%		
8	Météospasmyl	Antispasmodique	1,1%		
9	Biseptine	Antiseptique	21,6%		
10	Eludril	Antibactérien à usage local	4,1%		
11	Piasclédine	Médicament de l'arthrose	-6,0%	630	31,3%
12	Bétadine	Antiseptique	2,9%		
13	Codoliprane	Antalgique	11,4%		
14	Hélicidine	Antitussif	1,7%		
15	Humex	Expectorant	3,4%		
16	Donormyl	Sédatif	0,5%	668	33,2%
17	Lysopaïne maux de gorge	Préparation pour la gorge	10,3%		
18	Smecta	Antidiarrhéique	1,7%		
19	Diffu k	Traitement des hypokalémies	1,9%		
20	Aspégic	Antalgique	-3,3%		

21	Nurofen	Antalgique- Antiinflammatoire	-5,1%	703	34,9%
22	Strepsil	Préparation pour la gorge	5,4%		
23	Maxilase	Préparation pour la gorge	6,0%		
24	Tardyferon	Traitement carences en fer	-1,2%		
25	Nurofenflash	Antalgique – Antiinflammatoire	81,0%		

Tableau I.8. Médicaments les plus vendus en quantités soumises à prescription médicale obligatoires (PMO)

Rang	Spécialité	Classe	% Croissance moyen annuel 2013/2010	CA 2013 en million d'€	% Marché
1	Levothyrox	Médicament de la thyroïde	8,8%	120	3,9%
2	Uvedose	VitamineD	36,5%		
3	Lamaline	Antalgique	13,8%		
4	Dafalgan	Antalgique	5,7%		
5	codeine Méthadone	Traitement substitutif des pharmacodépendance	-1,1%		
6	Crestor	Hypolipémiant	2,2%	179	5,8%
7	Pivalone	Traitement affections ORL	12,2%		
8	Seresta	Anxiolytique	11,0%		
9	Emla patch	Anesthésique local	4,4%		
10	Seroplex	Antidépresseur	6,0%		

11	Ventoline	Antiasthmatique	2,6%	221	7,2%
12	Previscan	Antithrombotique	-2,6%		
13	Ixprim	Antalgique	-30,7%		
14	Atarax	Anxiolytique	1,7%		
15	Zymad	Vitamine D	15,1%		
16	Subutex	Traitement substitutif des Pharmacodépendances	-1,0%	253	8,2%
17	Sérétide	Médic pour les syndromes obstructifs des voies aériennes	0,4%		
18	Voltaire	Anti-inflammatoire	0,5%		
19	Pyostacine	Antibiotique	-1,0%		
20	Noctamide	Hypnotique	10,2%		
21	Vogalène	Antinauséux	11,3%	282	9,1%
22	Klipal codéine	Vogalène	21,6%		
23	Tiorfan	Antidiarrhéique	1,5%		
24	Lovenox	Antithrombotique	1,3%		
25	Biocalyptol	Antitussif	-0,6%		

En ce qui concerne les médicaments à usage vétérinaire, les statistiques relatives à l'utilisation montrent que la France serait, dans l'Union Européenne, le premier pays consommateur d'antibiotiques et d'hormones et le second pour les antiparasitaires (le suivi post-AMM du médicament vétérinaire).

La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique est connue depuis les années 70. Cependant, la consommation de ces substances a vraiment grandi au cours des deux dernières décennies. Grâce aux nouvelles techniques d'analyses, la quantification est devenue plus facile, même à de très faibles concentrations. Ainsi de nombreuses publications s'intéressent à mesurer les concentrations des substances pharmaceutiques dans l'environnement. Ces substances ont été détectées à des concentrations variant entre le $ng.L^{-1}$ et le $\mu g.L^{-1}$ dans les eaux de surface de la France [51-53], dans les eaux

souterraines [54-59], ainsi que dans les eaux potable et eau de robinet [60-64]. La figure ci-dessous montre les substances médicamenteuses trouvées dans l'environnement.

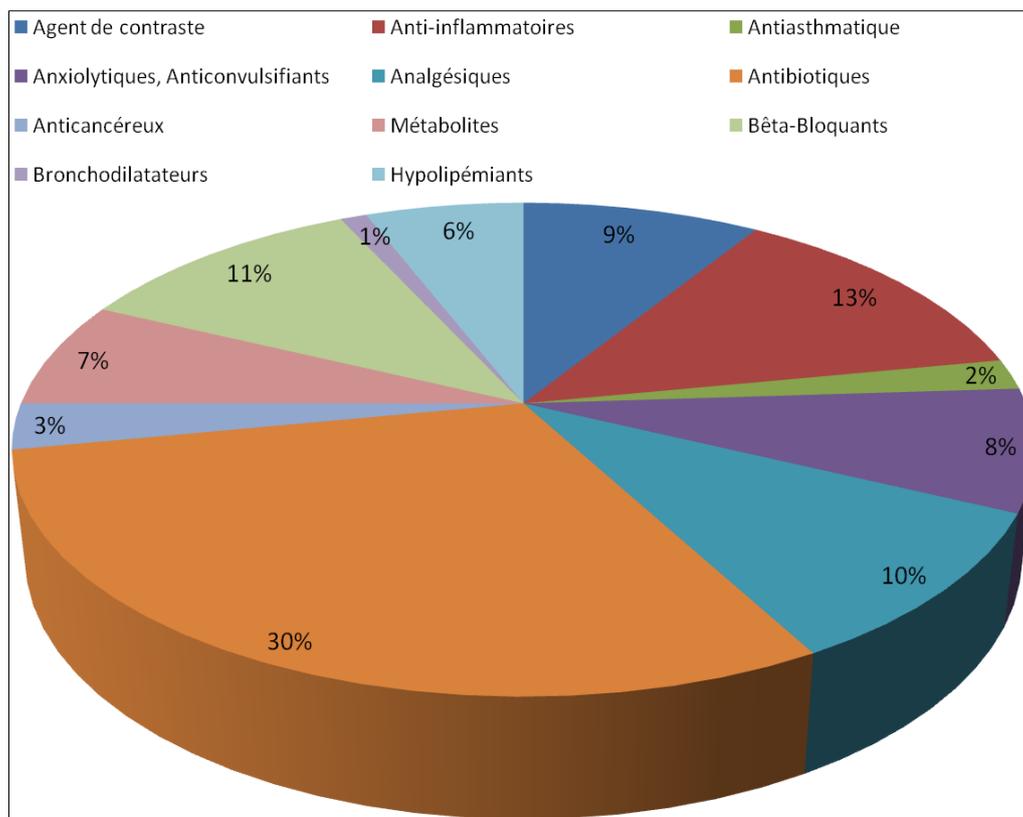


Figure I.4. Principales classes de molécules quantifiées dans l'environnement (Knowledge and Need Assessment on Pharmaceutical Products in Environmental (KNAPPE))

Les substances médicamenteuses ne sont pas mentionnées dans la liste des 33 substances prioritaires publiée par la directive (DCE 2000/60/CE). Elles ne sont pas prises en compte dans les normes de qualité de polluants spécifiques, et elles ne sont même pas listées dans la directive relative à l'eau potable (98/83/EC). Récemment, la nouvelle directive (2013/39/UE) sur l'examen des substances prioritaires dans les plans d'eau de surface a inclus trois substances avec un usage pharmaceutique (diclofénac, 17-éthinyloestradiol (EE2), 17-estradiol (E2)) dans la liste de surveillance. Cette mise à jour de la liste représente une première étape vers une approche plus intégrée pour l'évaluation et la gestion des produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique [65], plusieurs études scientifiques [66-67] montrent que les substances pharmaceutiques endocriniens peuvent être actives et causer des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques également à des niveaux extrêmement faibles, avec une réduction inquiétante de la biodiversité des espèces aquatiques sensibles (par exemple les poissons, les amphibiens). Par ailleurs, elles ont une capacité à provoquer des effets dangereux sur le niveau de la population, ce qui a amené la commission européenne à ajouter ces substances en tant que prioritaires [68], et l'agence européenne des médicaments a

fixé leur concentration seuil à $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans le milieu aquatique. Les impacts d'exposition à des mélanges de substances médicamenteuses sur le corps humain et sur les organismes aquatiques en général ne sont pas encore totalement évalués et testés [69-72] et la question posée récemment par les scientifiques porte sur les interactions possibles entre ces substances et les autres polluants environnementaux. La présence de ces produits chimiques dans certains plans d'eau a des impacts sur les espèces aquatiques, y compris des changements dans le rapport de sexe des poissons (perturbation endocrinienne), et des effets indésirables sur les invertébrés. John Sumpter et son équipe [73-74] dans leur enquête de la féminisation de poissons dans les rivières britanniques avaient identifié que l'éthinylestradiol (EE2), un médicament utilisé comme un contraceptif oral, était probablement un facteur contributif à cet effet, ensuite quelques études au laboratoire ont montré son activité à quelques ng.L^{-1} . En outre, il est nécessaire de réaliser des études et des travaux, pour parvenir à identifier la cause, et d'affirmer que les substances pharmaceutiques exercent des activités de perturbation endocrinienne dans l'environnement. Dans une autre étude, Jennifer L. Flippin et son équipe montrent que l'ibuprofène peut être classé comme un potentiel perturbateur endocrinien [75]. De plus, ils ont montré que l'ibuprofène était capable de provoquer un retard dans la ponte ou une diminution de la fréquence des pontes chez des Medaka (une espèce de poisson) adultes exposés, ce qui peut avoir des effets délétères pour les populations naturelles.

I.6 Le cas de la région Nord-Pas-de Calais

1.6.1 Présentation de la CASO

La communauté d'agglomération de Saint-Omer (CASO) est une structure intercommunale française située dans le département du Pas-de-Calais, en région Nord-Pas-de-Calais (Schéma I.5), localisée entre la Côte d'Opale, la Flandre et l'Artois, d'une superficie de $230,45 \text{ km}^2$. Elle est parmi les communautés les plus peuplées en France, dont la population est de 68 500 habitants. Sur le plan administratif la CASO regroupe 25 communes [76]. Cependant, la région est connue par son agriculture et sa nature qui occupent une place importante sur le territoire avec le premier marais maraîcher de France, et des étangs classés en réserve naturelle national. Etant par ailleurs un endroit stratégique et orienté vers une activité industrielle, il est nécessaire de préserver sa nature et ses milieux aquatiques. C'est pour cela que la CASO s'intéresse à protéger ses ressources en eau, en surveillant les différents rejets industriels et domestiques effectués dans les réseaux d'assainissement et dans les eaux de surface, afin de savoir le type de micropolluants et des substances médicamenteuses trouvés avant et après les traitements réalisés par les stations d'épuration

des eaux usées (STEP), dans l'idée de comparer leurs présences et leurs concentrations avec la liste proposé par la DCE 2000/60/CE.



Schéma I.5. Localisation de Saint-Omer en France.

1.6.2 La pollution de l'audomarois

Améliorer la qualité des eaux de l'audomarois, et atteindre les objectifs fixés par la DCE, nécessite de contrôler les efforts fournis en assainissement domestique et industriel. Selon l'occupation de la région, la pollution est due à des activités industrielles et agricoles. C'est pour cela qu'un arrêté inter préfectoral a été approuvé le 31 mars 2005, et puis révisé le 18 avril 2013 par une commission locale de l'eau représentée par des élus, des usagers et des administrations en vue de préserver les milieux humides et aquatiques de l'audomarois [77]. De plus, la CASO et le Syndicat Mixte pour l'Alimentation en Eau de la Région de Dunkerque ont lancé en 2011 un Diagnostic Territorial Multi-Pression (DTMP) dans l'idée d'identifier les sources de pollution qui peuvent contaminer l'eau [78]. Cependant, ce diagnostic a mis en œuvre un plan d'action d'une durée de 5 ans qui s'intéresse à :

- l'activité agricole
- l'utilisation des produits phytosanitaires (pesticides) en zone non agricole
- les activités artisanales et industrielles
- la qualité et le fonctionnement de l'assainissement qu'il soit de type collectif ou non collectif

- l'hydro-système, afin de connaître et de modéliser le fonctionnement de l'alimentation de la nappe souterraine par son bassin versant [78].

Des études ont montré que les traitements classiques des eaux usées dans les STEP ont une insuffisance de dépollution totale pour des raisons technologiques et économiques [79]. C'est pour cela, qu'il est recommandé de suivre les traitements et le fonctionnement des STEP. La collection et la dépollution des eaux usées de la communauté concernent presque 55.000 habitants des communes d'Arques, Blendecques, Clairmarais, Eperlecques, Helfaut, Longuenesse, Saint-Martin-au-Laërt, Saint-Omer, Salperwick, Tatinghem et Tilques.

Notre objectif a été de travailler sur les sites des villes d'Arques et de Saint-Omer, les 2 villes étant entourées par diverses activités industrielles qui rejettent leurs effluents dans les eaux de surfaces ou les réseaux de collectes (Tableau I.9). On constate que la verrerie, la métallurgie et le secteur agroalimentaire constituent la plupart des émetteurs des substances.

Tableau I.9. Effluents rejetés dans les eaux de l'audomarois par différents secteurs industriels.

Secteur industriel	Origine des effluents polluants	Caractéristiques des rejets
Brasserie	Fabrication de bière	Matières azotées, restes de bière et de levures, des particules de drèches
Industrie automobile	Lavage de véhicules	Paraffine, métaux, hydrocarbures
Verrerie	Fabrication de verre	Métaux, colorants
Cartons et plastique	Fabrication d'emballages	Matière en suspension et colloïdales, pH alcalin, effluent colorés, phthalate
Alimentation animal	Alimentation pour le bétail	Biomasse, matière azotée, protéines
Ingrédients céréaliers	Farine	Amidon, matière organique soluble
Agroalimentaire	Secteur alimentaire	Matières grasses organiques
Métallurgie	Fabrication de tuiles	Métaux, colorants

En général, il est connu que les effluents agroalimentaires et d'emballage sont certes chargés mais biodégradables et valorisables, par contre les autres effluents ont un impact dangereux. Les STEP de la région essaient de traiter ces polluants et de trouver des méthodes adaptées pour les éliminer.

Concernant l'eau potable, la CASO a confié par affermage l'exploitation et la distribution de la ressource à la Société des Eaux de Saint-Omer pour la partie urbaine et à la Lyonnaise des Eaux pour la partie rurale. Les abonnées des communes urbaines d'Arques, Blendecques, Clairmarais, Longuenesse, Salperwick, Saint-Martin-au-Laërt, Saint-Omer et Tatinghem sont alimentés en eau potable à partir de quatre installations de production, six réservoirs et plus de 400 kilomètres de canalisations et branchements. Par contre les communes rurales d'Eperlecques, Houlle, Moulle, Serques et Tilques, sont alimentées à partir du champ captant de Houlle-Mouille, géré par le Syndicat Mixte d'Alimentation en Eau de la Région de Dunkerque (SMAERD) et exploité par la Lyonnaise des Eaux, avec 13 forages implantés au pied des collines [80]. Les objectifs visés par la CASO est le renouvellement de canalisations pour changer celles qui sont cassées et éviter des problèmes de fuite.

I.7 Conclusion

Plusieurs études ont été menées pour identifier et quantifier les polluants engendrés par les eaux urbaines et par les ruissèlements agricoles. Ils concernent généralement, les pesticides, les PCB, les hydrocarbures, les métaux et les substances médicamenteuses. En outre, les substances prioritaires recommandées par la DCE restent aujourd'hui insuffisamment étudiées dans les eaux. Ceci oblige à développer des méthodes permettant de trouver leurs origines, car parmi elles, il y a des substances prioritaires, qui ont été listées depuis plusieurs années dans les programmes de surveillance nationaux et internationaux pour renforcer la connaissance de la contamination des milieux aquatiques. Par ailleurs, il faut surveiller les milieux aquatiques de la région Nord-Pas-de Calais notamment les eaux de la CASO, les responsables recommandent une surveillance et analyse d'échantillons prélevés pour identifier et quantifier les substances dangereuses selon la liste proposée par la DCE. De plus, les données obtenues sur la détection de ces polluants, mènent à trouver des stratégies de traitement et d'évaluation de l'impact d'une substance chimique vis-à-vis du milieu récepteur. De ce fait, ce travail propose d'apporter des nouvelles méthodes pour dépolluer l'eau et de détecter quelques substances in situ.

Références bibliographiques

- [1] D. Seckler, U. Amarasinghe, D. Molden, R. De Silva, R. Barker, *World Water Demand and Supply, 1990 to 2025: Scenarios and Issues*. *International Water Management Institute* (1998).
- [2] F. R. Rijsberman, *Agricultural Water Management* 80 (2006) 5-22.
- [3] A. Prüss, K. Day, L. Fewtrell, J. Bartram, *Environmental Health Sciences* 110 (2002) 537-542.
- [4] F. Molle, P. Mollinga, *Water Policy* (2003) 529-544.
- [5] http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Water_statistics/fr
- [6] *Journal officiel* L 20 du 26.1.1980, p. 43. Directive modifiée par la directive 91/692/CEE (JO L 377 du 31.12.1991, p. 48).
- [7] Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau *Journal officiel* n° L 327 du 22/12/2000 p. 0001 – 0073.
- [8] *Journal officiel* de la communauté européenne C59 du 6.3.1992, p. 2.
- [9] *Journal officiel* C 49 du 28.2.1995, p. 1.
- [10] J. Rockström, M. Falkenmark, L. Karlberg, H. Hoff, S. Rost, D. Gerten, *Water Resources Research* 45 (2009) W00A12.
- [11] J. R. McNeill, *Something New under the Sun: An Environmental History of the Twentieth-Century World*, London (2000).
- [12] Rapport de la commission d'orientation du plan national santé environnement : *Agence Française de sécurité sanitaire environnementale (AFSSE)* Février (2004).
- [13] D. Bixio, C. Thoey, J. De Koning, D. Joksimovic, D. Savic, T. Wintgens, T. Melin, *Desalination* 187 (2006) 89.
- [14] D. Pokhrel, T. viraraghavan, *Environmental Science & Technology* 333 (2004) 37.
- [15] S. Lacorte, A. Latorre, D. Barcelo, A. Rigol, A. Malgvist, T. Welander, *Trends in Analytical Chemistry* 22 (2003) 725.
- [16] M. Henze, *Wastewater treatment- Biological and chemical processes*, Springer (2001).
- [17] T. Rana, S. Gupta, D. Kumar, S. Sharma, M. Rana, V. S. Rathore, B. M. J. Pereira, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 18 (2004) 1.
- [18] M. Ali, T. R. Sreekrishnan, *Advances in Environmental Research* 5 (2001) 175.
- [19] R. M. Harrison, *Pollution : Cause, Effects and Control*, Cambridge : *Royal Society of Chemistry* (2001).
- [20] J. P. Smol, *Pollution of Lakes and Rivers: a Paleoenvironmental Perspective*, Blackwell Publishing, Oxford (2008)[21] M. Douglas, *Purity and Danger: An Analysis of the Concepts of Pollution and Taboo*, *Routledge and Kegan Paul*, London (1966).

- [22] J. W. Fleeger, R. K. Carman, M. R. Nisbet, *The Science of the Total Environment* 317 (2003) 207-233.
- [23] O. Malve, S. Salo, M. Verta, J. Forsius, *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 3413-3421.
- [24] K. P. Singh, A. Malik, D. Mohan, S. Sinha, *Water Research* 38 (2004) 3980-3992.
- [25] Z. L. Zhang, J. Huang, G. Yu, H. S. Hong, *Environmental Pollution* 130 (2004) 249-261.
- [26] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32000L0060>
- [27] P. A. Roche, G. Billen, J. P. Bravard, H. Décamps, D. Pennequin, E. Vindimian, J. G. Wasson, *Comptes rendus Geoscience* 337 (2005) 243-267.
- [28] M. Kaika, B. Page, *European Environment* 13 (2003) 314-27.
- [29] T. Moss, *Land Use Policy* 21 (2004) 85-94.
- [30] B. Kastens, J. Newig, *European Environment* 17-4 (2007) 231-246.
- [31] D. Woods, *Water and Environment Journal* 22 (2008) 258-264.
- [32] A. Thiel, *Water Alternatives* 2-2 (2009) 225-244.
- [33] A. Thiel, *Environmental Management* 46-1 (2010) 44-59.
- [34] T. Moss, J. Newig, *Environmental Management* 46 (2010) 1-6.
- [35] C. Johnson, *Water Alternatives* 5-1 (2012) 83-97.
- [36] J. Gasperi, B. Laborie, V. Rocher, *Novatech* (2013).
- [37] L. Chery, A. Cattan, *La Houille Blanche* 2 (2003) 115-119.
- [38] F. Kanzari, A. D. Syakti, L. Asia, L. Malleret, A. Piram, G. Mille, P. Doumenq, *Science of the Total Environment* 478 (2014) 141-151.
- [39] Y. Vystavna, F. Huneau, V. Grynenko, Y. Vergeles, H. C. Jeanton, N. Tapie, H. Budzinski, *Water Air Soil Pollution* 223 (2012) 2111-2124.
- [40] M. Farré, I. Ferrer, A. Ginebreda, M. Figueras, O. Lourdes, T. Iluis, V. Manel, B. Damia, *Journal of Chromatography A* 938 (2001) 187.
- [41] T. Heberer, *Journal of Hydrology* 266 (2002) 175.
- [42] S. Öllers, H. Singer, P. Fässler, S. Müller, *Journal of Chromatography A* 911 (2001) 225.
- [43] A. T. Wuersch, L. F. De Alencastro, D. Grandjean, J. Tarradellas, *Water Research* 39 (2005) 1761.
- [44] Les substances émergentes dans l'environnement, *l'office national de l'eau et des milieux aquatiques* (2008)
- [45] W. W. P. Lai, H. H. H. Lin, A. Y. C. Lin, *Journal of Hazardous Materials* 287 (2015) 133-141.

- [46] R. Andreozzi, R. Marotta, G. Pinto, A. Pollio, *Water Research* 36-11 (2002) 2869-2877.
- [47] C. G. Daughton, T. A. Ternes, *Environmental Health Sciences* 107 (1999) 907-938.
- [48] T. A. Ternes, *Water Research* 32 (1998) 3245-60.
- [49] C. COETSIER, Approche intégrée de la gestion environnementale des produits pharmaceutiques dans des rejets de stations d'épuration urbaines et leur milieu receveur : occurrence, impact et traitements tertiaires d'élimination, Thèse de doctorat. Université Montpellier 2, Montpellier, 2009.
- [50] Analyse des ventes de médicaments en France en 2013, *L'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé*, Juin 2014.
- [51] A. Togola, H. Budzinski, *Journal of Chromatography A* 1177 (2008) 150-158.
- [52] Y. Vystavna, F. Huneau, V. Grynenko, Y. Vergeles, H. C. Jeanton, N. Tapie, H. Budzinski, P. Le Coustumer, *Water Air Soil Pollution* 223-5 (2012) 2111-24.
- [53] K. Nödler, T. Licha, S. Fischer, B. Wagner, M. Sauter, *Applied Geochemistry* 26-12 (2011) 2172-80.
- [54] K. K. Barnes, D. W. Kolpin, E. T. Furlong, S. D. Zaugg, M. T. Meyer, L. B. Barber, *Science of the Total Environment* 402 (2008) 192-200.
- [55] M. S. Fram, K. Belitz, *Science of the Total Environment* 409-18 (2011) 3409-17.
- [56] R. L. Serna, A. Jurado, E. V. Suné, J. Carrera, M. Petrovic, D. Barcelo, *Environmental Pollution* 174 (2013) 205-15.
- [57] B. Müller, T. Scheytt, M. Zippel, S. Hannappel, J. K. Goedicke, K. Duscher, *Water Air Soil Pollution* 217 (2011) 67-82.
- [58] R. Reh, T. Licha, T. Geyer, K. Noedler, M. Sauter, *Science of the Total Environment* 443 (2013) 438-45.
- [59] E. Vulliet, C. Cren-Olivé, *Environmental Pollution* 159 (2011) 2929-34.
- [60] T. Heberer, *Journal of Hydrology* 226 (2002) 175-89.
- [61] M. Kuster, M. L. Alda, M. D. Hernando, M. Petrovic, J. M. Alonso, D. Barcelo, *Journal of Hydrology* 358 (2008) 112-23.
- [62] B. W. Schwab, E. P. Hayes, J. M. Fiori, F. J. Mastrocco, N. M. Roden, D. Cragin, R. D. Meyerhoff, V. J. D'Aco, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 42-3 (2005) 296-312.
- [63] E. Vulliet, C. Cren-Olivé, *Environmental Pollution* 159 (2011) 2929-34.
- [64] Y. Valcárcel, S. G. Alonso, J. L. Rodríguez-Gil, R. R. Maroto, A. Gil, M. Catalá, *Chemosphere* 82 (2011) 1062-71.
- [65] EU, Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, *Official Journal of the European Union* L 226-56 (2013) 1-17.

- [66] C. E. Purdom, P. A. Hardiman, V. V. J. Bye, N. C. Eno, C. R. Tyler, J. P. Sumpter, *Journal of Chemical Ecology* 8 (1994) 275-285.
- [67] S. Jobling, R. Owen, *European Environment Agency*, Copenhagen, (2013) 331–339.
- [68] EU Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy *Official Journal of the European Union* L327 43 (2000) 1–72.
- [69] B. Fraysse, J. Garric, *Environmental Toxicology and Chemistry* 24 (2005) 2470-2476.
- [70] F. Pomati, S. Castiglioni, E. Zuccato, R. Fanelli, D. Vigetti, C. Rossetti, D. Calamari, *Environmental Science and Technology* 40 (2006) 2442-2447.
- [71] F. Pomati, C. J. Cotsapas, S. Castiglioni, E. Zuccato, D. Calamari, *Chemosphere* 70 (2007) 65-73.
- [72] U. Borgmann, D. T. Bennie, A. L. Ball, V. Palabrica, *Chemosphere* 66 (2007) 1278-1283.
- [73] C. E. Purdom, P. A. Hardiman, V. V. J. Bye, N. C. Eno, C. R. Tyler, J. P. Sumpter, *Journal of Chemical Ecology* 8 (1994) 275-285.
- [74] J. P. Sumpter, S. Jobling, *Environmental Health Sciences* 103 (1995) 173-178.
- [75] J. L. Flippin, D. Huggett, C. M. Foran, *Aquatic Toxicology* 81 (2007) 73-78.
- [76] <http://www.ca-stomer.fr/La-CASO/Presentation-et-historique>
- [77] <http://www.smageaa.fr/Les-competences>
- [78] <http://www.ca-stomer.fr/Preserver/Politique-de-l-eau/ORQUE>
- [79] P. Murni, D. J. D. Kaercher, E. B. Nancarrow, *Technical Report 54/03*, December (2003) CSIRO.
- [80] <http://www.ca-stomer.fr/Preserver/Politique-de-l-eau/Eau-potable>

CHAPITRE 2 :
Prélèvements et
analyses de
polluants dans l'eau

II.1 Introduction

La qualité des eaux est suivie depuis de nombreuses années à travers son échantillonnage dans les différents réseaux. Bien que les différents polluants issus des activités humaines ne soient présents qu'à l'état de trace (à l'échelle de nano-micro grammes par litre) dans les milieux naturels, eaux de surface [1], eaux souterraines [2], ou eaux du robinet [3], il est important de limiter leur concentration en raison du risque associé constaté sur les écosystèmes. En effet, des troubles ont été observés sur le comportement des organismes aquatiques ainsi que sur la santé humaine. Pour répondre aux exigences de la directive cadre sur l'eau, la réglementation exige, comme mentionné dans le 1^{er} chapitre, la réduction des émissions des substances d'ici 2015 en respectant les objectifs fixés.

En 2010, une circulaire [4] impose un suivi des émissions d'une centaine de micropolluants pour les stations d'épuration des eaux usées (STEP). Cependant, la CASO a décidé de s'engager à réaliser de nombreuses études pour connaître la nature des substances qui sont retenues ou dégradées dans les STEP conventionnelles et qui se retrouvent aussi dans les eaux de surface. Actuellement, des concentrations élevées de micropolluants peuvent être retrouvées dans les cours d'eau récepteurs de rejet des STEP [5]. Les effets néfastes à certaines concentrations en micropolluants sont avérés sur quelques organismes aquatiques [6], par contre sur la santé humaine les effets ne sont pas encore connus. Donc, un principe de précaution doit être appliqué, les eaux de surface étant utilisées pour la consommation en eau potable. Dans ce but, les efforts déployés visent à trouver des solutions pour réduire les rejets des micropolluants dans le cycle naturel, en améliorant les procédés des traitements existants dans les STEP. Deux principales voies ont été proposées pour réduire les émissions :

- ✓ l'ajout d'une étape supplémentaire qui prévoit un traitement tertiaire
- ✓ réduire l'utilisation des substances dangereuses et la limitation de leurs sources

II.2 Traitement des eaux usées par les STEP (Saint-Omer et Arques)

En 1989, l'Agence de l'Eau a passé un contrat pour l'assainissement avec le District de la Région Audomaroise sur plusieurs années, portant sur les stations d'épuration [7]. En effet, les rendements épuratoires des stations d'épurations du schéma de cohérence territoriale sont bons mais depuis les années 1990, l'augmentation de la population a entraîné de mener des travaux de réhabilitation des STEP (Tableau II.1).

Tableau II.1 Différentes caractéristiques des STEP de Saint-Omer et d'Arques.

STEP	Capacité (EH)	Procédé	Communes Raccordées	Rendements épuratoires moyens	Date de mise en service	Exutoire
Saint-Omer	80 000	Boues activées à aération prolongée	St-Omer, Longuenesse, St-Martin-au-Laërt, Salperwick, Tatinghem, Houlle, Tilques, Moulle, Serques	80 %	1969, extension 1990	L'Aa canalisée
Arques	35 000	Boues activées à aération prolongée	Arques, Blendecques, Campagne-les-Wardrecques, Longuenesse, Racquinghem, Wardrecques	95 %	1977, extension 1997	La Basse Meldyck

Les différentes méthodes de traitements des eaux usées peuvent être classées en trois catégories : les traitements primaires, secondaires et tertiaires (Schéma II.1).

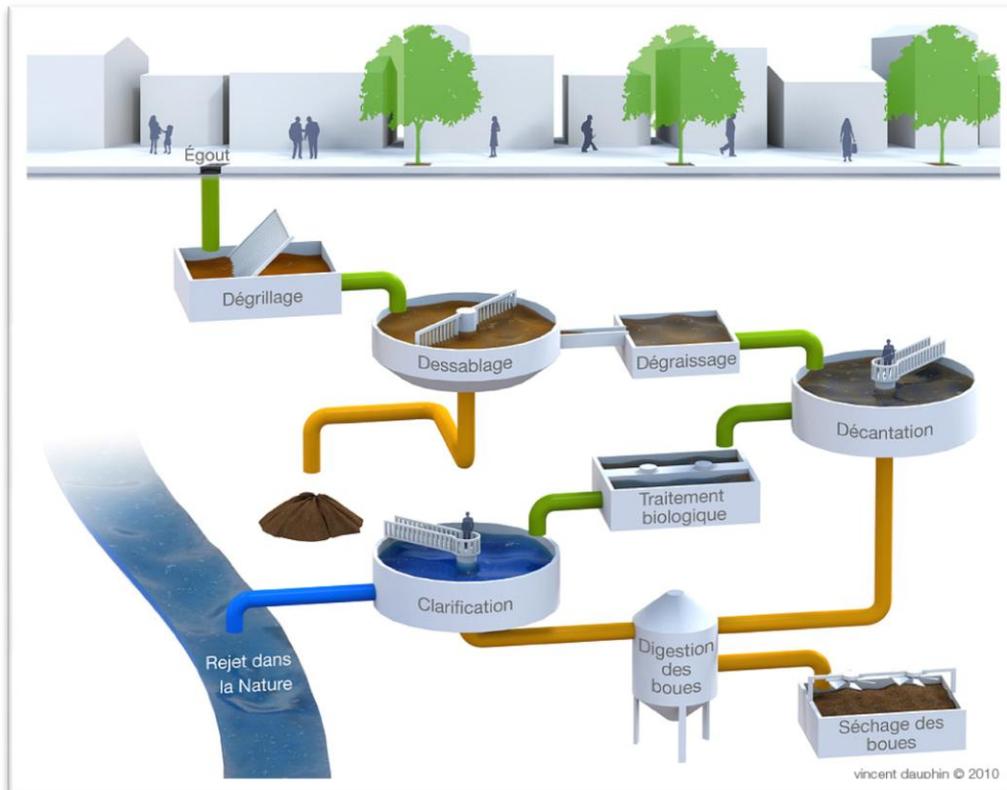


Schéma II.1. Le processus de traitement des eaux usées [8].

II.2.1 Traitements physico-chimiques : traitements primaires

La première phase d'épuration est la plus grossière, car elle est constituée d'un prétraitement éliminant tous les éléments solides volumineux et grossiers (sables, corps gras) qui pourraient endommager les installations par la suite. Il est à noter qu'avec ce prétraitement, 35% des éléments polluants sont retirés [8]. Tout d'abord, l'eau passe à travers des grilles pour récupérer tous les éléments solides. La vitesse d'écoulement de l'eau issue de ce traitement subit ensuite un ralentissement pour que les particules de petite taille sédimentent (boues primaires) et que les autres objets moins denses remontent à la surface. Malgré ce traitement primaire, il reste toujours dans l'eau tout ce qui y est dissous : éléments azotés, phosphatés, composés actifs et des particules fines.

II.2.2 Traitements biologiques : traitements secondaires

Le traitement biologique permet d'éliminer tous les polluants dissous en utilisant des micro-organismes qui vont les dégrader [9]. Il existe deux types de processus de biodégradation [10] :

- les bactéries utilisant les micropolluants comme source de carbone et d'énergie.
- la dégradation totalement ou partiellement des polluants par les bactéries en utilisant le cométabolisme qui ne s'en servent pas comme source de carbone.

Des aérateurs peuvent être utilisés pour brasser l'air et optimiser l'activité des bactéries [11]. Ces processus induisent la formation de boues au fond des bassins (clarificateur) qui sont récupérables après. Les polluants sont alors digérés par ces êtres vivants microscopiques et transformés en boues [12]. Une partie de ces boues retourne dans les bassins pour éviter une très grande perte en bactéries. En effet, le traitement biologique reste le procédé le plus efficace pour restaurer la qualité de l'eau en se débarrassant des polluants, malgré une élimination difficile des phosphates, des éléments toxiques et des polluants non biodégradables. D'ailleurs, il est indispensable de ne pas baisser la température au dessous de 5°C sinon l'activité bactérienne sera stoppée. Les STEP utilisent rarement les traitements tertiaires, c'est pourquoi il reste encore dans l'eau rejetée (eaux de surfaces) quelques substances dangereuses mal éliminées, et qui nécessite un contrôle et des mesures dans le but de connaître les qualités du cours d'eau. C'est pour cela que la CASO s'engage à surveiller la qualité de l'eau en entrée et en sortie des STEP, de même que dans le cycle naturel.

II.2.3 Traitement tertiaire

Le traitement tertiaire peut être à la fois biologique et physico-chimique. En effet, ce traitement est réalisé après le traitement primaire et secondaire et regroupe un ensemble de techniques destinées à réduire la concentration des éléments nutritifs résiduels (comme le phosphore et l'azote), polluants organiques résistants et des éléments traces métalliques [13]. C'est pour cela que les traitements tertiaires sont classés comme des traitements complémentaires qui deviennent nécessaires, pour assurer une meilleure réduction de ces substances dans les milieux naturels. On distingue différents types de traitements [8,14] :

- ✓ Filtration biologique par la technique d'affinage (pour l'élimination des MES ou la DBO₅)
- ✓ Déphosphatation chimique
- ✓ Élimination de la DCO
- ✓ Désinfection (traitement par UV ou ozone)

L'eau est passée par différents réservoirs avec des bactéries et dans des conditions différentes. Ensuite, les boues sont récupérées lors d'un nouveau passage dans un

clarificateur. Le traitement en UV est utilisé pour dénaturiser les molécules non traitées qui sont sensibles à ces rayons.

II.3 Techniques d'échantillonnages de la qualité de l'eau

Le prélèvement d'une manière uniforme et correcte permet d'évaluer la pertinence de l'analyse. Les échantillons d'eau prélevés doivent être dans des récipients propres, rincés avec l'eau à analyser et bien fermés sans laisser de bulles d'air dans le flacon. Le fait de séparer un échantillon d'eau de son milieu naturel entraîne des modifications selon les paramètres de stockage (température, pH.....) [15]. Il convient alors d'observer un certain nombre de règles afin d'empêcher ou de minimiser les changements. Il est nécessaire de maîtriser l'échantillonnage, dans un premier temps, afin de limiter les risques de contamination et toute modification de la matrice par une conservation non adaptée. Il existe deux types d'échantillon d'eau :

- **Echantillon ponctuel** : c'est un échantillon discret, prélevé en un point, dans un moment donné
- **Echantillon composite** : c'est un mélange obtenu par plusieurs échantillons distincts, de volumes égaux ou pondérés.

Il existe deux méthodes de prélèvement d'eau :

- Méthode manuelle avec un récipient adapté.
- Méthode automatique avec un appareil programmé.

Les lieux de prélèvement d'eau sont divers et doivent être représentatifs de la source de l'eau, par exemple en entrée et en sortie des STEP, les eaux superficielles, puits et forages.

II.3.1 Stratégie d'échantillonnage

La nature du récipient est très importante. Ce dernier ne doit pas produire de réaction avec l'échantillon à analyser. En outre, toute stratégie d'échantillonnage doit être prise en compte pour assurer la qualité et le contrôle de l'échantillon [16]. Le choix du type de matériel dépend des analyses qui seront effectuées par la suite. Les substances dangereuses ou les polluants regroupent deux natures différentes : substances organiques et substances inorganiques. Afin d'empêcher tout relargage ou contamination par les récipients lors de l'échantillonnage, il est nécessaire d'utiliser un matériau inerte comme le Téflon pour les substances inorganiques. Les substances organiques sont prélevées dans des flacons en verre, afin de ne pas laisser quelques substances organiques des échantillons s'adsorber sur les parois de flacons en plastique. En ce qui concerne les échantillons destinés à l'analyse des

éléments traces métalliques, ils sont récupérés dans des flacons en plastique, car ce dernier est inerte pour les métaux [17]. Un autre facteur qui peut vraiment influencer sur la qualité de l'échantillonnage est le nettoyage des flacons. Tous les flacons subissent à chaque campagne d'échantillonnage un protocole de lavage :

- ❖ les flacons en plastiques sont lavés par l'acide nitrique à 2% et ensuite lavés à l'eau ultra-pure puis séchés sous hotte.
- ❖ les flacons en verres sont plongés pendant 24 h dans un détergent, rincés à l'eau du robinet puis à l'eau ultra-pure. Ils sont ensuite séchés à température ambiante et finalement placés dans une étuve à 500 °C pour éliminer toute trace d'impuretés organiques [18].

II.4 Méthodologie et analyse des micropolluants et substances médicamenteuses

Notre but est donc de mettre en place une méthode visée qui s'appelle screening, comme une méthode de criblage quantitative utilisée pour analyser les polluants prioritaires de la DCE, ainsi que d'autres polluants sur les phases dissoute des échantillons [19,21]. Pour obtenir une information sur la nature de l'eau dans les sites ciblés, les conditions suivantes doivent être remplies [22] :

- l'échantillonnage, le transport, la conservation et la préservation des échantillons ;
- le traitement des échantillons ;
- l'analyse instrumentale ;
- l'exploitation de résultats.

Pour respecter ces objectifs, il est d'abord nécessaire de contrôler l'échantillonnage, afin de limiter les risques de contamination et de modification de l'effluent par des conditions de conservation mal adaptées. D'ailleurs, l'application de bonnes pratiques permet de bien analyser les échantillons au laboratoire. Les échantillons concernés dans le cadre de cette thèse sont en provenance soit de :

- stations d'épurations des eaux usées : prélevées en entrée et en sortie à différentes périodes
- milieu naturel : marais, étang, cours d'eaux, rejets industriels.

Les techniques de prélèvements utilisées sont ponctuelles, car elles sont conventionnelles pour les analyses d'échantillons environnementales. Cette mesure instantanée est préférée à l'autre technique (prélèvement automatique), parce que le prélèvement actif automatisé n'est pas utilisé par les réseaux de surveillance en raison de

coûts trop importants mais aussi de contraintes techniques et logistiques (entretien, pannes, stabilité des échantillons, etc.) [23-24]

II.4.1 Sélection des polluants à analyser

Comme nous l'avons mentionné, l'objectif d'analyse est de chercher les polluants prioritaires recommandés par la DCE et de compléter la liste par de nouveaux polluants. Ainsi, nous nous sommes intéressés à chercher des substances émergentes qui peuvent être présentes dans les échantillons telles que les substances médicamenteuses. Normalement, d'après la liste nationale reconnue dans le cadre de la 3RSDE, les polluants les plus rejetés par les industriels sont les COV, tandis que les rejets de STEP sont plutôt des pesticides, des HAP, des métaux, etc. [25]. Cependant, la liste proposée pour les analyses contient 106 substances chimiques (Tableau II.2) [25-26]:

- ✓ 43 substances qui sont classées parmi les substances ou groupes de substances prioritaires de la DCE dont 31 substances sont classées prioritaires et 18 substances sont classées dangereuses prioritaires ;
- ✓ 65 autres substances choisies appartiennent à la liste I et la liste II de la directive 76/464/CEE.

Tableau II.2. Liste des 106 polluants recherchés au milieu urbain.

Famille	Substance	Sp	sdp
BDE	Pentabromodiphényléther		×
Métaux	Cadmium et ses composés		×
Autres	Chloroalcanes C10C13		×
Chlorobenzènes	Hexachlorobenzène		×
COHV	Hexachlorobutadiène		×
Pesticides	Hexachlorocyclohexane (total)		×
Pesticides	gamma isomère Lindane		×
Pesticides	alpha Hexachlorocyclohexane		×
Métaux	Mercure et ses composés		×
Alkylphénols	Nonylphénols		×
Alkylphénols	4(para)nonylphénols		×
Chlorobenzènes	Pentachlorobenzène		×
HAP	Benzo (a) Pyrène		×

HAP	Benzo (b) Fluoranthène		×
HAP	Benzo (g,h,i) Pérylène		×
HAP	Benzo (k) Fluoranthène		×
HAP	Indeno (1,2,3cd) Pyrène		×
Organoétains	Tributylétain catio		×
COHV	1,2 dichloroéthane	×	
HAP	Naphtalène	×	
Chlorophénols	Pentachlorophéno	×	
Chlorobenzènes	Trichlorobenzène	×	
Chlorobenzènes	1,2,4 trichlorobenzène	×	
Chlorobenzènes	1,2,3 trichlorobenzène	×	
Chlorobenzènes	1,3,5 trichlorobenzène	×	
COHV	Chloroforme	×	
Pesticides	Alachlore	×	
HAP	Anthracène	×	
Pesticides	Atrazine	×	
BTEX	Benzène	×	
BDE	Diphényléthers bromés (total)	×	
BDE	Octabromodiphényléther	×	
BDE	Décabromodiphényléther	×	
Pesticides	Chlorfenvinphos	×	
Pesticides	Chlorpyrifos	×	
COHV	Chlorure de méthylène	×	
Phtalates	Di (2éthylhexyl)phtalate	×	
Pesticides	Diuron	×	
Pesticides	Endosulfan (total)	×	
Pesticides	alpha Endosulfan	×	
Pesticides	béta Endosulfan	×	
HAP	Fluoranthène	×	
Pesticides	Isoproturon	×	
Métaux	Plomb et ses composé	×	
Métaux	Nickel et ses composé	×	
Alkylphénols	Octylphénols	×	
Alkylphénols	Para-tert-octylphénol	×	
Pesticides	Simazine	×	
Pesticides	Trifluraline	×	
COHV	Tétrachlorure de carbone		
COHV	Tétrachloroéthylène		

COHV	Trichloroéthylèn		
Métaux	Arsenic et ses composé		
Autres	Biphényle		
Chlorobenzènes	Chlorobenzène		
Chlorophénols	4chloro3méthylphénol		
Chlorobenzènes	1chloro2nitrobenzène		
Chlorobenzènes	1chloro3nitrobenzèn		
Chlorobenzènes	1chloro4nitrobenzène		
Chlorophénols	2 chlorophénol		
Chlorophénols	3 chlorophénol		
Chlorophénols	4 chlorophéno		
COHV	Chloroprène		
COHV	3chloroprène (chlorure d'allyle)		
Chlorotoluènes	2chlorotoluène		
Chlorotoluènes	3chlorotoluène		
Chlorotoluènes	4chlorotoluène		
Organoétains	Dibutylétain cation		
Chlorobenzènes	1,2 dichlorobenzèn		
Chlorobenzènes	1,3 dichlorobenzèn		
Chlorobenzènes	1,4 dichlorobenzèn		
COHV	1,1 dichloroéthane		
COHV	1,1 dichloroéthylène		
COHV	1,2 dichloroéthylène		
Chlorophénols	2,4 dichlorophénol		
autres	Epichlorhydrin		
BTEX	Ethylbenzène		
COHV	Hexachloroéthane		
BTEX	Isopropylbenzène		
PCB	PCB 28		
PCB	PCB 52		
PCB	PCB 101		
PCB	PCB 118		
PCB	PCB 138		
PCB	PCB 153		
PCB	PCB 18		
Chlorobenzènes	1,2,4,5 tétrachlorobenzène		
COHV	1,1,2,2 tétrachloroéthan		

BTEX	Toluène		
COHV	1,1,1 trichloroéthane		
COHV	1,1,2 trichloroéthane		
Chlorophénols	2,4,5 trichlorophénol		
Chlorophénols	2,4,6 trichlorophéno		
Organoétains	Triphénylétain cation		
COHV	Chlorure de vinyle		
BTEX	Xylènes (Somme <i>o,m,p</i>)		
Métaux	Zinc et ses composé		
Métaux	Cuivre et ses composés		
Métaux	Chrome et ses composés		
Organoétains	Monobutylétain cation		
Nitro aromatiques	Nitrobenzène		
Nitro aromatiques	2nitrotoluène		
COHV	Hexachloropentadiène		
Alkylphénols	4tertbutylphénol		
HAP	Acénaphthène		

Sp : substances prioritaires de la DCE 2000/60/CE

Sdp : substances dangereuses prioritaires de la DCE 2000/60/CE

II.5 Choix des sites expérimentaux

Les micropolluants et les substances médicamenteuses ont été analysés dans les effluents de stations d'épuration des eaux usées (STEP) et dans le milieu naturel. Les campagnes d'échantillonnage ont été réalisées respectivement sur cinq périodes (Tableau II.3).

Tableau II.3. Les périodes des campagnes d'échantillonnage.

1 ^{ère} campagne d'échantillonnage (STEP)	2 ^{ème} campagne d'échantillonnage (STEP)	3 ^{ème} campagne d'échantillonnage (STEP)	4 ^{ème} campagne d'échantillonnage (STEP)	5 ^{ème} campagne d'échantillonnage (milieu naturel)
15 et 16 Janvier 2013	16 et 17 Mai 2013	4 et 5 Mars 2014	23 et 24 Octobre 2014	8 Avril 2015

La première campagne n'a pas été prise en considération, car au cours des analyses des échantillons, nous avons trouvé une incohérence en comparant les micropolluants détectés en entrée et en sortie des deux STEP. Cette incohérence est due à la nature des effluents traités par les STEP, car les échantillons bruts en entrée de la STEP ne correspondent pas aux échantillons traités le même jour. De ce fait, nous avons calculé le temps de séjour de

l'effluent pour connaître la durée complète du traitement. Normalement, l'eau entrant dans la STEP de Saint-Omer et Arques passe par un prétraitement qui dure 1h. Le débit de l'eau en STEP de Saint-Omer est de 11520 m³/j et elle contient deux bassins de volume 8000 m³ et 2000 m³ pour différents traitements, le passage d'un bassin à l'autre prend 1h. Pour la STEP d'Arques, son débit est de 9700 m³/j, et elle contient un seul bassin de volume 8000 m³. Si nous calculons le temps de séjour, nous obtenons pour la STEP Saint-Omer un t = 22h50min et pour la STEP d'Arques un t = 21h48min. Par la suite, nous avons donc effectué les prélèvements en entrée et en sortie de STEP à 1 jour d'intervalle.

II.5.1 Station d'épuration des eaux usées

Notre étude s'est concentrée sur les effluents de deux stations d'épuration du Nord de la France notamment dans la région Nord-Pas-de Calais (Schéma II.2):

- STEP 1 : Saint-Omer, gérée par Veolia,
- STEP 2 : Arques, gérée par Veolia.
-



Schéma II.2. Localisation des STEP dans la région audomaroise. « © IGN – Scan25® 2009 »

II.5.2 Milieux naturels

La connaissance de la contamination des eaux usées par les polluants prioritaires et de leur nature est également insuffisante. De ce fait, sept sites expérimentaux en milieu naturel ont été choisis (Schéma II.3) :

- ✓ Avant les rejets de la STEP de Saint-Omer,
- ✓ Après les rejets de la STEP Saint-Omer,
- ✓ Canal d'eau en centre ville,
- ✓ Après les rejets de la STEP Arques,
- ✓ Après les rejets industriels,
- ✓ Le marais audomarois,
- ✓ L'étang de Beauséjour.

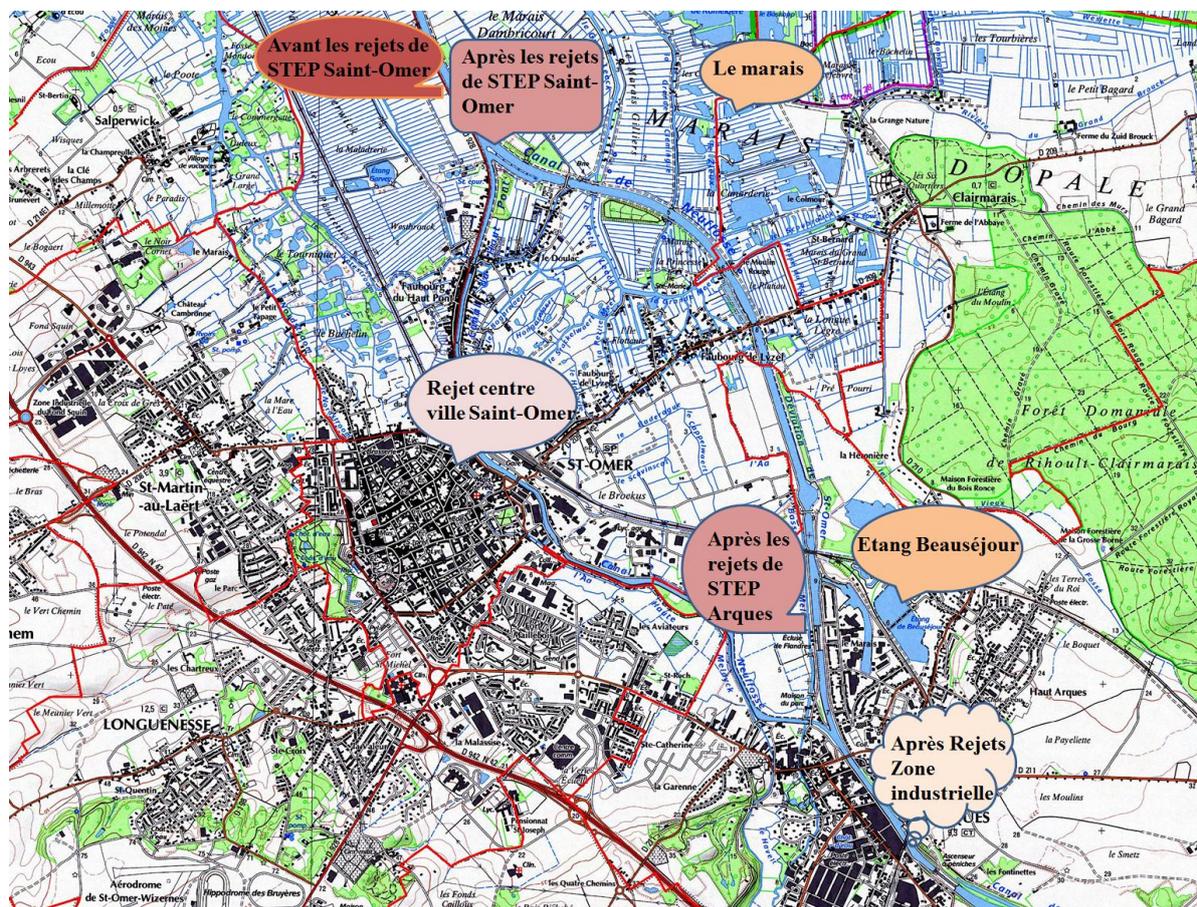


Schéma II.3. Localisation des sites naturels analysés dans la région. « © IGN – Scan25® 2009 »

II.5.3 Traitement préalable des échantillons

Les principales propriétés globales des échantillons bruts d'eaux usées sont analysées par les agents des STEP. Les échantillons prélevés en milieu naturel sont analysés au laboratoire. Les substances organiques sont analysées à partir de la phase dissoute ce qui nécessite une étape d'extraction liquide-liquide. Chaque échantillon est filtré sur un filtre (0,7 Rm GF/F Wattman). En ce qui concerne les éléments traces métalliques, ils sont analysés après une acidification par HNO₃ pour provoquer une désorption des métaux fixés sur la matière organique [27].

II.5.4 Protocoles d'analyses

Substances organiques : L'échantillon est extrait avec du dichlorométhane (DCM) dans une ampoule à décanter. Après l'ajout d'un desséchant (sulfate de sodium) pour éliminer les traces d'eaux, l'extrait organique est filtré et évaporé sous courant d'azote, puis complété à 1 ml avec du DCM pour l'analyser. L'analyse par GC-MS a été effectuée au Centre Commun de Mesures (CCM) de l'ULCO. La séparation et l'identification des composés organiques ont été réalisées à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse CP-3800 GC (Varian) équipée d'un injecteur Autosampler CP-8400 (Varian) et d'un détecteur MS (Varian 1200 Quadrupole MS/MS). La séparation a été effectuée sur une colonne capillaire VF-5ms (30 m x 0,25 mm en diamètre) recouverte d'un film de 0,25 µm avec un rapport de 5% diphenyle/95% diméthyle polysiloxane. Les analyses ont été effectuées dans les conditions suivantes : la température initiale de 70°C est maintenue pendant 2 min, puis nous avons un ratio de 5°C/min jusqu'à 310°C maintenu pendant 1 min (temps total d'analyse de 45 min). Le gaz vecteur utilisé est l'hélium pur avec un débit de 1 mL.min⁻¹. L'injection a été réalisée en mode splitless, le volume d'injection étant de 1 µL. La température de l'injecteur est de 280°C, celle de la ligne de transfert de 320°C et celle de la source d'ions de 200°C. Les spectres de masse ont été enregistrés de m/z = 40 jusqu'à m/z = 800.

COV : L'analyse des composés organiques halogénés volatils et des BTEX est réalisée en plaçant les échantillons dans des flacons de 20 mL qui sont sertis et ensuite analysés par espace de tête (headspace) couplé à une CG/MS. Les COV sont analysés sur l'échantillon brut. Les conditions d'analyse sont les suivantes : l'analyse a été effectuée par un headspace (Genesis Varian) couplé par une GC-MS (Varian STAR 3400CX Saturn 4D). Un volume de 10 mL d'échantillon à analyser est introduit dans un vial et scellé immédiatement. Le vial est porté à une température de 30 ± 0.1 °C, ensuite on laisse l'équilibre s'établir pendant 30

minutes. Un volume de 1 mL de phase gazeuse est ensuite extrait par une seringue et injecté directement dans la colonne chromatographique via une ligne de transfert (200 °C). La température initiale de la colonne est de 40°C. Elle est maintenue pendant 4 min puis on applique une montée en température avec un ratio de 5°C/min jusqu'à 220°C. Les spectres de masse ont été enregistrés de $m/z = 40$ jusqu'à $m/z = 800$.

Éléments traces métalliques : Les analyses ont été réalisées à l'aide d'une torche à plasma couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS, Varian, 820 MS). Une solution standard multi-élémentaire contenant des ions à analyser fourni par SCP Science (Canada) et des solutions standard mono-élémentaires de ces éléments à $1000 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ont été utilisées pour la calibration de l'ICP-MS. L'échantillon est amené à la torche à plasma par l'action de la pompe péristaltique. Au contact avec l'Argon (gaz vecteur), l'échantillon est alors nébulisé puis transporté jusqu'au centre du plasma où les températures variant entre 6000 et 8000 K vont permettre l'ionisation de l'échantillon sous forme de cations monovalents. Une interface composée de deux cônes (un cône échantillonneur et un cône écrêteur) et une série de lentilles permettent d'éliminer les photons et les neutrons et de focaliser les cations vers le quadripôle où ils seront séparés en fonction du rapport de leur masse atomique sur la charge (m/z). Le faisceau ionique est amené sur un détecteur multiplicateur d'électrons.

II.6 Résultats et discussions

II.6.1 Substances trouvés dans les STEP

Afin d'évaluer l'occurrence des 106 polluants urbains, deux échantillons (en entrée et en sortie) sur chacune des STEP ont été filtrés, et la phase dissoute est analysée lors du screening. En effet, les deux STEP sont entourées par diverses activités industrielles et hôpitaux qui rejettent leurs effluents dans les réseaux de collectes des eaux usées (Cf. Chapitre I.IV.2). L'analyse a révélé la présence de quelques substances qui appartiennent à la liste de la DCE et elles sont prioritaires (Tableau II.2). Les substances détectées, appartiennent aux familles chimiques suivantes : éléments traces métalliques, COVs, phtalates, substances médicamenteuses (Tableaux II.3 et II.4).

Les concentrations pour l'ensemble de ces molécules et les paramètres physico-chimiques sont présentés dans les tableaux II.3 et II.4. Les données concernant les concentrations en MES, la demande biochimique en oxygène (DBO_5), la demande chimique en oxygène (DCO) ont été fournies par Véolia.

Tableau II.4. Polluants mesurés en entrée et en sortie de la STEP de Saint-Omer

Composés	2 ^{ème} campagne d'échantillonnage		3 ^{ème} campagne d'échantillonnage		4 ^{ème} campagne d'échantillonnage	
	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie
<i>p</i> -crésol	4,81 10 ⁻²	3,74 10 ⁻²	8,797	-	35,97	-
Bis(Oct-3-yl) phthalate	1,19 10 ⁻¹	1,05 10 ⁻²	-	-	-	-
Phtalate de diéthyle	3,65 10 ⁻²	-	15,84	6,8 10 ⁻¹	5,3	-
Phtalate de dibutyle	-	-	37,65	3,74 10 ⁻²	7,456	-
Acide phtalique	-	-	3,528	1,057	-	-
Acide tétradécanoïque	-	-	-	-	91,05	-
Acide dodécanoïque	-	-	-	-	152,4	-
Caféine	6,92 10 ⁻³	3,68 10 ⁻³	2,78 10 ⁻¹	-	1,78 10 ⁻¹	-
Carbamazépine	1,14 10 ⁻³	1,07 10 ⁻³	-	-	-	-
Cholestérol	32,58	-	39,18	2,83	40,8	3,89
Toluène	-	-	1,4 10 ⁻³	-	-	-
1,3,5-triméthylbenzène	1,8 10 ⁻³	-	-	-	-	-
Plomb	7,6	2	10,22	0,9	<0,5	0,79
Zinc	188,9	64,5	223,7	80,2	30,06	66,39
Nickel	7,3	3,8	122,3	63,9	5,49	4,25
Chrome	2,5	0,9	45,35	10,66	<5	<5
Cuivre	20,2	5,1	6,50	5,8	5	3,26
pH	7,83	7,38	7,68	7,34	7,75	7,75
MES	407	20	268	2,5	300	6,8
Conductivité	1,63	1,42	1,03	0,898	1,26	1,05
COT	165	8,71	218	8,563	103	10,02
DCO	556	30	553	19	747	26
DBO ₅	244	5	270	5	374	5

Les concentrations en polluants et d'éléments traces sont exprimées en ($\mu\text{g.L}^{-1}$), MES (mg.L^{-1}), conductivité (mS.cm^{-1}), DCO ($\text{mg d'O}_2\text{.L}^{-1}$), DBO₅ ($\text{mg d'O}_2\text{.L}^{-1}$), COT (Carbone Organique Total) (mg.L^{-1}).

Tableau II.4. Polluants mesurés en entrée et en sortie de la STEP d'Arques

Composés	2 ^{ème} campagne d'échantillonnage		3 ^{ème} campagne d'échantillonnage		4 ^{ème} campagne d'échantillonnage	
	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie
<i>p</i> -crésol	-	-	3,442	-	7,78	-
Bis (Oct-3-yl) phthalate	4.510 ⁻³	2,7110 ⁻³	-	-	-	-
Phtalate de diéthyle	4,42 10 ⁻⁴	-	9,963	-	4,478	-
Phtalate de dibutyle	-	-	8,01	5,489	2,3	1,43
Acide phtalique	-	-	1,79	1,064	1,79	-
Acide tétradécanoïque	-	-	-	-	31,89	-
Acide dodécanoïque	-	-	-	-	26,95	-
Cholestérol	-	-	25,66	1,62	27,68	2,77
Caféine	-	-	-	-	0,178	-
Toluène	-	-	1,98 10 ⁻³	-	-	-
Ethylbenzène	-	-	2,18 10 ⁻⁴	-	-	-
O-xylène	-	-	3,4 10 ⁻⁴	-	-	-
Plomb	2,9	7	1,06	0,84	<0,5	0,59
Zinc	106,2	17,4	46,7	8,1	28,21	66,36
Nickel	6,8	1,9	86,2	67,6	4,24	3,72
Chrome	2,4	0,3	27,99	11,21	<5	<5
Cuivre	6,2	2	11,21	1,45	<2	2,87
pH	7,91	7,78	7,59	7,45	7,67	7,70
MES	213	7,2	133	3,3	265	4,3
Conductivité	1,17	0,711	1.03	0,898	1,37	0,877
COT	55,5	8,41	180	7,004	88,9	7,17
DCO	458	22	338	29	602	25
DBO ₅	244	5	-	-	282	5

Les concentrations en polluants et d'éléments traces sont exprimées en ($\mu\text{g.L}^{-1}$), MES (mg.L^{-1}), conductivité (mS.cm^{-1}), DCO ($\text{mg d'O}_2\text{.L}^{-1}$), DBO₅ ($\text{mg d'O}_2\text{.L}^{-1}$), COT (Carbone Organique Total) (mg.L^{-1}).

En comparant les polluants trouvés en entrée et en sortie des deux STEP, nous remarquons une similitude entre les occurrences observées sur les deux sites. Nous pouvons aussi constater que leurs concentrations diminuent ou qu'ils sont éliminés définitivement après les traitements. Par la suite, nous allons dresser un bilan représentant d'une part les contaminants trouvés dans les effluents de la STEP de Saint-Omer, et d'autre part ceux de la STEP d'Arques. Nous observons les substances suivantes :

- **COV** : plusieurs COV ont été rencontrés en entrée des deux STEP avec différentes concentrations en ng.L^{-1} , il s'agit du toluène et du 1,3,5-triméthylbenzène pour la STEP de Saint-Omer, et du toluène, de l'*o*-xylène et de l'éthylbenzène dans la STEP d'Arques. Ces polluants proviennent des industries automobiles et de verre qui se trouvent à Saint-Omer et Arques, et qui impliquent la mise en œuvre de solvants organiques (dégraissage des métaux, application de peinture, colles et adhésifs).
- **Phtalates** : des substances de la famille de phtalates ont été trouvées en entrée et en sortie des deux STEP et leurs présences en STEP de Saint-Omer sont plus importantes. Par contre, leurs concentrations sont moins élevées en sortie des deux STEP, ce qui explique le bon rendement des STEP au niveau de traitements. Il faut noter que la présence de ce type de polluants en sortie des STEP est généralement liée à leurs fortes affinités pour la phase dissoute. Les industries qui fabriquent des emballages et qui se trouvent entre Saint-Omer et Arques peuvent être source d'apport des phtalates, de même que les rejets domestiques qui contiennent des plastifiants et des produits cosmétiques peuvent être sources de phtalates.
- **Acides gras** : des acides gras ont été repérés en entrée des deux STEP. Ces acides gras proviennent des rejets domestiques.
- **Substances médicamenteuses** : deux substances, la caféine et la carbamazépine, ont été trouvées en entrée et en sortie des deux STEP avec de faibles concentrations à l'échelle du ng.L^{-1} . La caféine entre dans la composition de certains médicaments, mais sa présence dans les eaux usées est principalement liée à la consommation de café et d'autres boissons caféinées. Pour la deuxième substance, la carbamazépine (antiépileptique), elle est contenue dans les urines, mais aussi des médicaments jetés par les particuliers dans les réseaux de collectes des eaux usées, ainsi que des eaux usées des hôpitaux.

- **Cholestérol** : il a été détecté quasiment dans tous les échantillons des deux STEP. Ce lipide est présent chez les animaux et l'homme. C'est à la fois un constituant des cellules et un élément clé de diverses voies métaboliques. L'origine de cette substance est les eaux usées domestiques et les rejets de l'industrie qui prépare de produits à base de viande à Saint-Omer.
- **Métaux** : les concentrations en éléments métalliques mesurés dans les deux STEP sont classés suivant l'ordre suivant : $Zn > Ni > Cr > Cu > Pb$. Le mercure n'a jamais été détecté. Ces polluants appartiennent à la liste des substances dangereuses prioritaires et des substances prioritaires (Tableau II.2). Leurs sources sont liées aux émissions du trafic automobile et des eaux de ruissellement, de même qu'aux rejets industriels et domestiques.
- **p-crésol** : ce type de polluant a été trouvé en entrée et en sortie de la STEP de Saint-Omer, et en entrée de la STEP d'Arques. C'est un agent désinfectant. Sa source provient des rejets domestiques et industriels.

L'absence d'autres substances dangereuses ou prioritaires (pesticides, HAP,...) est probablement due à leurs répartitions dans la phase particulaire, puisqu'elles sont moins solubles dans l'eau, ou elles ne sont pas présentes car la région est classifiée comme une région semi-industrielle. Nous pouvons déduire que les STEP ont un rendement important d'élimination des substances trouvées.

II.6.2 Substances trouvées en milieu naturel

L'estimation de l'impact de la pollution du milieu naturel a été évaluée par un objectif prioritaire qui répond aux obligations réglementaires fixées par la DCE. Les sources d'introduction de polluants dans le milieu naturel sont diverses. Elles peuvent être ponctuelles ou diffuses. La pollution par les sources ponctuelles est causée par les rejets urbains de temps de pluie. Un autre type de pollution est issu des eaux résiduaires industrielles, domestiques et des stations d'épurations des eaux usées. Pour évaluer la qualité du milieu naturel, sept sites sont répartis en différents endroits entre les deux villes de Saint-Omer et Arques (schéma II.3). Généralement, l'analyse des substances dangereuses a été effectuée sur la phase dissoute. Les substances détectées, appartiennent aux familles chimiques suivantes: éléments traces métalliques, phtalates, substances médicamenteuses. Les concentrations pour l'ensemble de ces molécules et les paramètres physico-chimiques sont présentées dans le

tableau II.5. Les données concernant les concentrations en MES, la demande chimique en oxygène (DCO) ont été obtenues au CCM de l'ULCO.

Tableau II.5. Polluants trouvés dans le milieu naturel.

Composés	Avant rejet STEP Saint-Omer	Après Rejet STEP Saint-Omer	Canal d'eau en centre ville de Saint-Omer	Après Rejet STEP Arques	Le Marais Saint-Omer	Etang Beauséjour	Après Rejet Zone Industrielle
Phtalate de diéthyle	2,92	-	-	1,23	-	-	-
Phtalate de dibutyle	7,56	3,83	3,89	3,29	-	-	9,45
Cholestérol	3,39	2,67	-	-	-	-	-
Carbamazépine	$4,5310^{-2}$	$1,4610^{-2}$	$4,510^{-2}$	$4,410^{-2}$	$2,310^{-3}$	$3,810^{-3}$	$4,510^{-2}$
Caféine	0,8	-	0,96	-	-	-	-
Amantadine	-	-	X	-	-	-	-
Mercure	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Arsenic	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1
Cadmium	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1
Plomb	2,2	1,4	1	7,7	2,3	1,2	6,9
Zinc	20,1	16,2	8	25,8	11,2	10,6	20,9
Nickel	<5	<5	<5	7,6	6,1	<5	6,6
Chrome	1,3	1,3	1,3	6,6	2,7	1,4	2,9
Cuivre	3,3	2,2	4,9	4,3	7,1	5	4,2
pH	7,66	7,61	7,97	7,61	7,27	7,8	7,67
MES	16,5	23,6	34	57,1	10	0,8	38,5
Conductivité	0,55	0,51	0,71	0,7	0,58	0,42	0,73
COT	14,84	16,84	10,73	14,59	5,45	5,55	16,2
DCO	25	24	22	12	64	8	6

Les concentrations en polluants et d'éléments traces sont exprimées en ($\mu\text{g.L}^{-1}$), MES (mg.L^{-1}), conductivité (mS.cm^{-1}), DCO ($\text{mg d'O}_2\text{.L}^{-1}$), DBO₅ ($\text{mg d'O}_2\text{.L}^{-1}$), COT (Carbone Organique Total) (mg.L^{-1}).

Tous les résultats portant sur les concentrations des substances trouvées montrent que les échantillons du milieu naturel sont moins pollués par rapport à ceux des STEP de Saint-

Omer et d'Arques. En effet, pour les rivières, les lacs et les cours d'eaux, les concentrations des contaminants sont souvent proches parfois inférieures aux limites de détection. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas détecté des polluants prioritaires. D'après les résultats d'analyses des échantillons du milieu naturel nous avons trouvé :

- **Phtalates** : ces substances ont été trouvées avant et après les rejets de la STEP de Saint-Omer, après les rejets de la STEP d'Arques, dans le canal d'eau en centre ville et dans les rejets de la zone industrielle. leurs concentrations sont élevées et varient d'un site à l'autre. Les industries qui fabriquent les emballages et qui se trouvent entre Saint-Omer et Arques peuvent être source d'apport des phtalates, de même que les rejets domestiques qui contiennent des plastifiants et des produits cosmétiques peuvent être sources de phtalates. On peut rajouter que les eaux de pluies et les ruissellements sont aussi une source des phtalates.
- **Substances médicamenteuses** : nous avons détecté la présence de la caféine avant les rejets de la STEP de Saint-Omer et dans le canal d'eau en centre ville de Saint-Omer. Sa présence est due aux rejets des autres STEP qui partagent le même cours d'eau, et les rejets domestiques, par contre les activités agricoles et industrielles n'ont pas tendance à libérer de caféine dans l'environnement. Une nouvelle substance médicamenteuse, classée comme un antiviral, a été observée dans le canal d'eau en centre ville de Saint-Omer. Cette substance est proposée par la bibliothèque de spectre de masse de la GC/MS, malheureusement nous n'avons pas de standards pour calculer sa concentration. La source de cette substance serait due aux déchets domestiques et des hôpitaux qui sont en contact avec les ruissellements.
- **Cholestérol** : cette substance a été trouvée avant et après les rejets de la STEP de Saint-Omer. Comme nous avons mentionné avant, la source de cette substance est due aux rejets de l'industrie qui prépare des produits à base de viande à Saint-Omer.
- **Métaux** : les concentrations en éléments métalliques mesurés dans les différents sites sont classés suivant l'ordre suivant : $Zn > Cu > Cr > Pb > Ni$. Le mercure n'a jamais été détecté. On peut remarquer que les concentrations des éléments traces métalliques dans le marais et l'étang sont plus faibles que dans les autres sites. D'après nos résultats, les sources de ces métaux diffèrent : les eaux de ruissellement, rejets industriels, le lessivage par la pluie des surfaces urbaines pourrait expliquer la contamination en chrome, ainsi la forte concentration de toiture en Zn, et on peut noter

que ces polluants sont principalement générés par le trafic routier (usure des freins,...).

Les résultats indiquent que plusieurs substances prioritaires ne sont pas détectées. Les éléments traces métalliques présentent des concentrations assez faibles. D'ailleurs, nous avons été surpris de ne pas avoir trouvé des pesticides et des HAP. Nous concluons que le milieu naturel est faiblement contaminé.

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents sites choisis dans la région audomaroise pour analyser la qualité de leurs effluents. Ensuite, nous avons décrit les étapes allant d'échantillonnage jusqu'à l'évaluation, ainsi nous avons détaillé les conditions à respecter pour ne pas contaminer les échantillons avant l'analyse. Les résultats d'analyse obtenus dans ce chapitre ont permis d'évaluer la pollution inorganique et organique dans les eaux usées de deux STEP et du milieu naturel. La mesure des concentrations des polluants dans ces sites a permis de caractériser leur nature et leur classement dans la liste définie par la DCE. Nous avons trouvé que les phtalates, les substances médicamenteuses et les éléments traces métalliques sont les substances les plus identifiées dans les STEP et dans le milieu naturel, par contre les COV sont trouvés juste dans les STEP. En effet, la source de ces polluants peut être d'origine des ruissellements, des rejets domestiques et des rejets industriels.

Par ailleurs, les stations d'épurations des eaux usées ont un bon rendement d'élimination de quelques contaminants. La majorité des polluants organiques et métalliques ont également une forte affinité pour les matières en suspension dans les eaux usées. Au cours de leur traitement en STEP, elles pourront s'accumuler dans les boues et permet à la suite de chercher des paramètres pour les caractériser et les traiter.

Références bibliographiques

- [1] J. Gasperi, S. Garnaud, V. Rocher, R. Moilleron, *Science of the Total Environment*, 407 (2009) 2900-2908.
- [2] D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart, R. S. Ward, *Environmental Pollution* 163 (2012) 287-303.
- [3] W. Jiao, T. Wang, Y. Lu, A. Chang, W. Chen, *Journal of Environmental Sciences* 25-8 (2013) 1643-1648.
- [4] Circulaire du 29 septembre 2010 du MEEDEM relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées.
- [5] R. Gälli, C. Ort, M. Schärer, Micropolluants dans les eaux. Evaluation et réduction des rejets provenant des réseaux d'eaux urbaines. Connaissance de l'environnement n° 0917, *Office fédéral de l'environnement*, (2009) Berne.
- [6] Programme national de recherche «Perturbateurs endocriniens», Rapport de synthèse, juin 2008.
- [7] http://www.aud-stomer.fr/fichier/file/Etudes/Etat_initial.pdf
- [8] <http://www.vincentdauphin.fr/le-traitement-des-eaux-usees/>
- [9] Traitement des eaux usées. *Fondation de l'Eau Potable Sûre*. safewater.org.
- [10] A. Joss, H. Siegrist, T.A. Ternes, *Water Science & Technology* 57-2 (2008) 251-255.
- [11] H. Siegrist, A. Joss, A. Alder, C. M. Bürgisser, A. Göbel, E. Keller, T. Ternes, Micropolluants - Le traitement des eaux usées face à un nouveau défi. *EAWAG News* 57 (2003) p. 7-10.
- [12] Organisation et fonctionnement d'une station d'épuration. ADEME. ademe.fr.
- [13] M. Cirja, P. Ivashechkin, A. Schäffer, PFX. Corvini, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 7-1 (2008) 61-78.
- [14] Degremont, Mémento technique de l'eau, *Lavoisier*, (1989) Vol 1, Paris.
- [15] P. Quevauviller, *Trends in Analytical Chemistry* 23-3 (2004) 171-177.
- [16] K. J. M. Kramer, "Stratégies d'échantillonnage pour les analyses d'eau". *Techniques de l'ingénieur Pv3852* (2006) 1-9.
- [17] Le prélèvement d'échantillons en rivière, technique d'échantillonnage en vue d'analyse physico-chimiques.
- [18] S. Garnaud, Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées Paris. Paris.
- [19] M. Coquery, A. Morin, A. Becue, B. Lepot, *Trends in Analytical Chemistry* 24-2 (2005) 117-127.
- [20] P. Lepom, B. Brown, G. Hanke, R. Loos, P. Quevauviller, J. Wollgast, *Journal of Chromatography A* 1216-3 (2009) 302-315.

- [21] D. A. L. Vignati, S. Valsecchi, S. Polesello, L. Patrolecco, J. Dominik, *Trends in Analytical Chemistry* 28-2 (2009) 159-169.
- [22] S. HÉBERT, S. LÉGARÉ, Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau, Québec, Direction *du suivi de l'état de l'environnement*, ministère de l'Environnement, envirodoq no ENV-2001-0141, rapport n° QE-123, (2000) 24 p.
- [23] N. Mazzella, M. Bonnet, M. Boudigues, B. Delest, J. Huppert, C. Madigo, B. Méchin, S. Moreira, C. Obeidy, F. Delmas. Rapport intermédiaire (campagne 2007) et volet analytique. Cemagref, p. 112 (2008).
- [24] N. Mazzella, S. Lissalde, M. Bonnet, M. Boudigues, S. Boutry, B. Delest, J. Huppert, B. Méchin, S. Moreira, F. Delmas. Suivi de la contamination du bassin versant charentais par les pesticides : Améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance. Rapport final (campagne 2008). Cemagref, p. 123 (2009).
- [25] Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets au milieu naturel. Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau Volet stations d'épuration. Action 11 : convention ONEMA-INERIS 2008
- [26] Action régionale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classiques, d'autres installations et les stations d'épuration urbaines. Novembre 2007.
- [27] L. Fischer, T. Falta, G. Koellensperger, A. Stojanovic, D. Kogelnig, M. Galanski, R. Krachler, B. K. Keppler, S. Hann, *Water Research* 45 (2011) 4601-4614.

CHAPITRE 3 :
Généralités sur les
cyclodextrines et
polymères de
cyclodextrine

III.1 Présentation générale des cyclodextrines

III.1.1 Historique de cyclodextrines

Les cyclodextrines (CD) ont été découvertes en 1891 par Villiers. Ce sont des oligosaccharides cycliques obtenues par dégradation enzymatique de l'amidon. Cette formation est confirmée douze ans plus tard par Schardinger [1-2]. L'enzyme impliquée est le glycosyl transférase produit par *Bacillus macerans* [3]. Au cours de ce processus, la structure en hélice de l'amylose est détruite et est suivie d'une cyclisation intramoléculaire menant à la formation d'une structure cyclique [4]. L'appellation dextrines a été utilisée par Schardinger pour nommer les cyclodextrines dans les premiers articles parus dans la littérature, mais elles ont aussi été parfois appelées cycloamyloses ou cyclomalto-oligosaccharides. Dans les années suivantes, Pringsheim et son équipe ont joué un rôle essentiel dans la recherche sur les cyclodextrines [5-6]. Leur recherche a mené à la découverte de la capacité des CD à former des complexes avec divers composés organiques. Cependant, c'est seulement au milieu des années 1970 que la structure et les propriétés chimiques des CD naturelles ont été entièrement caractérisées [7].

III.1.2 Structure des cyclodextrines

Les CD sont constituées par l'assemblage de 6 à 12 unités de glycopyranose, reliées entre elles par des liaisons (α - 1,4). Les CD natives les plus étudiées sont les alpha, bêta et gamma cyclodextrines (α -, β - et γ -CD), possédant respectivement six, sept et huit unités glycopyranose (Figure III.1) [8].

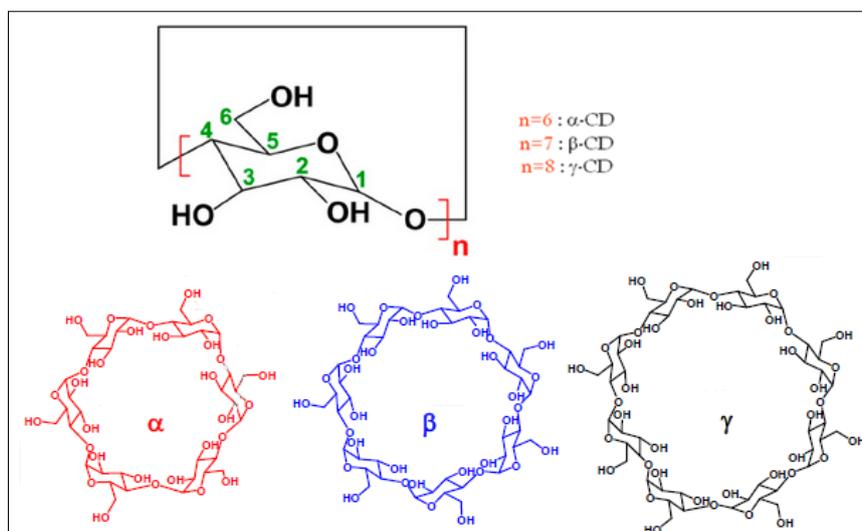


Figure III.1. Structure des 3 principales cyclodextrines natives

Chacune des unités de glucose sont chirales, elles sont en conformation chaise et donnent au macrocycle la forme d'un cône tronqué creux [9]. Le cône est formé par les squelettes carbonés des unités de glucose et les atomes d'oxygène glycosidiques. Toutes les fonctions hydroxyles des unités de glucose sont situées à l'extérieur de la cavité donnant à la CD un caractère hydrophile [10] (Figure III.2). Plus particulièrement, les groupes hydroxyles primaires des unités de glucose (OH-6) sont situés au niveau de l'ouverture étroite (face primaire) du cône tandis que les groupes hydroxyles secondaires (OH-2 et OH-3) sont localisés au niveau de l'autre l'ouverture (face secondaire) (Figure III.3).

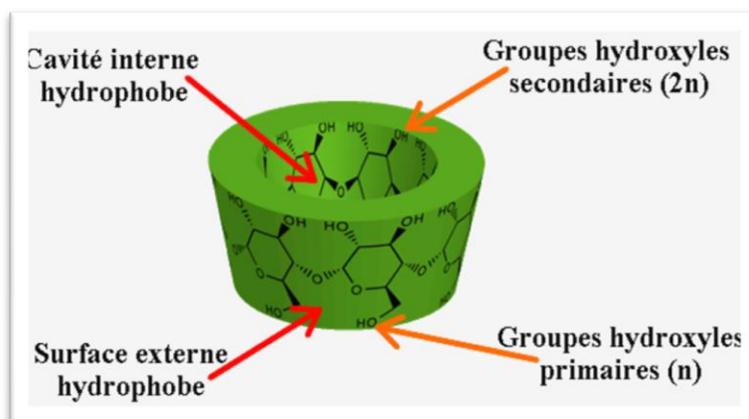


Figure III.2. Représentation de la β -cyclodextrine (β -CD)

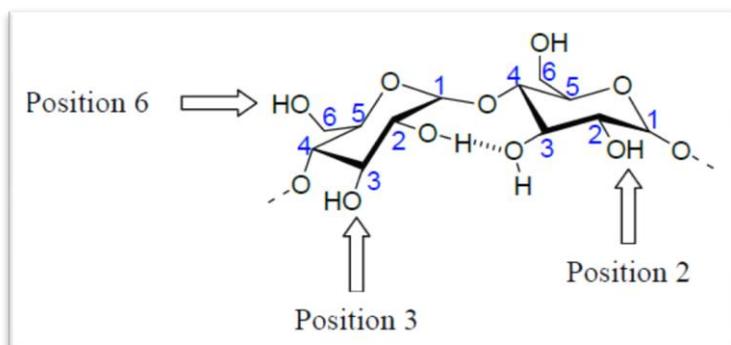


Figure III.3. Position des différents hydroxyles

La cavité des CD possède une densité électronique élevée et un caractère de base de Lewis. La paroi extérieure est hydrophile tandis que la paroi intérieure est apolaire et hydrophobe [10]. La β -CD est la moins soluble parmi les CD, du fait de l'orientation des groupes hydroxyles (C_2 -OH) et (C_3 -OH) et de la présence des liaisons hydrogènes établies avec les autres unités adjacentes car, de ce fait, ces groupes interagissent moins avec l'eau [11]. Les

principales caractéristiques physico-chimiques des CD α , β et γ sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques des cyclodextrines natives [4,12].

	α -CD	β -CD	γ -CD
Nombre d'unités de glucoses	6	7	8
Masse Molaire (g/mol)	972.9	1135.0	1297.1
Solubilité dans l'eau à 25°C (g/L)	145	18.5	232
Volume de la cavité (Å ³)	174	262	427
Diamètre (Å)	14.6	15.4	17.5
Hauteur du cône (Å)	7.9	7.9	7.9
Nombre de molécules d'eau dans la cavité	6-8	11-12	13-17
pKa à 25°C	12.3	12.2	12.1

III.1.3 Dérivés des cyclodextrines

Dans la littérature de nombreux dérivés de CD sont décrits. Ils sont souvent modifiés par voie chimique pour augmenter la solubilité des CD natives. Ils sont obtenus par greffage de différents groupements sur les fonctions hydroxyles des CD natives. Généralement, les hydroxyles primaires situés en position 6 (OH-6) sont plus réactifs que les secondaires (OH-2 et OH-3). En effet, ils peuvent être facilement modifiés et substitués sélectivement par des groupements électrophiles comme des halogénures d'alkyles, des silyles ou sulfonyles, des groupements méthyles et hydroxypropyles (Figure III.4). Parmi les dérivés commerciaux les plus rencontrés on peut citer les hydroxypropyle- (HP-), sulfobutyléther- (SBE-) et méthyle- (ME-) cyclodextrines [13].

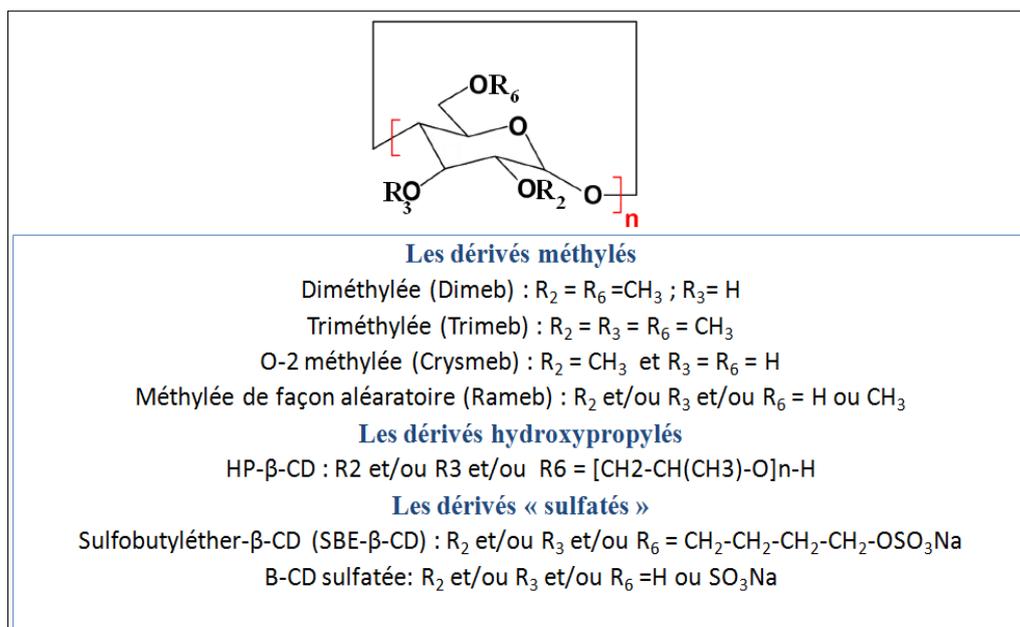


Figure III.4. Structures chimiques de dérivés de la β -CD ($n=7$) [14]

Les CD modifiées sont définies par leur degré de substitution (DS), c'est-à-dire par le nombre d'hydroxyles substitués par unité glucopyranose (de 0 à 3) (Tableau III.2) [15]. Cette substitution permettra de varier les masses moléculaires des CD modifiées et de modifier leurs solubilités [16]. Les CD substituées ont la possibilité d'augmenter la solubilité de certains médicaments [17] et de complexer quelques éléments métalliques [18].

Tableau III.2. Caractéristiques de dérivés de cyclodextrines.

Cyclodextrine	DS	Masse moléculaire	Solubilité (mg/ml)
Dimeb	2	1331	570
Trimeb	3	1429	310
Rameb	1.8	1312	>500
Crysmeb	0.75	1191	220
HP- β -CD	0.65	1400	>600
SBE- β -CD	0.9	2163	>500

III.1.4 Propriétés d'inclusion et de complexation

Le caractère apolaire de la cavité permet de former des complexes d'inclusion avec des molécules invitées hydrophobes dans des solutions aqueuses [11]. Il doit être souligné que le phénomène de formation de complexe d'inclusion se produit sous l'effet d'interactions faibles [19]. Aucune liaison covalente n'est créée, ce qui permet une dissociation facile du complexe formé. Selon la taille de la molécule, les CD peuvent inclure partiellement ou en totalité le composé invité. Cette propriété peut aussi conduire à des complexes comportant plusieurs molécules invitées ou inversement plusieurs CD. Le plus connu correspond à la formation de complexes d'inclusion 1:1 toutefois il existe également des complexes de type 2:1, 1:2, ou 2:2, et plus rarement des complexes d'ordre supérieur [20] (Figure III.5).



Figure III.5. Différentes stoechiométries des complexes d'inclusion.

Ce processus de formation des complexes d'inclusion (hôte-invité) permet que les molécules complexées restent en équilibre avec les molécules libres en solution (Figure III.6). La stabilité des complexes dépend de la nature du substrat, de la CD, ainsi que du milieu réactionnel. Un complexe d'inclusion ne peut être formé que si les dimensions de la cavité de la CD correspondent avec la taille de la molécule invitée. L'équilibre formé au cours de la complexation est quantifié par une constante appelée constante de formation (K_f) qui s'exprime par l'équation suivante [21-22] :

$$K_f = \frac{[CD_a/I_b]}{[CD]^a \cdot [I]^b}$$

avec $[CD_a/I_b]$ concentration du complexe ; $[CD]$ et $[I]$ sont les concentrations de la CD et de la molécule invitée libres dans le mélange ; a et b sont les coefficients de stœchiométrie.

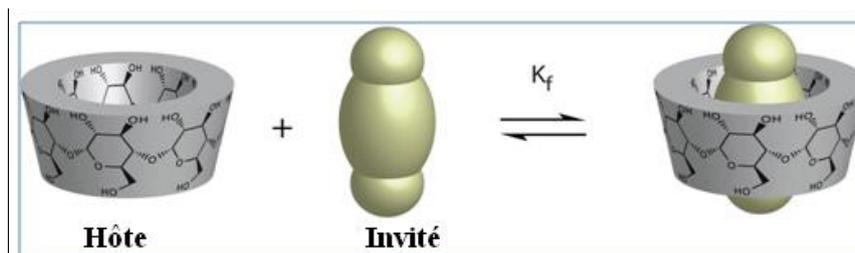


Figure III.6. Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion.

Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques des invités sont fréquemment modifiées au cours de la formation d'un complexe d'inclusion. On observe ainsi :

- ✓ L'augmentation de la solubilité de certains invités en milieu aqueux.
- ✓ La modification de la réactivité chimique : protection à l'oxydation ou à la réduction, à la dégradation photochimique ou thermique et à l'hydrolyse.
- ✓ La diminution de la diffusion et de la volatilité par la fixation et la stabilisation de certaines substances.

De même on observe des effets sur les propriétés spectrales de l'invité.

- ✓ Un décalage des déplacements chimiques de l'invité en résonance magnétique nucléaire (RMN) qui est dû au changement de son environnement.
- ✓ La fluorescence est augmentée lors de passage de l'invité d'un milieu aqueux à un milieu apolaire.
- ✓ La formation d'un complexe optiquement actif par l'inclusion des composés achiraux.

Ces modifications sont mises à profit pour la caractérisation des complexes d'inclusion.

III.1.5 Techniques analytiques de caractérisation des complexes d'inclusion

La formation d'un complexe d'inclusion entre une CD et une molécule invitée peut être mise en évidence à l'aide de différentes méthodes d'analyse spectroscopiques. Suivant que la complexation s'effectue en solution ou en phase solide, les techniques d'analyses diffèrent.

En milieu aqueux, l'inclusion est souvent vérifiée par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H). Cette technique permet de montrer un décalage des protons H₃ et H₅, situés à l'intérieur de la cavité de la CD, vers les hauts champs qui confirme la formation d'un complexe. Les autres protons H₁, H₂ et H₄ subissent un décalage très limité dû à leurs emplacements à l'extérieur de la cavité de fait qu'ils n'interagissent pas avec la

molécule invitée [23-24]. La spectroscopie d'absorption UV-visible est aussi utilisée, pour déterminer la constante de formation. Les principaux effets observés sont les déplacements ou l'élargissement de bande à cause du changement d'environnement de l'invité (effet de solvant) [25]. Enfin, l'headspace peut également être utilisée pour étudier la complexation des composés volatils [26].

L'étude des complexes d'inclusion en phase solide peut être réalisée par la technique de diffraction des rayons X (DRX) afin d'observer le changement de structure cristalline lors de l'inclusion [27]. Une deuxième technique utilisée pour caractériser les complexes d'inclusion est l'infrarouge (IR). Cette technique permet de montrer le déplacement des bandes de l'invité et des CD suite à la modification de leur environnement [28]. D'autres approches sont également utilisées pour mettre en évidence le phénomène d'inclusion comme les analyses thermiques (analyse enthalpique différentielle, analyse thermogravimétrique). Leurs caractérisations sont basées sur la température des différentes transitions (fusion, transition vitreuse), c'est-à-dire les transformations physiques ou chimiques que subissent les complexes pendant leur chauffage ou leur refroidissement [29-30].

III.1.6 Applications des cyclodextrines

Récemment, la production des CD a été améliorée par rapport aux années précédentes entraînant une baisse des coûts de production. Ceci a mené à une plus large disponibilité commerciale des dérivés de CD purifiés. La modification des propriétés moléculaires de l'invité après la formation d'un complexe d'inclusion conduit à un grand nombre d'applications (pharmacie, agroalimentaire, chimie, catalyse, environnement). Les applications liées au domaine des sciences environnementales, portent sur la solubilisation de contaminants organiques, l'élimination et l'adsorption des polluants du sol, de l'eau, ou de l'atmosphère. L'intérêt des CD a été démontré par de nombreuses études concernant la capacité de piégeage des composés organiques volatils (COV) [31-33]. Cette capacité permettra d'utiliser les CD comme des adsorbants pour éliminer les polluants dans l'air. Par ailleurs, de nombreuses études démontrent l'application des cyclodextrines dans le traitement des eaux afin d'éliminer des perturbateurs endocriniens, colorants et des substances médicamenteuses [34-36]. De même, elles sont utilisées comme des filtres pour éliminer d'autres contaminants dans l'eau (pesticides, métaux lourds,.....) [37-40]. En ce qui concerne la contamination des sols, les CD sont utilisées pour solubiliser quelques agents polluants tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) [41].

Les cyclodextrines ont également trouvé de nombreuses applications dans le domaine alimentaire, elles forment des complexes d'inclusion avec une variété de molécules comprenant des arômes et des colorants [42]. Dans le domaine pharmaceutique, les CD sont généralement utilisées pour améliorer la solubilité de médicaments, elles sont utilisées pour éliminer des composants indésirables, ou libérer des constituants désirés tels que des principes actifs. Dans l'industrie cosmétique, ses avantages sont la stabilisation et le contrôle des odeurs, la diminution de la volatilité des parfums par des procédés qui permettent d'augmenter la conversion d'une substance liquide à sa forme solide par précipitation du complexe d'inclusion [43].

III.2 Synthèse de polymères de cyclodextrines

Au cours des dernières années, un intérêt majeur a été porté au développement des CD en essayant de synthétiser de nouveaux adsorbants pour piéger et complexer d'autres molécules [44]. La plus importante caractéristique des CD est leur réactivité chimique qui permet de les utiliser comme des précurseurs pour la synthèse de nouveaux matériaux. En effet, les CD possèdent des groupements hydroxyles plus réactifs chimiquement surtout les hydroxyles en position 6 (OH-6) qui peuvent réagir avec des agents de couplage pour former des polymères [45]. Les méthodes de synthèses de ces matériaux ont été explorées et permettant aux scientifiques de modifier leurs propriétés en fonction des applications. En effet, l'utilisation de différents réactifs lors de la synthèse et la variation des conditions permettent de synthétiser deux types de polymères : solubles et insolubles dans l'eau. De plus, ces polymères ont un comportement physico-chimique différent, défini par la structure des pores, la solubilité pour les polymères solubles et le comportement de sorption.

Généralement, les polymères de CD sont connus pour être non-poreux avec des surfaces spécifiques faibles. C'est pourquoi, certaines études ont montré que le mécanisme d'adsorption par les polymères de CD est du à deux principes expliqués par des interactions physiques à l'intérieur de réseau, et par le phénomène de chimisorption (échange d'ion, formation de complexe d'inclusion) [46-47]. Il faut noter que le mécanisme d'adsorption est basé non seulement sur la formation de complexes d'inclusion entre les molécules de cyclodextrines et les solutés, mais aussi sur la présence d'autres interactions telles que des interactions hydrogènes et hydrophobes engendrées par l'adsorbant, les solutés et l'agent réticulant [48-49].

III.2.1 Synthèse de polymères insolubles dans l'eau

Les polymères de CD sont des molécules contenant au moins deux unités de CD liées de manière covalente. Selon les conditions de synthèse, ces polymères peuvent se présenter soit sous forme de gels, soit sous forme de polymères insolubles dans l'eau. De nombreux travaux décrivent diverses approches de la synthèse des polymères de CD. L'enjeu de la synthèse de ces polymères est de ne pas bloquer l'accès à la cavité de la CD, dans le but de conserver ses propriétés de complexation. Les différentes méthodes de synthèse de polymères de CD sont classées ci-dessous (Figure III.7):

- Réticulation de CD en utilisant des agents réticulants ;
- Polymérisation des CDs ;
- Greffage des CD sur une matrice insoluble (silice, fibre polymère) ;

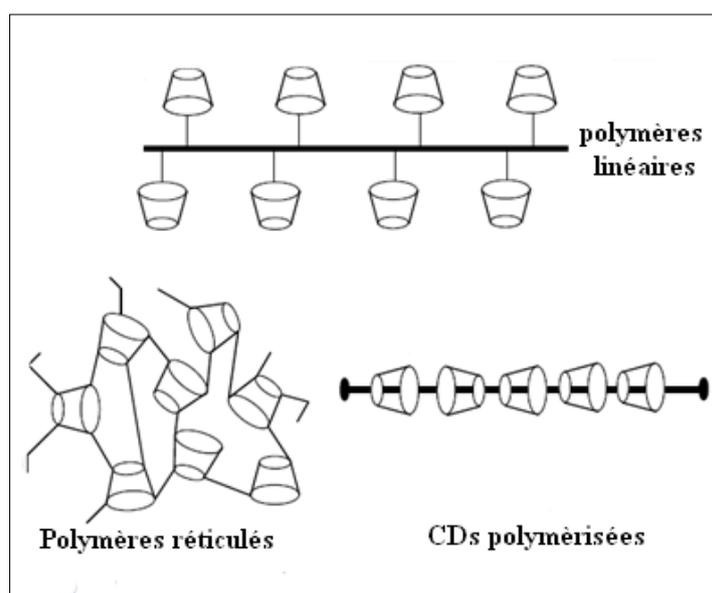


Figure III.7. Classification structurelle des polymères de cyclodextrine.

III.2.2 Polymères réticulés

Les polymères réticulés sont synthétisés par une réaction entre les cyclodextrines et les agents réticulants contenant des groupes bi- ou polyfonctionnels. Les agents utilisés dans la littérature sont : l'épichlorohydrine [48-51], les diisocyanates [52], des acides polycarboxyliques [53], des anhydrides [54] et des diepoxides [55]. Cette réaction de substitution nucléophile avec ces agents se produit généralement dans un milieu alcalin. La solubilité dans l'eau et la masse moléculaire des polymères obtenus dépendent généralement de la concentration de l'agent de réticulation, du pH du mélange réactionnel et de la

température de la réaction. Renard et coll. [56] ont étudié la relation entre les conditions de préparation et la solubilité dans l'eau des polymères de CD. Habituellement, quand le rapport molaire d'agent réticulant est assez faible, les polymères sont solubles dans l'eau, tandis que lorsque le rapport molaire augmente, les polymères deviennent insolubles dans l'eau. Un exemple de mécanisme de synthèse d'un polymère de CD est présenté sur la figure III.8.

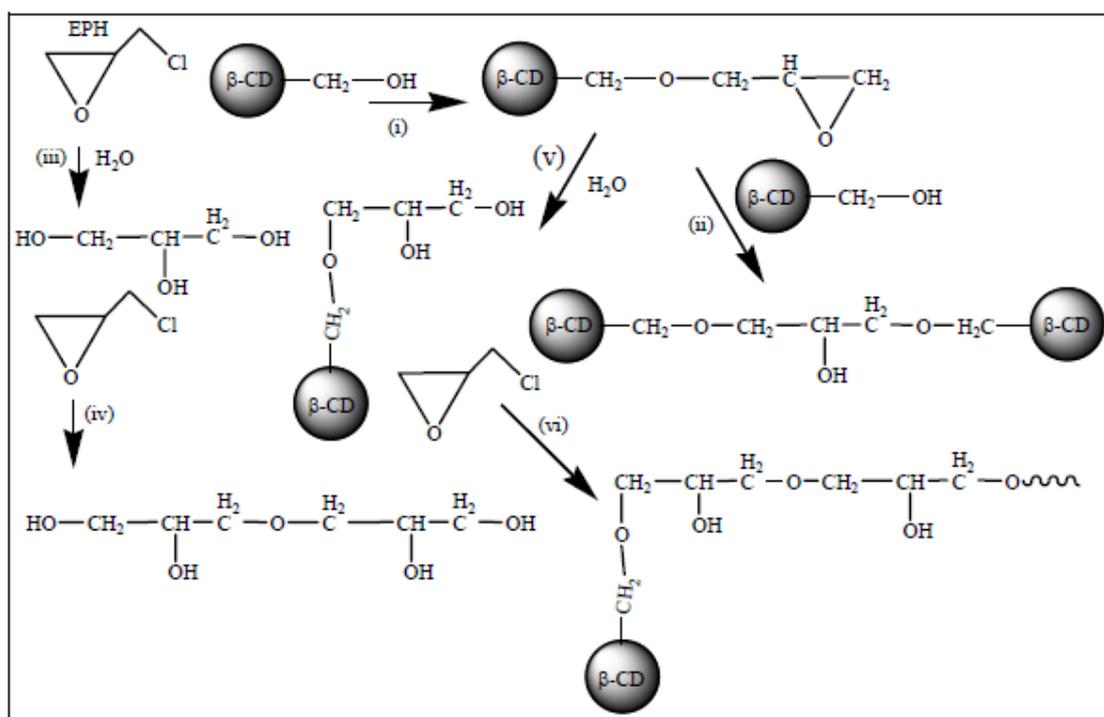


Figure III.8. Mécanisme de la réaction de l'épichlorohydrine (EPH) avec β -CD [27].

Grini et coll. [57-58] ont montré que le matériau constitué d'unités de glucoses réticulées est rigide et hydrophobe, alors que le réseau prend une forme tridimensionnelle. La surface spécifique des polymères est très faible. Les chaînes hydroxyalkyles mobiles confèrent au matériau des propriétés hydrophiles [59]. Thatiparti et coll. [60] ont synthétisé un hydrogel adsorbant par une simple réaction entre la β -CD et l'hexaméthylène diisocyanate dans le DMF sec. Ce polymère a été utilisé pour la libération d'antibiotiques. De même, Bhaskar et coll. [61] ont synthétisé un polyuréthane insoluble dans l'eau en utilisant la β -CD et l'hexaméthylène diisocyanate. Cet adsorbant sert comme un matériau de colonne pour l'extraction des amines aromatiques à partir d'eau. La figure III.9 représente la synthèse du polymère réticulé.

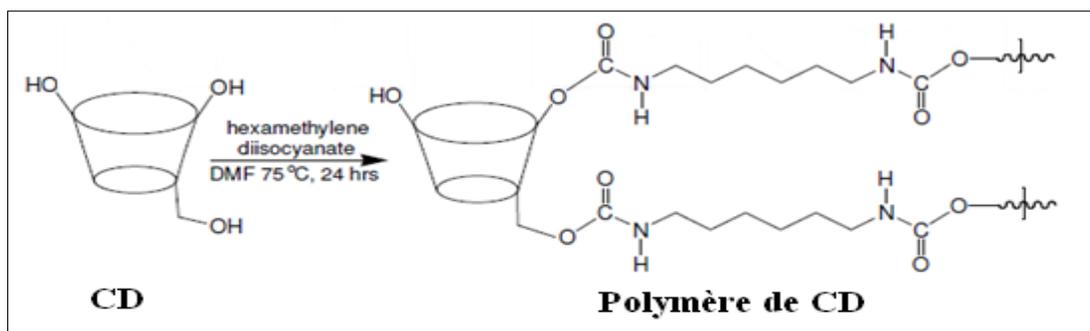


Figure III.9. Réticulation de CD en utilisant l'hexaméthylène diisocyanate comme agent de réticulation [59].

III.2.3 Polymérisation des CDs

La polymérisation des CD est obtenue par deux méthodes de synthèses telles que la polymérisation par addition et condensation. Pour la polymérisation par addition, la première étape est la synthèse d'un monomère contenant un groupe allyle, par exemple les cyclodextrines acryloyles ou méthacryloyles obtenues en faisant réagir les CD avec le nitrophenolacryloyle. Les monomères ont été copolymérisés avec d'autres monomères hydrosolubles comme l'acrylamide, l'acide acrylique et le vinylpyrrolidone [62-63]. Dans le cas de la polymérisation par condensation, les CD ont été couplées avec des polymères préalablement synthétisés en utilisant différents agents de couplage avec différentes fonctions. Les CD ont été attachées avec la polyallylamine et le chitosane caboxyméthylé en utilisant le diméthyl(aminométhyl)phosphine oxide (DMAP) et le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimidehydrochloride (EDC) comme agents de couplage [64]. Une synthèse typique de tels polymères est représentée sur la figure III.10.

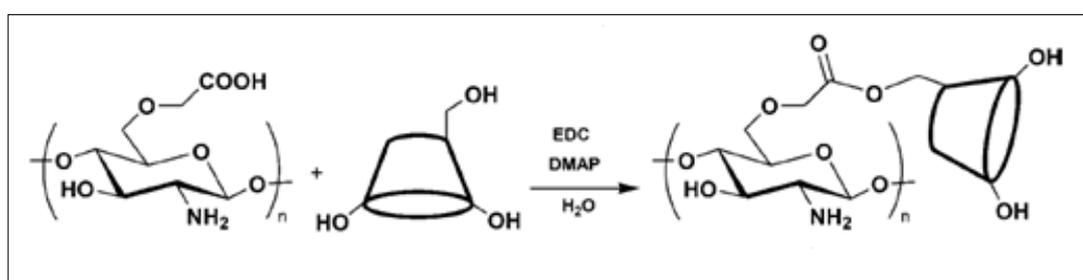


Figure III.10. Schéma de synthèse d'un polymère de CD avec le chitosane caboxyméthylé [64].

D'autres types de matériaux sont proposés dans la littérature et des exemples variés peuvent être trouvés dans les revues. Masahiko et coll. [65] ont par exemple synthétisé un polymère linéaire en utilisant le cinnamamide fonctionnalisé. Le groupe cinnamamide a été inclus dans la cavité de la cyclodextrine (Figure III.11).

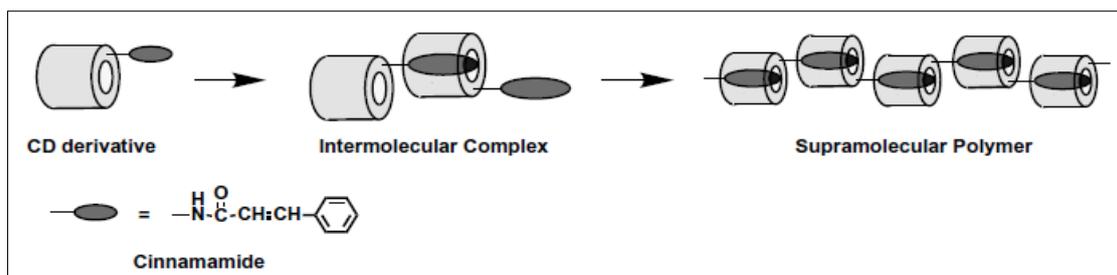


Figure III.11. Synthèse de polymères supramoléculaires formés par des cyclodextrines avec le cinnamamide [65].

Plusieurs travaux de synthèses ont décrit la formation d'un copolymère insoluble dans l'eau à partir de la β -CD et des co-monomères par exemple l'acrylate de *t*-butyle et le méthacrylate de méthyle [43]. En effet la teneur en CD dans le copolymère peut être contrôlée en faisant varier la teneur en co-monomère [66]. Une nouvelle méthode utilisée par Munteanu et coll. [67] pour synthétiser de nouveaux polymères à base de CD via la "chimie click" a conduit à une structure supramoléculaire d'une chaîne polymère en anneau. En utilisant le cuivre (I) comme catalyseur dans la réaction, le monométhacrylate de CD peut être obtenu avec un rendement et une pureté élevés (Figure III.12).

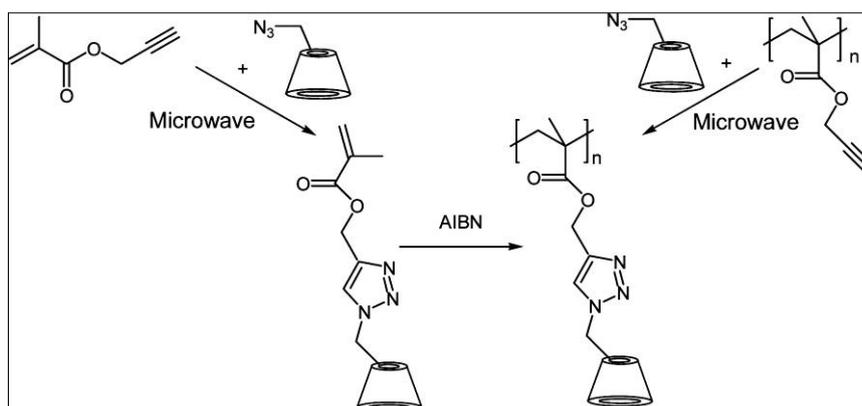


Figure III.12. Synthèse de monométhacrylate en utilisant la chimie click [65].

III.2.4 Greffage de cyclodextrines

Ces types de polymères peuvent être obtenus par immobilisation de CD sur un support polymérique par l'intermédiaire d'un agent couplant. Par exemple, à l'aide du N,N'-carbonyldiimidazole [68]. La β -CD peut être fixée sur les copolymères de méthacrylate de glycidyle et de méthacrylate d'éthylène glycol conduisant à un polymère d'une teneur de 30% en cyclodextrines. De même, la CD a été immobilisée sur un gel de silice chloré [69], du polystyrène [70], du polyuréthane [71] et du polysiloxane [72]. Dans la Littérature Sho et coll. [73] ont proposé d'utiliser l'épichlorohydrine comme agent de greffage, malgré sa toxicité et

sa dangerosité pour la santé et l'environnement [74]. Cet agent est très utilisé comme agent de pontage en milieu basique pour la synthèse de polymères à base de CD [75]. Le greffage a été obtenu par traitement du substrat par une base forte et mise en contact avec les CD et l'épichlorohydrine (1-chloro-2,3 epoxypropane) (Figure III.13).

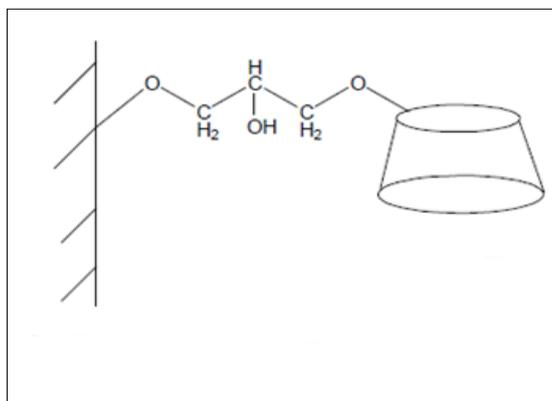


Figure III.13. Greffage de cyclodextrine sur support via l'épichlorohydrine

D'autres types de CDs greffées sur les fibres sont notamment capables de former des complexes d'inclusion avec des agents antibactériens. Les études réalisées par El Ghoul et coll. [76] ont permis de développer des propriétés antibiotiques des fibres de polyamide. La fonctionnalisation de ces matériaux par des CD greffées via l'acide citrique puis chargées de ciprofloxaciline (antibiotique) présente des effets vis-à-vis de différentes types de bactéries. Dans le même ordre d'idée, Jacobsen et coll. [77] ont étudié le greffage de β -CD avec l'hydroxyapatite ou le phosphore β -tricalcique. La réaction a été réalisée en deux étapes en utilisant le (3-glycidyloxypropyl) triméthoxysilane comme un agent de couplage (Figure III.14).

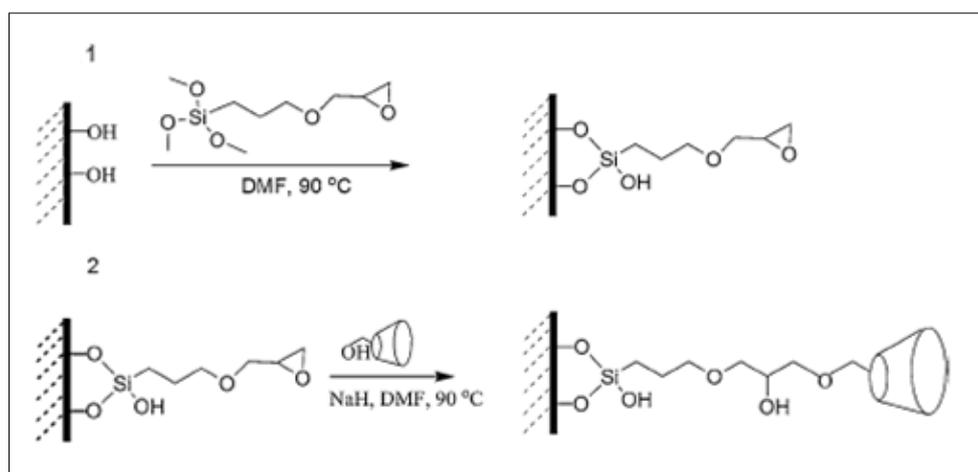


Figure III.14. Greffage de la cyclodextrine sur un support en utilisant 3-glycidyloxypropyl triméthoxysilane comme un agent de couplage [77].

On peut également citer Mallard et coll. [78] qui ont utilisé deux stratégies de greffage de CD sur la zéolithe avec une liaison covalente, en utilisant le (3-glycidyloxypropyl) triméthoxysilane comme un agent de couplage. Les matériaux formés sont capables d'inclure le toluène et l'orange de méthyle.

III.3 Synthèse des polymères de cyclodextrines solubles dans l'eau

L'avantage des polymères de CD hydrosolubles est que les constantes de stabilité des complexes polymère-substrat sont souvent plus importantes que celles des complexes CD/Substrat. Cette stabilité permet d'utiliser ces polymères surtout dans le domaine de la médecine et en chimie analytique surtout pour séparer les composés organiques dans les analyses d'électrophorèse [79]. En général, la synthèse de polymères de CD solubles dans l'eau nécessite une solution de CD diluée, un rapport CD/réactif moins élevé et une courte durée de réaction. Plusieurs auteurs ont largement étudié les conditions de réaction, y compris la vitesse de l'agitation et le volume du solvant, ainsi que la vérification de la reproductibilité de la réaction [55].

Fauci et coll. [80] ont étudié l'effet des polymères hydrosolubles tels que la carboxyméthylcellulose de sodium, l'hydroxypropyl-méthylcellulose, la polyvinylpyrrolidone, et le polyéthylène glycol 6000 sur l'amélioration de la solubilité du naproxène (un anti-inflammatoire). Le type de ces polymères est sous forme des composants ternaires, largement utilisés en médecine donnant le système médicament/CD [81]. Il existe d'autres polymères hydrosolubles synthétisés par Martel et coll. [82] en utilisant des acides polycarboxyliques (PCA) comme agent réticulant. Les fonctions acides de l'agent réticulant réagissent avec les groupes hydroxyles en donnant une réaction d'estérification. Cette réaction se produit suivant le schéma suivant (Figure III.15). Nous pouvons signaler que ce type de polymère est fixé sur un substrat de textile pour libérer des médicaments [83].

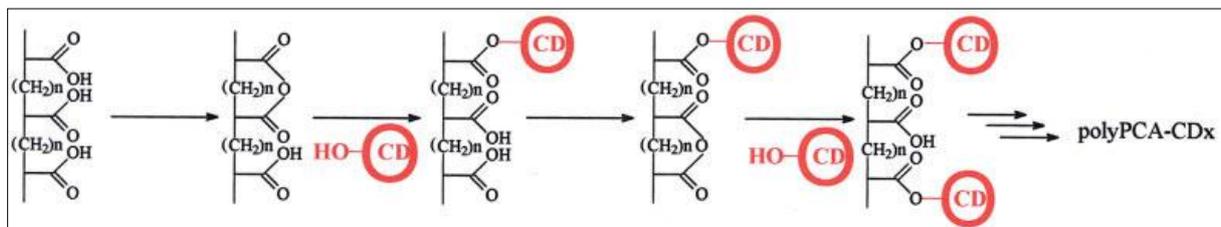


Figure III.15. Réaction de polycondensation entre PCA et les CD pour l'obtention de polymères [82].

III.4 Application des polymères de CD

Les polymères de CD ont connu un développement important durant ces dernières années. Leurs propriétés et leurs structures ont permis de fournir à la recherche un modèle d'études de complexation et d'adsorption. De nombreuses et diverses applications de polymères de CD sont décrites dans la littérature, en analysant leurs performances et leurs larges caractéristiques. En médecine, les applications des polymères de CD ont connu un essor par la formation de complexes d'inclusions avec divers médicaments hydrophobes. Ce principe permet de contrôler par exemple la stabilité et la solubilité des antibiotiques, de même ces polymères ont une capacité de séparation énantiosélective [84], *et* sont également utilisés dans le domaine de la formulation de médicaments [85-88]. Egawa et coll. [89] ont préparé des microsphères de polymères de CD à empreintes moléculaires (MIP) en utilisant le cholestérol et d'autres stéroïdes comme molécules cibles. Les interactions entre le cholestérol et le MIP sont généralement fortes et permet d'avoir un MIP capable de capturer le cholestérol [89]. Nous pouvons citer une autre application en chimie analytique, car les polymères utilisés servent surtout en séparation chirale (chromatographie liquide haute performance ou phase gazeuse, électrophorèse capillaire) [85].

La formation de complexes d'inclusion par les polymères de CD est mise à profit, non seulement dans le domaine pharmaceutique, mais aussi dans le domaine des textiles [90-95] et en agriculture [96-98]. D'autres études sur ces matériaux concernent la protection de l'environnement pour le piégeage de composés volatils [100-101], ou d'autres domaines tels que la catalyse. En effet, les polymères de CD peuvent stabiliser les nanoparticules métalliques de valence (0) pour les utiliser dans des réactions d'hydrogénation en phase aqueuse et gazeuse. De même, ils sont considérés comme des agents multi-tache pour la nanocatalyse [102-108]. A ce jour, les polymères de CD peuvent jouer un rôle important dans la science environnementale surtout dans le traitement des eaux, dans le but d'éliminer les contaminants organiques et les éléments traces métalliques [109-113].

Une attention a été portée sur les polymères insolubles, car ils peuvent être utilisés comme une nouvelle technologie de traitement des eaux pour remplacer les adsorbants existants actuellement. Ils pourraient en effet remplacer les charbons actifs pour le piégeage des polluants organiques ou les résines pour le piégeage des éléments traces dans l'eau [114]. Ces polymères peuvent également être recyclés, ce qui réduit à la fois l'impact sur l'environnement et le coût de l'application de traitement [115]. Le tableau III.3 présente différentes applications des polymères de CD.

Tableau III.3. Quelques applications des polymères de CD [45]

Polymères	Applications	Références
β - et γ -CD réticulés avec du chitosane	Encapsulation de la caféine et d'extraits naturels amers	[116]
β -CD avec l'un des agents réticulants suivants : l'épichlorhydrine, le carbonate de diphenyle, le diisocyanate d'hexaméthylène et propargyl- β -CD avec le 1,3-bis (azidométhyl) benzène	Désamérisation par adsorption de la naringine, du limonène et de la caféine.	[117]
β -CD avec l'épichlorohydrine	Dépollution des eaux usées	[118]
	Libération d'huile essentielle	[101]
	Rétention de composés aromatiques d'huile essentielle	[100]
	Adsorption des pesticides dans l'eau	[119]
	Elimination du Cu^{2+} (aq)	[120]
β -CD avec l'acrylamide anionique et cationique	Récupération assistée du pétrole	[121]
Cyclodextrines greffées et réticulées chimiquement	Libération de médicaments à partir d'hydrogels	[122]
β -CD, l'acide acrylique, le N, N'-méthylène bisacrylamide	Elimination d'éléments traces métalliques par l'hydrogel	[123]
Monométhacrylate de β -CD copolymérisé avec du N-isopropylacrylamide	Libération de médicaments	[67]
β -CD/acide citrique	Libération de médicaments	[124]

CD réticulé avec du 4,4'-méthylènebis (isocyanate de phényle)	Elimination de la patuline du jus de pomme	[125]
Le méthacrylate de glycidyle, seul ou en combinaison avec des β -CD	Incorporation d'insecticide dans les textiles de coton	[126]
polymère liquide β -CD-ionique avec 1-benzylimidazole et réticulé en utilisant du toluène diisocyanate	Haute capacité de sorption et de piégeage de phénols et l'arsenic (V)	[127]
Alcool polyvinylique / glutaraldéhyde membranes réticulés avec β -CD	Traitement des déchets liquides de l'industrie textile	[128]

III.5 Conclusion

Ce chapitre permet de présenter une idée générale sur les propriétés et les applications des CD et des polymères de CD. Les structures et les propriétés de ces matériaux ont été examinées en décrivant leur capacité à former des complexes d'inclusion. De plus, les complexes formés peuvent être mis en évidence par différentes techniques analytiques brièvement présentées.

Nous avons montré que plusieurs CD peuvent être liées chimiquement par des agents de couplage, afin de former des polymères solubles et/ou insolubles dans l'eau. Un bilan des techniques de synthèses a également été présenté montrant les différentes voies de synthèses et les diverses applications de polymères selon la nature des composés à piéger.

Dans la suite de cette étude, nous avons donc décidé de synthétiser différents polymères de CD (solubles et insolubles dans l'eau), afin d'obtenir des adsorbants permettant par la suite de piéger des contaminants organiques trouvés dans des échantillons réels ou de complexer des éléments traces métalliques.

Références bibliographiques

- [1] F. Schardinger, *Z. Unters. Nahr.u. Genussm* 6 (1903) 865.
- [2] F. Schardinger, *Wien Klin Wochenschr* 16 (1903) 468.
- [3] D. French, *Advances in Carbohydrate Chemistry* 12 (1957) 189.
- [4] J. Szejtli, *Chemical Reviews* 98 (1998) 1743.
- [5] H. Pringsheim, *Chemistry of the Saccharides*, *Mc Graw-Hill*, New York (1932).
- [6] H. Pringsheim, R. P. Walton, *Chemical Catalog Company*, New York (1928).
- [7] A. R. Hedges, *Chemical Reviews* 98 (1998) 2035-2044.
- [8] W. Saenger, *Angewandte Chemie International Edition* 19 (1980) 344.
- [9] K. Freudenberg, F. Cramer, H. Plieninger, German patent No. 895, 769, (1953).
- [10] J. Szejtli, *Pure and Applied Chemistry* 76 (2004) 1825.
- [11] K. H. Frömring, J. Szejtli, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht/Boston/London, (1994).
- [12] R. Challa, A. Ahuja, J. Ali, R. K. Khar, *AAPS Pharmscitech* 6 (2005) E329-E357
- [13] G. Mosher, D.O. Thompson, *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*, Volume 19 (2000) 49-88, New York.
- [14] L. Szente, J. Szejtli, *Advanced Drug Delivery Reviews* 36 (1999) 17-28.
- [15] B. EVRARD, Etude des interactions entre les cyclodextrines et les membranes liposomales ou biologiques, Thèse de doctorat. Faculté de Médecine, Université de Liège. Liège. (2010).
- [16] K. H. Frömring, J. Szejtli, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, (1994) 224 p.
- [17] R. Alfonsi, D. Attivi, A. Astier, M. Socha, S. Morice, S. Gibaud, *Annales Pharmaceutiques Françaises* (2013).
- [18] D. R. Hoffman, P. P. Anderson, C. M. Schubert, M. B. Gault, W. J. Blanford, T. R. Sandrin, *Bioresource Technology* 101 (2010) 2672-2677.
- [19] W. Sanger, J. Jacob, K. Gessler, T. Steiner, D. Hoffman, H. Sanbe, K. Koizumi, S. M. Smith, T. Takaha, *Chemical Reviews* 5 (1998) 1787.
- [20] L. X. Song, L. Bai, X. M. Xu, S. Z. Pan, *Coordination Chemistry Reviews* 253 (2009) 1276.
- [21] M. E. Brewster, T. Loftsson, *Advanced Drug Delivery Reviews* 59 (2007) 645-666.
- [22] T. Loftsson, P. Jarho, M. Másson, T. Järvinen, *Expert Opinion on Drug Delivery* 2 (2005) 335-351.

- [23] G. Piel, S. Moutard, B. Perly, S. Henry de Hassonville, P. Bertholet, V. Barillaro, M. Piette, L. Delattre, B. Evrard, *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 14 (2004) 87-91.
- [24] L. Fielding, *Tetrahedron* 56 (2000) 6151-6170.
- [25] M. S. Ibrahim, I. S. Shehatta, A. A. Al-Nayeli, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 28 (2002) 217-225.
- [26] N. Szaniszló, E. Fenyvesi, J. Balla, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 53 (2005) 241.
- [27] I. N. Topchieva, A. E. Tonelli, I. G. Panova, E. V. Matuchina, F. A. Kalashnikov, V. I. Gerasimov, C. C. Rusa, M. Rusa, M. A. Hunt, *Langmuir* 20 (2004) 9036-9043.
- [28] N. Pravin, A. Basaheb, D. Neha, K. Vilasro, H. Rajashree, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 65 (2009) 377-383.
- [29] A. Farcas, N. Jarroux, A. M. Farcas, V. Harabagiu, P. Guegan, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 1 (2006) 55-60.
- [30] H. Jiao, S. H. Goh, S. Valiyaveetil, *Macromolecules* 35 (2002) 1399-1402.
- [31] I. Mallard, L. W. Städe, S. Ruellan, P. Andreas, L. Jacobsen, K. L. Larsen, S. Fourmentin, *Physicochemical and Engineering Aspects* 482 (2015) 50-57.
- [32] P. Blach, S. Fourmentin, D. Landy, F. Cazier, G. Surpateanu, *Chemosphere* 70 (2008) 374-380.
- [33] S. Fourmentin, A. Ciobanu, D. Landy, G. Wenz, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 9 (2013) 1185-1191.
- [34] K. L. Salipira, B. B. Mamba, R. W. Krause, T. J. Malefetse, S. H. Durbach, *Environmental Chemistry Letters* 5 (2007) 13-17.
- [35] H. S. Mhlongo, B. B. Mamba, R. W. Krause, *Physics and Chemistry of the Earth* 34 (2009) 819-824.
- [36] K. Mphahlele, M. S. Onyango, S. D. Mhlanga, *Journal of Environmental Chemical Engineering* xxx (2015) xxx-xxx.
- [37] R. Allabashia, M. Arkasb, G. Hormanna, D. Tsiourvasb, *Water research* 41 (2007) 476-486.
- [38] H. Liu, X. Cai, Y. Wanga, J. Chen, *Water Research* 45 (2011) 3499-3511.
- [39] G. Mamba, X. Y. Mbianda, P. P. Govender, B. B. Mamba, R. W. Krause, *Journal of Applied Sciences* 10-11 (2010) 940-949.
- [40] J. Charles, C. Bradu, N. Morin-Crini, B. Sancey, P. Winterton, G. Torri, P. M. Badot, G. Crini, *Journal of Saudi Chemical Society* (2013).
- [41] C. Viglianti, C. Brauer, V. Laforest, J. Bourgois, Congrès International Gestion Déchets Solides et Développement Durable (GDS/DD), Hammamet, Tunisia (2008).

- [42] E. Y. Ozmen, M. Sezgin, A. Yilmaz, M. Yilmaz, *Bioresource Technology* 99 (2008) 526–531.
- [43] E. M. M. Del Valle, *Process Biochemistry* 39 (2004) 1033.
- [44] N. Prasad, D. Strauss, G. Reichardt, European Patent1, 84-625 (1999).
- [45] C. F. Cano, M. Y. Pedram, C. O. Azar, *Molecules* 19 (2014) 14066-14079.
- [46] R. Klimaviciute, A. Riauka, A. Zemaitaitis, *Journal of Polymer Research* 14 (2007) 67.
- [47] A. Romo, F. J. Peñas, X. Sevillano, J. R. Isasi, *Journal of Applied Polymer Science* 100 (2006) 3393.
- [48] G. Crini, S. Bertini, G. Torri, A. Naggi, D. Sforzini, C. Vecchi, L. Janus, Y. Lekchiri, M. Morcellet, *The Journal of Applied Polymer Science* 68 (1998) 1973.
- [49] G. Crini, N. Morin, J. C. Rouland, L. Janus, M. Morcellet, S. Bertini, *European Polymer Journal* 38 (2002) 1095-1103.
- [50] W. H. Binder, R. Zirbs, *Advances in Polymer Technology* 207 (2007) 1-78.
- [51] G. Crini, P. M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées ; Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses universitaires de Franche-Comté (2007).
- [52] M. Kitaoka, K. Hayashi, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 44-1 (2002) 429-431.
- [53] F. Zha, S. Li, Y. Chang, *Carbohydrate Polymers* 72-3 (2008) 456-461.
- [54] L. Ducoroy, B. Martel, B. Bacquet, M. Morcellet, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 57-1 (2007) 271-277.
- [55] S. Berto, M. C. Bruzzoniti, R. Cavalli, D. Perrachon, E. Prenesti, T. Sarzanini, F. Trotta, W. Tumiatti, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 57-1 (2007) 631-636.
- [56] E. Renard, A. Deratani, G. Volet, B. Sebillier, *European Polymer Journal* 33 (1997) 49.
- [57] G. Crini, C. Cosentino, S. Bertini, A. Naggi, G. Torri, C. Vecchi, L. Janus, M. Morcellet, *Carbohydrate Research* 308 (1998) 37.
- [58] G. Crini, N. Morin, J. C. Rouland, L. Janus, M. Morcellet, S. Bertini, *European Polymer Journal* 38(2002) 1095.
- [59] A. Romo, F. J. Penas, J. R. Isai, *Journal of Colloid and Interface Science* 279 (2004) 55.
- [60] T. R. Thatiparti, H.A. von Recum, *Macromolecular Bioscience* 10 (2010) 82-90.
- [61] M. Bhaskar, P. Aruna, R. Jeevan, G. Jeevan, G. Radhakrishnan, *Analytica Chimica Acta* (2004), 509-39.
- [62] A. Harada, M. Furue, S. Nozakura, *Macromolecules* (1976) 9-701

- [63] M. Furue, A. Harada, S. Nozakura, *Polymer Letters Edition* (1975) 13-357
- [64] A. Binello, B. Robaldo, A. Barge, R. Cavalli, G. Cravotto, *Journal of Applied Polymer Science* 107 (2008) 2549–2557.
- [65] M. Masahiko, K. Yoshinori and H. Akira, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 50 (2004) 57.
- [66] A. E. Tonelli, Cyclodextrins, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 60 (2007) 197-202.
- [67] M. Munteanu, S. Choi, H. Ritter, *Macromolecules* 41 (2008) 9619-9623.
- [68] M. Horie, M. Chiwa, *Japanese Kokai Tokkyo Koho* 63 (1988) 314201.
- [69] S. Shiraishi, M. Komiyama, H. Hirai, Bull, *Chemical Society of Japan* 59-2 (1986) 507.
- [70] I. Tabushi, N. Shimizu, K. Yamamura, *Japanese Kokai Tokkyo Koho* 79 (1979) 60761.
- [71] M. Yoshinaga, *Japanese Kokai Tokkyo Koho* 05 (1993) 032704.
- [72] V. Schurig, D. Schmalzing, M. Schleimer, *Angewandte Chemie International Edition* 103 (1991) 994.
- [73] Y. Shao, B. Martel, M. Morcellet, M. Weltrowski, C. Crini, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 25(1-3) (1996) 209-212.
- [74] G. Crini, *Progress in Polymer Science* 30-1 (2005) 38-70.
- [75] G. Crini, M. Morcellet, *Journal of Separation Science* 25-13 (2002) 789-813.
- [76] Y. El Ghouli, N. Blanchemain, T. Laurent, C. Campagne, A. El Achari, S. Roudesli, M. Morcellet, B. Martel, H. F. Hildebrand, *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 1392-1400.
- [77] P. A. L. Jacobsen, J. L. Nielsen, M. V. Juhl, N. Theilgaard, K. L. Larsen, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 72(1-2) (2011) 173-181.
- [78] I. Mallard, L. W. Städe, S. Ruellan, P. A. L. Jacobsen, K. L. Larsen, S. Fourmentin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 482 (2015) 50-57.
- [79] X. Y. Shi, R. F. Fan, Y. Q. Zhang, J. L. Gu, R. N. Fu, *Chinese Chemical Letters* 11-1 (2000) 69.
- [80] M. T. Faucci, P. Mura, *Drug Development and Industrial Pharmacy* 27 (2001) 909-917.
- [81] T. Loftsson, M. Brewster, M. Másson, *American Journal of Drug Delivery* 2 (2004) 261-275.
- [82] B. Martel, D. Ruffin, M. Weltrowski, Y. Lekchiri, M. Morcellet, *Journal of Applied Polymer Science* 97 (2005) 433-442.
- [83] J. Junthip, N. Tabary, L. Leclercq, B. Martel, *Carbohydrate Polymers* 126 (2015) 156-167.
- [84] Z. Zhang, M. Wu, R. Wu, J. Dong, J. Ou, H. Zou, *Analytical Chemistry* 83-9 (2011) 3616-3622.

- [85] H. Asanuma, T. Akiyama, K. Kajiya, T. Hishiya, M. Komiyama, *Analytica Chimica Acta* 435 (2001) 25-33.
- [86] Y. Egawa, Y. Shimura, Y. Nowatari, D. Aiba, K. Juni, *International Journal of Pharmaceutics* 293 (2005) 165-170.
- [87] E. Fenyvesi, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistr* 6 (1988) 537-545.
- [88] J. Szeman, E. Fenyvesi, J. Szejtli, H. Ueda, Y. Machida, T. Nagai, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 5 (1987) 427-431.
- [89] H. J. Buschmann, D. Knittel, E. Schollmever, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 40 (3) (2001) 169-172.
- [90] V. A. Dehabadi, H. J. Buschmann, J. S. Gutmann, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, DOI 10.1007/s10847-013-0368-0
- [91] B. Martel, M. Weltrowski, D. Ruffin, M. Morcellet, *Journal of Applied Polymer Science* 83 (2002) 1449-1456.
- [92] D. Ruffin, M. Weltrowski, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 44 (2002) 443-446.
- [93] B. Voncina, M. Le Marechal, *Journal of Applied Polymer Science* 96 (2005) 1323-1328.
- [94] B. Voncina, V. Vivod, W. T. Chen, *Journal of Applied Polymer Science* 113 (2009) 3891-3895, 18.
- [95] L. Ducoroy, B. Martel, M. Bacquet, M. Morcellet, *Journal of Applied Polymer Science* 103 (2007) 3730-3738.
- [96] L. D. Wilson, M. H. Mohamed, R. Guo, D. Y. Pratt, J. H. Kwon, S. T. Mahmud, *Journal of Agromedicine* 15-2 (2010) 105-16.
- [97] D. W. Lee, H. Mohamed, L. Christopher, L. Berhaut, *Materials* 4 (2011) 1528-1542.
- [98] T. Kawakami, I. Nishi, T. Kishi, S. Onodera, *Organohalogen Compounds* 70 (2008) 2344-2347.
- [99] K. M. Nowak, A. Miltner, M. Gehre, A. Schaeffer, M. Kaestner, *Environmental Science and Technology* 45 (2011) 999-1006.
- [100] A. Ciobanu, I. Mallard, D. Landy, G. Brabie, D. Nistor, S. Fourmentin, *Food Chemistry* 138 (2013) 291-297.
- [101] A. Ciobanu, I. Mallard, D. Landy, G. Brabie, D. Nistor, S. Fourmentin, *Carbohydrate Polymers* 87 (2012) 1963-1970.
- [102] S. Noël, B. Léger, A. Ponchel, K. Philippot, A. D. Nowicki, A. Roucoux, E. Monflier, *Catalysis Today* 235 (2014) 20-32.
- [103] L. Strîmbu, J. Liu, A. E. Kaifer, *Langmuir* 19 (2003) 483-485.

- [104] J. Liu, J. Alvarez, W. Ong, E. Román, AE Kaifer, *Langmuir* 17 (2001) 6762-6764.
- [105] J. Liu, W. Ong, A. E. Kaifer, C. Peinador, *Langmuir* 18 (2002) 5981-5983.
- [106] L. A. Godínez, J. Lin, M. Munoz, A.W. Coleman, S. Rubin, A. Parikh, T. A. Zawodzinski, D. Loveday, J. P. Ferraris, A. E. Kaifer, *Langmuir* 14 (1998) 137-144.
- [107] J. Liu, W. Ong, E. Román, M. J. Lynn, A. E Kaifer, *Langmuir* 16 (2000) 3000-3002.
- [108] F. Hapiot, A. Ponchel, S. Tilloy, E. Monflier, *Comptes Rendus Chimie* 14 (2011) 149-166.
- [109] B. Sancey, G. Trunfio, J. Charles, P. M. Badot, G. Crini, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 70 (2011) 315-320.
- [110] R. Kleine, P. Hamera, *Chemie in Labor und Biotechnik* 48 (1997) 335-338.
- [111] A. Bibby, L. Mercier, *Green Chemistry* 5 (2003) 15-19.
- [112] M. Ma, D. Li, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 872-874.
- [113] B. B. Mamba, R. W. Krause, T. J. Malefetse, E. N. Nxumalo, *Environmental Chemistry Letters* 5 (2007) 79-84.
- [114] R. Considine, R. Denoyel, P. Pendleton, R. Schumann, S. H. Wong, *Physiochemical and Engineering Aspects* 179 (2001) 271.
- [115] B. B. Mamba, R. W. M. Krause, T. J. Malefetse, S. D. Mhlanga, S. P. Sithole, K. L. Salipira, E. N. Nxumalo, *Water SA* 33 (2007) 223.
- [116] A. Binello, G. Cravotto, G. M. Nano, P. Spagliardi, *Flavour and Fragrance Journal* 19 (2004) 394-400.
- [117] A. Binello, B. Robaldo, A. Barge, R. Cavalli, G. Cravotto, *Journal of Applied Polymer Science* 107 (2008) 2549-2557.
- [118] N. Morin-Crini, G. Crini, *Progress in Polymer Science* 38 (2013) 344-368.
- [119] H. Liu, X. Cai, Y. Wang, J. Chen, *Water Research* 45 (2011) 3499-3511.
- [120] M. T. Sikder, M. S. Islam, T. Kikuchi, J. Suzuki, T. Saito, M. Kurasaki, *Water Environment Research* 86 (2014) 296-304.
- [121] J. Zhou, H. Ritter, *Journal of Chemistry* 1 (2010) 1552-1559.
- [122] C. A. Lorenzo, A. Concheiro, *In Biotechnology Annual Review*; El-Gewely, M.R., Ed.; Elsevier: Clayton, Australia, Volume 12, (2006) pp. 225-268.
- [123] W. Y. Huang, S. T. Davidge, J. Wu, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 53 (2013) 615-630.
- [124] J. H. Montelongo, N. Naveas, S. Degoutin, N. Tabary, F. Chai, V. Spampinato, G. Ceccone, F. Rossi, V. Torres-Costa, M. Manso-Silvan, *Carbohydrate Polymers* 110 (2014) 238-252.
- [125] T. Shirasawa, M. Ueda, M. Appell, T. Goto, *Mycotoxins* 63 (2013) 1-8.

- [126] A. Hebeish, S. M. El-Sawy, M. Ragaï, I. A. Hamdy, M. K. El-Bisi, F. A. Abdel-Mohdy, *Carbohydrate Polymers* 99 (2014) 208-217.
- [127] M. Raoov, S. Mohamad, M. Abas, *International Journal of Molecular Sciences* 15 (2013) 100-119.
- [128] D. Ghemati, D. Aliouche, *Journal of Applied Spectroscopy* 81 (2014) 257-263.

CHAPITRE 4 :
Synthèse,
caractérisation et
applications des
polymères de
cyclodextrines

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse de deux types de polymères à base de CD. Comme nous avons pu voir précédemment, les différentes méthodes de synthèses ainsi que l'utilisation de différents agents réticulants permettent d'obtenir des polymères solubles ou insolubles dans l'eau. Nous avons ainsi effectué la synthèse de différents polymères solubles et insolubles que nous avons caractérisés dans le but de déterminer leurs structures et leurs propriétés.

Dans un second temps, nous avons étudié la performance de ces polymères de CD dans le piégeage de composés organiques et/ou la complexation d'ions métalliques. Notre but était d'utiliser ces matériaux dans un intérêt environnemental, afin de traiter les eaux usées. Suivant la nature des polymères (soluble ou insoluble dans l'eau) et des groupements fonctionnels, ces derniers peuvent être utilisés sélectivement pour des substrats. Les polymères insolubles dans l'eau ont été utilisés pour piéger les polluants organiques, alors que les polymères solubles ont été utilisés pour complexer quelques éléments traces métalliques afin de les faire précipiter.

IV.2 Synthèse des polymères de CD

IV.2.1 Synthèse des polymères de CD insolubles dans l'eau

Nous avons réalisé la synthèse de plusieurs polymères de β -CD en utilisant différents agents réticulants (schéma 1). Les polymères synthétisés sont obtenus en respectant le protocole décrit par Trotta et coll. [1] avec de légères modifications. Dans un ballon, nous avons introduit 5 g de β -CD anhydre (4,405 mmol) avec 100 ml de diméthylformamide anhydre (DMF) pour avoir une meilleure homogénéité du mélange. Ensuite, les agents réticulants ont été ajoutés avec un rapport 1 : 4, le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 4 h à une température de 70°C. Les polymères formés sont ensuite précipités, filtrés, lavés par l'addition d'un excès de méthanol, et séchés pendant une nuit dans l'étuve à 60°C. Cinq polymères de β -CD ont été préparés en utilisant le toluène diisocyanate (TDI), le diisocyanate d'isophorone (IPDI), le diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI), le carbonyl diimidazole (CDI) et carbonate de diphenyle (DPC) comme agents réticulants (Schéma IV.1).

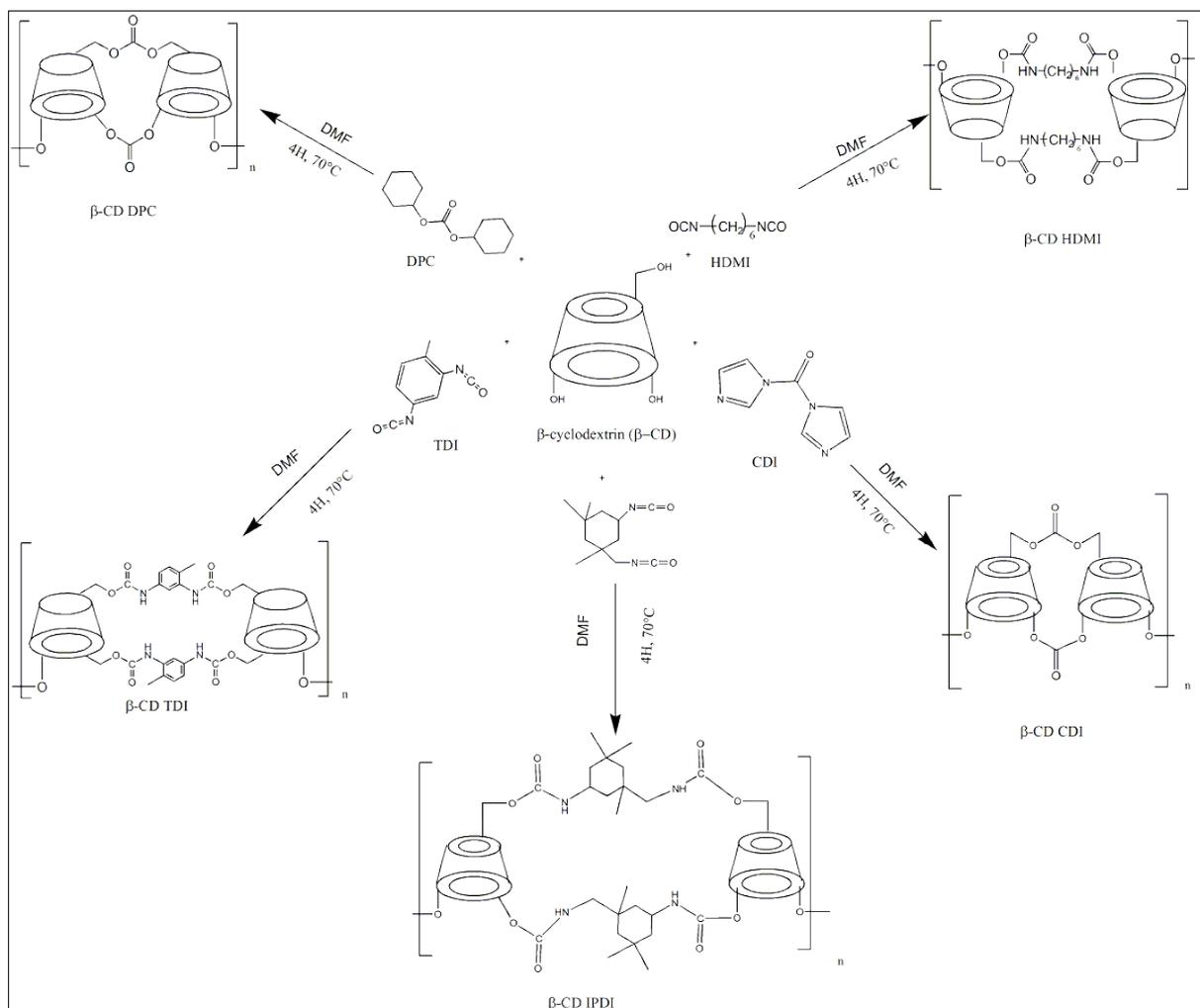


Schéma IV.1. Schéma de synthèse des polymères insolubles de β-CD

Le tableau suivant donne le rendement de la synthèse de ces polymères.

Tableau IV.1. Différents rendements de synthèse des polymères de β-CD

Polymères	Rendements de synthèse
β-CD/IPDI	80%
β-CD/TDI	90%
β-CD/CDI	81%
β-CD/HMDI	85%
β-CD/DPC	95%

IV.2.2 Synthèse des polymères de CD solubles dans l'eau

De nombreuses synthèses décrivent la formation de polymères solubles. Pour réaliser la synthèse, nous nous sommes basés sur le protocole décrit par Trotta et coll. [2]. La synthèse a été réalisée dans le DMSO à 80°C pendant 4h en introduisant dans un ballon 2g de β -CD anhydre (1,76 mmol) et 1ml de triéthylamine (qui joue le rôle d'un catalyseur pour activer les groupements hydroxyles de la β -CD). L'agent réticulant, le pyromellitic dianhydride (PMDA) a été ajouté avec un rapport 1 :8 (1,53g ; 7,048 mmol) (Schéma IV.2). Le produit final est précipité en ajoutant un excès d'éther diéthylique. Le produit obtenu est ensuite filtré sous vide. Le polymère est solubilisé dans l'eau ultra-pure, lyophilisé et conservé dans un dessiccateur. Le polymère a été obtenu avec un bon rendement (89%).

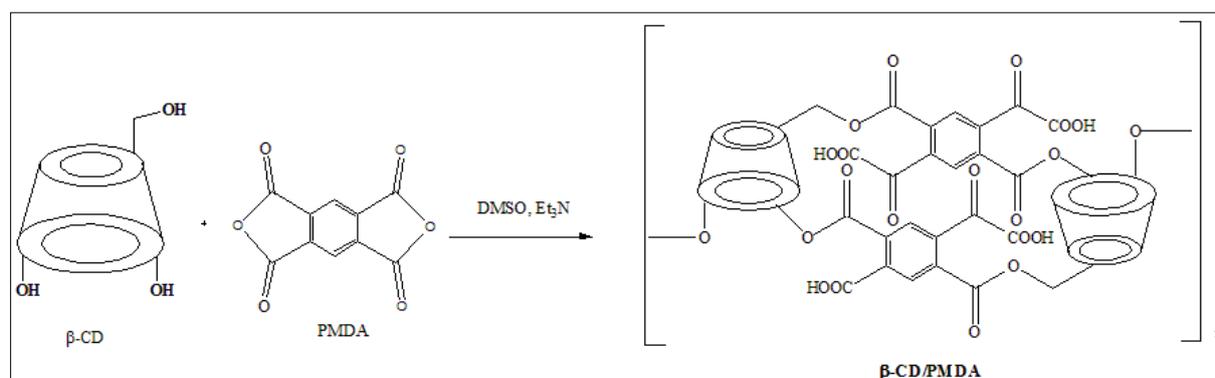


Schéma 2. Schéma de synthèse du polymère β -CD/PMDA

IV.3 Caractérisation des polymères de CD

IV.3.1 Caractérisation des polymères insolubles dans l'eau

IV.3.1.1 Spectroscopie Infrarouge (IR)

La technique de l'infrarouge a été utilisée pour caractériser les polymères synthétisés. Les analyses ont été réalisées sur un spectrophotomètre FTIR, Spectrum BX Perkin Elmer (2007).

D'après les résultats d'analyses présentés sur la figure IV.1, nous avons constaté la disparition du pic d'isocyanate à 2273 cm^{-1} dans les spectres des trois polymères (β -CD/IPDI, β -CD/TDI, β -CD/HMDI) synthétisés par les agents réticulants ayant une fonction isocyanate. Ceci confirme la synthèse de polymères, et indique l'apparition de nouvelles bandes à $2920\text{--}2970\text{ cm}^{-1}$ et 2328 cm^{-1} correspondant respectivement à C-H, -NH. En ce qui concerne les deux autres polymères (β -CD/CDI, β -CD/DPC), leurs spectres montrent une nouvelle bande à $1740\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la fonction carbonyle C=O de l'agent réticulant. Le spectre

relatif à la cyclodextrine présente un large pic à 3282 cm^{-1} qui correspond aux groupements OH et à 2900 cm^{-1} un pic correspondant à la chaîne aliphatique CH. Le spectre présente également un pic à 1675 cm^{-1} pour la β -CD, qui correspond à la vibration des groupements O–H qui disparaît dans les spectres des polymères.

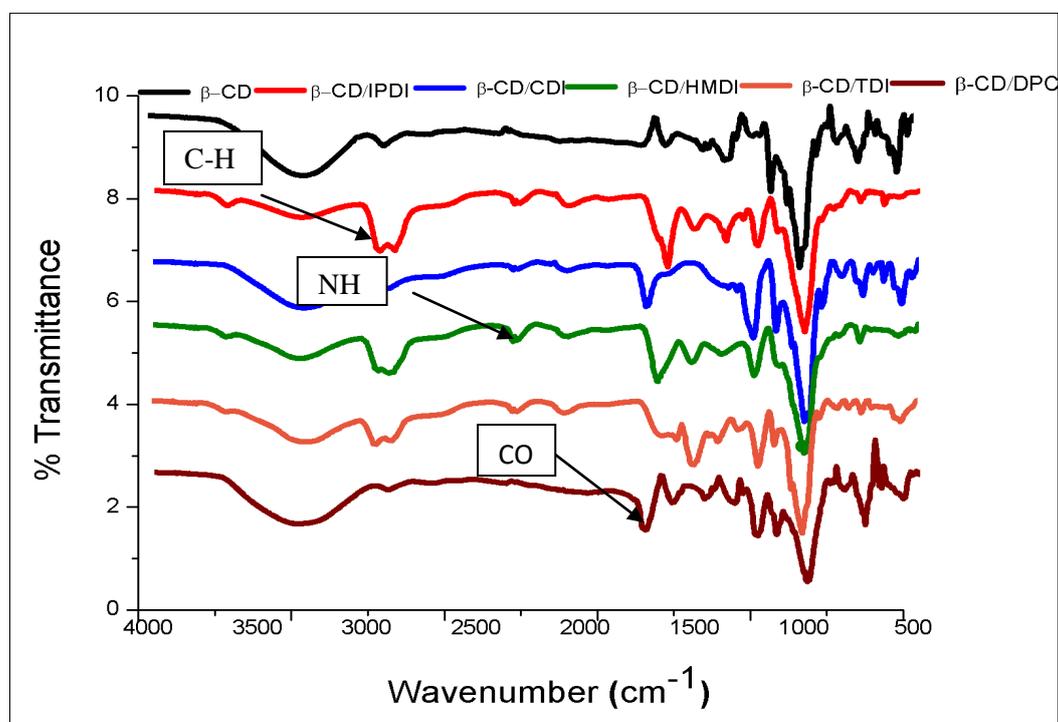


Figure IV.1. Spectres infrarouge des différents polymères synthétisés

IV.3.1.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La technique d'analyse calorimétrique différentielle est une méthode qui permet de caractériser, mesurer, et étudier les transformations de flux de chaleur associés aux différents phénomènes thermiques produits par de nombreux matériaux pendant leur chauffage ou leur refroidissement. Trois paramètres caractéristiques peuvent être déterminés à l'aide de cette technique. Cette technique concerne les composés ayant une température de fusion (T_f) en dessous ou en dessus de celle de dégradation de la CD. Elle a été utilisée par Farcaset coll. [3] pour montrer que les complexes CD/invité provoquent une diminution et une disparition du pic endothermique de fusion de la molécule invitée qui dépend de la nature de complexation.

Les propriétés thermiques des polymères sont étudiées à l'aide d'une DSC TA instruments Q200. Les échantillons d'une masse comprise entre 3 et 15 mg sont hermétiquement scellés dans des capsules en aluminium et sont chauffés avec une pente de

10°C.min⁻¹ de 10 à 250°C sous un flux d'azote. Une courbe DSC typique de chacune des cinq polymères étudiées, obtenue dans ces conditions, est présentée sur la figure IV.2.

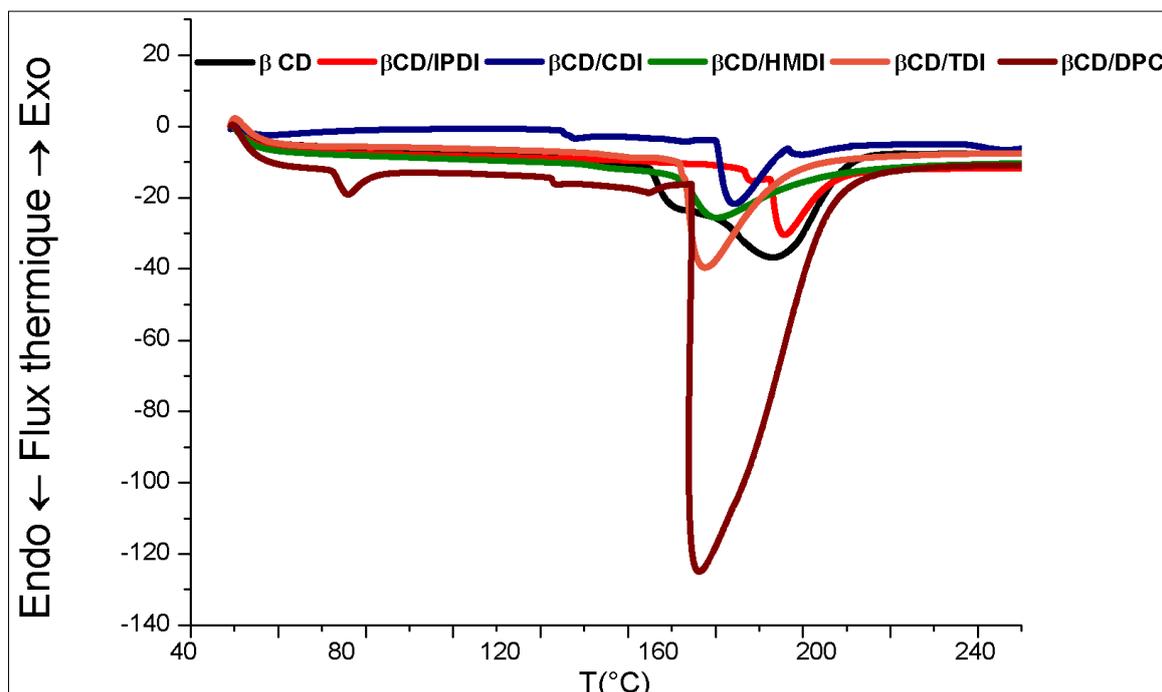


Figure IV.2. Spectres DSC des différents polymères insolubles synthétisés

Les courbes DSC des polymères montrent des pics endothermiques qui correspondent au point de fusion de ces composés. Nous pouvons remarquer, que les polymères ont des températures de fusion différentes de celle de la β -CD (Tableau IV.2), ce qui confirme la formation des polymères.

Tableau IV.2. Différentes températures de fusion des polymères de β -CD

Composé	Température de fusion (T_f °C)
β -CD	186
β -CD/IPDI	190
β -CD/CDI	176
β -CD/HMDI	172
β -CD/TDI	170
β -CD/DPC	167

IV.3.1.3 Mesure de la surface spécifique par la BET

Les polymères peuvent présenter des pores de tailles variables qui peuvent favoriser l'adsorption des molécules. La valeur de la surface spécifique est directement liée à la

porosité du matériau. Les aires spécifiques ont été mesurées par la méthode BET (Brauner Emmett Teller) à l'aide d'un appareil Qsurf M1 (Thermo Electron). La mesure est liée à l'adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (- 196°C) par le polymère. Une masse de 50 à 100 mg de produit est introduite dans la cellule BET puis l'échantillon est dégazé pendant 30 minutes (sous balayage à l'azote à une température de 90°C) et pesé à nouveau pour déterminer la masse perdue lors du dégazage. Après le dégazage, la mesure se déroule en deux étapes : l'adsorption et la désorption au cours lesquelles la variation de la conductivité thermique d'un mélange gazeux constitué de 30% d'azote (gaz adsorbé) et de 70% d'hélium (gaz vecteur) est mesurée. L'adsorption se déroule à la température de l'azote liquide (- 196°C). Cette température permet à l'azote d'être physisorbé. Lorsque cette étape est terminée, l'échantillon est ramené à température ambiante ce qui induit une désorption de l'azote. L'azote désorbé est quantifié par un catharomètre ce qui permet de calculer la valeur de l'aire spécifique en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

La détermination de la surface spécifique par la méthode BET a été réalisée pour les cinq polymères. Nous avons obtenu de petites valeurs de surface qui sont presque négligeables ($0,5 \leq x \leq 1$) pour le β -CD/DPC et le β -CD/IPDI. L'aire spécifique de β -CD/CDI présente une valeur de $2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, celle de β -CD/HMDI est de $4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et celle de β -CD/TDI est égale à $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les valeurs des aires spécifiques des polymères obtenus sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature [4]. L'ensemble des polymères étudiés présentent une aire spécifique moins importante que les autres adsorbants (silice, charbon actif,...).

IV.3.2 Caractérisation du polymère soluble dans l'eau

IV.3.2.1 Spectroscopie Infrarouge (IR)

D'après les résultats d'analyses qui sont montrés sur la figure IV.3, nous avons constaté la formation de polymère avec l'apparition du pic correspondant à C=O à 1710 cm^{-1} du à la formation d'un ester après l'ouverture du dianhydride cyclique. De nouvelles bandes à 1296 cm^{-1} et 1433 cm^{-1} sont également détectées et correspondent respectivement aux groupements OH et C=O du groupe carboxylique. La présence de la bande OH à 3320 cm^{-1} correspond au groupement hydroxyle de la β -CD

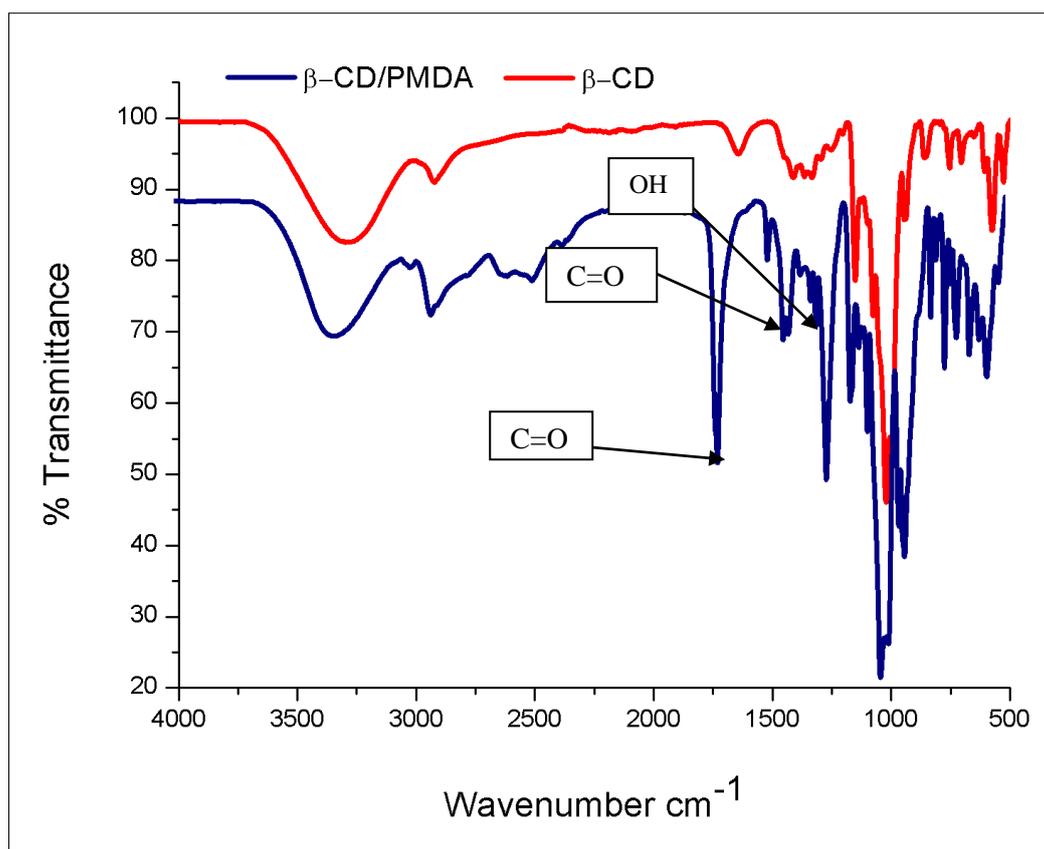


Figure IV.3. Le spectre infrarouge de polymère synthétisé β -CD/PMDA

IV.3.2.2 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le polymère synthétisé a été également caractérisé par RMN ^1H avec 8 scans pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant. Le spectre RMN des protons relatifs au polymère β -CD/PMDA est obtenu en utilisant le D_2O comme un solvant. Les attributions des différents signaux et leurs déplacements chimiques sont donnés dans la figure IV.4 et dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Attribution des ^1H du polymère β -CD/PMDA dans D_2O .

^1H	1	2	3	4	5	6	PMDA
δ (ppm)	5,01	3,59	3,84	3,49	3,73	3,83	8,09

Dans la figure IV.4, le pic 1 observé à 5,01 ppm est attribué à la résonance des protons anomériques H(1) des unités glucose de la β -CD. Le multiplet 2 observé entre 3,49 et 3,84 ppm correspond aux signaux des autres protons détectables des unités glucose. Le pic à 8,09 ppm est attribué au proton du cycle aromatique présent dans l'agent réticulant (PMDA). Ce pic prouve la formation de polymère et la liaison entre β -CD et le PMDA.

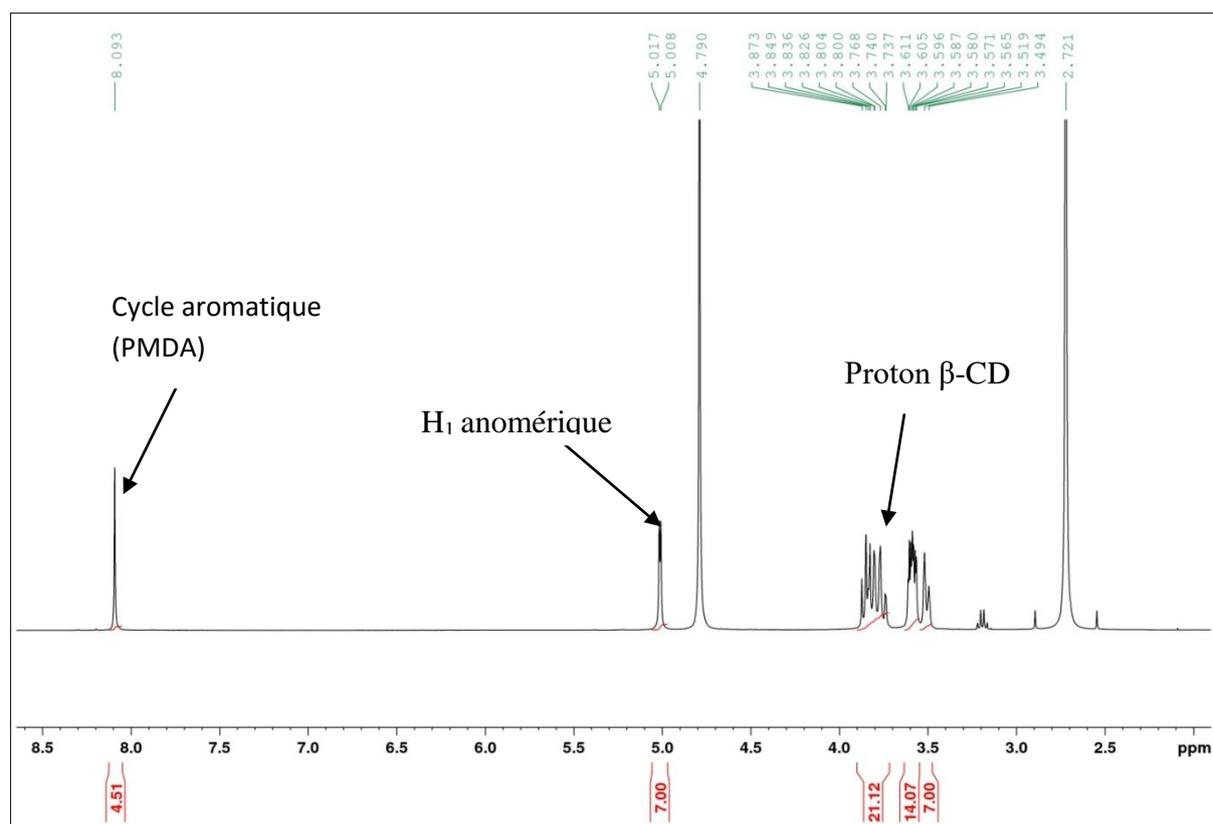


Figure IV.4. Spectre ^1H du polymère $\beta\text{-CD/PMDA}$ dans D_2O

IV.4 Applications des polymères de CD

Nous avons ensuite testé l'efficacité des différents polymères vis-à-vis de la rétention des composés organiques et de la complexation d'ions métalliques. Nous avons dans un premier temps, étudié leurs capacités de piégeage vis-à-vis de composés organiques volatils (COV), utilisés comme polluants organiques modèles. Les polymères insolubles ont été ensuite testés comme adsorbant pour deux rejets d'eaux usées de station d'épuration. Enfin les polymères solubles ont été utilisés pour la complexation d'ions métalliques.

IV.4.1 Etude du piégeage de COV par les polymères de CD

IV.4.1.1 Méthodologie

La chromatographie en phase gazeuse en injection par espace de tête (Headspace) est la méthode la plus adaptée pour analyser les substances volatiles présentes dans un échantillon liquide ou solide. Tout d'abord, le vial est incomplètement rempli par l'échantillon, ensuite il est fermé hermétiquement par un bouchon équipé d'un septum transperçable pour atteindre le mode statique. Après l'équilibrage thermodynamique entre les phases, un petit volume de la

phase gazeuse est prélevé par une seringue automatique et injecté dans la colonne de la GC [5] (Figure IV.5).

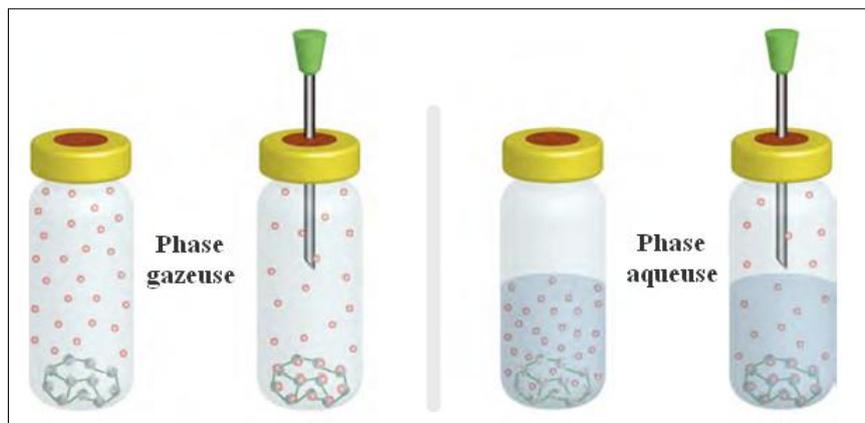


Figure IV.5. Principe de la méthode d'espace de tête en phase gazeuse et en phase aqueuse.

La quantité de chaque composé volatil dans le volume d'espace de tête est proportionnelle à sa concentration dans la matrice. Après étalonnage, les concentrations réelles dans l'échantillon sont directement proportionnelles à celles des vapeurs injectées dans le chromatographe. Toutes les analyses ont été effectuées sur un headspace Agilent autosampler. Après un équilibre de 30 minutes à 25°C, une quantité de 1mL de la phase gazeuse est prélevée par une seringue et injectée directement dans une colonne chromatographique par une ligne de transfert (250°C). Chaque échantillon a été ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse Perkin Elmer Autosystem XL (équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) en utilisant une colonne Agilent (J&W DB-5). La température du détecteur est fixée à 280°C.

IV.4.1.2 Résultats

Nous avons réalisé différents tests avec les six polymères synthétisés afin d'évaluer leurs capacités de rétention des COV en phase gazeuse et aqueuse, en utilisant l'headspace statique couplé à la chromatographie en phase gazeuse. Nous avons préparé des vials contenant 30 mg de polymères et 5 µL d'une solution alcoolique d'alkylbenzènes (benzène, toluène, éthylbenzène, cumène, butylbenzène, t-butylbenzène) à 10000 ppm et d'un mélange de dichlorométhane/chloroforme à 10000 ppm. Le pourcentage de rétention est calculé par la relation suivante :

$$r(\%) = \left(1 - \frac{A_{CD}}{A_0}\right) \times 100$$

Avec A_0 et A_{CD} qui sont respectivement l'air du pic des COVs en absence et en présence de polymères de CDs.

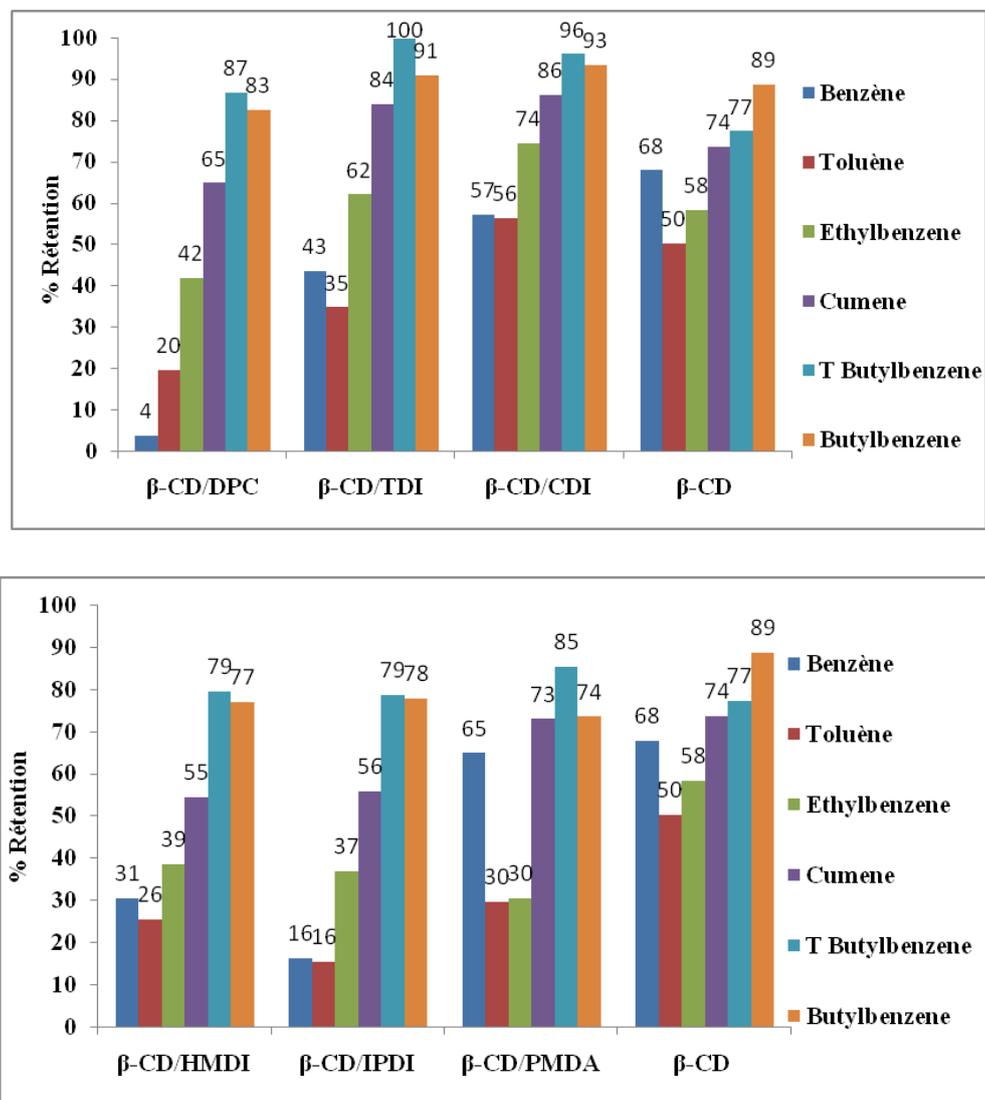


Figure IV.6. Comparaisons de la capacité de rétention d'alkylbenzènes en phase gazeuse en présence de différents polymères et de la β-CD.

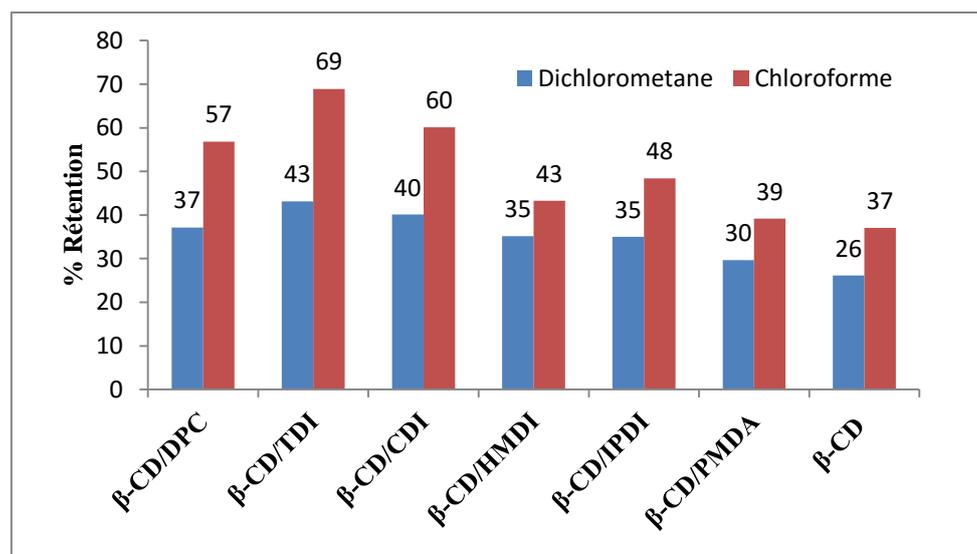


Figure IV.7. Comparaison de la capacité de rétention de dichlorométhane/chloroforme en phase gazeuse en présence de différents polymères et de la β -CD

Nous pouvons remarquer que les polymères de β -CD ont une meilleure affinité pour les COV que la β -CD native (Figures IV.6 et IV.7). De plus, les dérivés aromatiques sont mieux piégés que les composés aliphatiques en phase gazeuse. Cette capacité de piégeage augmente en fonction de la masse molaire des COV. D'ailleurs, ces résultats sont en accord avec les valeurs des constantes de formation des complexes d'inclusion 9, 60, 128, 142 et 392 M^{-1} respectivement pour le dichlorométhane, le chloroforme, le benzène, le toluène et l'éthylbenzène) [6,8]. Le noyau de la structure macrocyclique de β -CD/TDI présente une cavité hydrophobe capable d'agir de façon réversible en tant qu'hôte de diverses molécules conduisant à la formation de complexes d'inclusion. Les polluants peuvent également être piégés entre le réseau de polymère. Les résultats montrent que le β -CD/TDI et le β -CD/CDI sont plus efficaces pour le piégeage de toluène que le polymère β -CD/épichlorhydrine [9].

En ce qui concerne les résultats obtenus en phase aqueuse (Figures IV.8 et IV.9), nous pouvons observer que la capacité de piégeage des COV est moins performante qu'en phase gazeuse. Par contre, en ce qui concerne le polymère soluble β -CD/PMDA les résultats montrent que le pourcentage de rétention en phase aqueuse est légèrement meilleur qu'en phase gazeuse. Ceci peut s'expliquer par la solubilité du polymère. L'accessibilité à la cavité et au réseau du polymère est ainsi plus facile pour les COV. Ces observations sont en accord avec la littérature [10].

Nous avons obtenu de bons pourcentages de rétentions, qui permettent de confirmer que les polymères ont une très grande capacité de piégeage et ils pourront nous servir à piéger d'autres polluants.

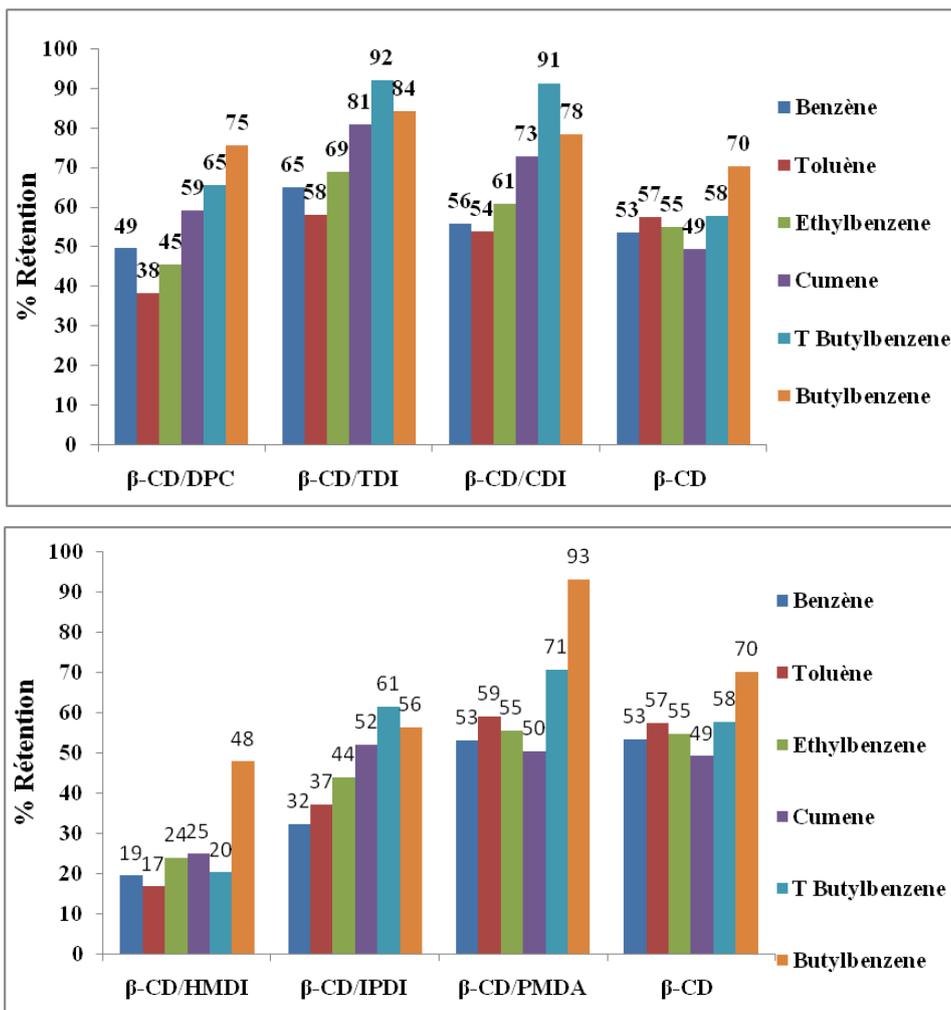


Figure IV.8. Comparaisons de la capacité de rétention d'alkylbenzènes en phase liquide en présence de différents polymères et de la β -CD.

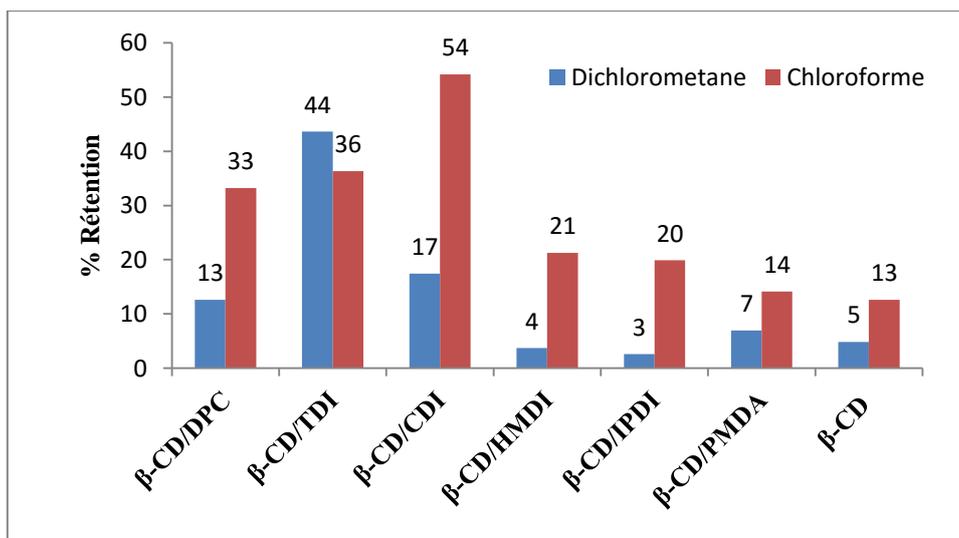


Figure IV.9. Comparaison de la capacité de rétention de dichlorométhane/chloroforme en phase aqueuse en présence de différents polymères et de la β -CD.

IV.4.2 Etude de l'épuration des eaux usées

Le principal intérêt des tests effectués sur les COV était d'évaluer les capacités de piégeage des polymères dans le but de les utiliser par la suite pour piéger des polluants dans des échantillons réels. Nous avons ainsi utilisé des échantillons d'eaux usées prélevées à la sortie de deux stations d'épurations pour vérifier l'efficacité des polymères de β -CD pour l'épuration des composés organiques. Les eaux usées contenant des mélanges de composés organiques (comme nous l'avons montré dans le chapitre II. Partie I) nous avons suivi la mesure du carbone organique total (COT) des eaux avant et après mise en contact avec les polymères de CD.

IV.4.2.1 Méthodologie

Le carbone total organique (COT) est mesuré en utilisant deux principes. Premièrement, nous déterminons la concentration en carbone total (CT) par la combustion de l'échantillon à analyser dans un environnement riche en oxygène et par le passage sur un catalyseur de platine porté à 680°C. Le dioxyde de carbone formé par l'oxydation est détecté immédiatement dans une cellule infrarouge et est quantifié par comparaison à une courbe d'étalonnage. Ensuite, nous déterminons la concentration en carbone inorganique (IC) de l'échantillon. Un deuxième prélèvement de la solution est injecté à température ambiante dans une cellule contenant de l'acide phosphorique à 25 %. Seuls les composés inorganiques sont décomposés en CO₂ et sont quantifiés dans la cellule infrarouge. La concentration en carbone organique total (COT) est obtenue par la différence entre la concentration en carbone total (CT) et la concentration en carbone inorganique (IC).

IV.4.2.2 Résultats

Notre étude a porté sur le traitement de deux échantillons d'eaux prélevés en sortie des STEP d'Arques et de Saint-Omer en utilisant les polymères de β -CD comme adsorbants. Nous avons pour cela utilisé la méthode en « batch » en agitant différentes masses de polymères de β -CD (30, 50, 70, 100 mg) avec 10 ml d'échantillons d'eaux pendant 24 h. Les échantillons sont ensuite centrifugés pour éliminer les polymères. Cette étape est effectuée à 3000 tr/min pendant 15 minutes.

Les résultats sont présentés sur les figures IV.10 et IV.11. Les courbes expriment la concentration en carbone organique total (COT) dans l'eau en fonction de la quantité de

polymères. On voit clairement apparaître une diminution du COT. Cette diminution est liée à la quantité de polymère utilisée, en arrivant à l'élimination quasi-totale des polluants organiques (Tableaux III.3 et III.4) pour une masse de 100 mg de polymère.

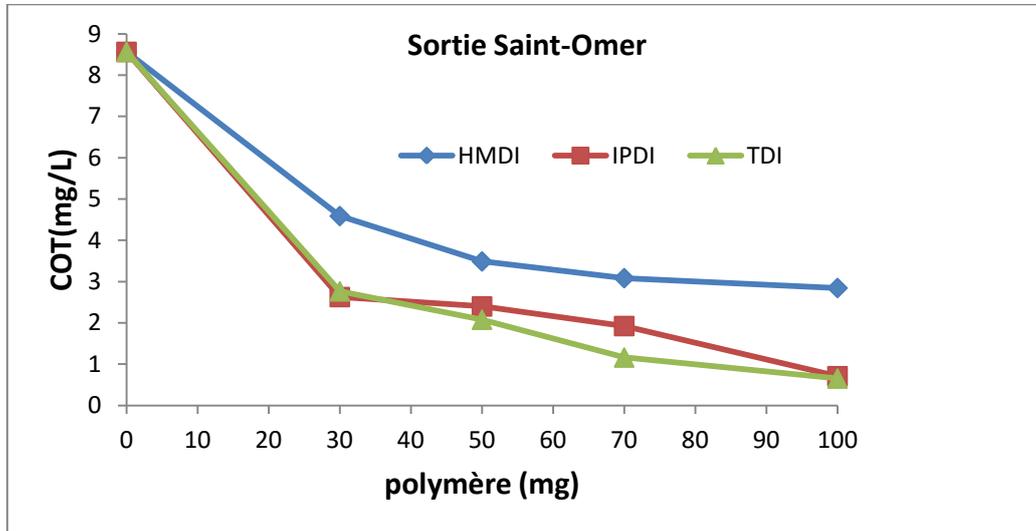


Figure IV.10. Variation de la teneur en COT d'un échantillon d'eau après adsorption sur différentes quantités de polymère de β -CD

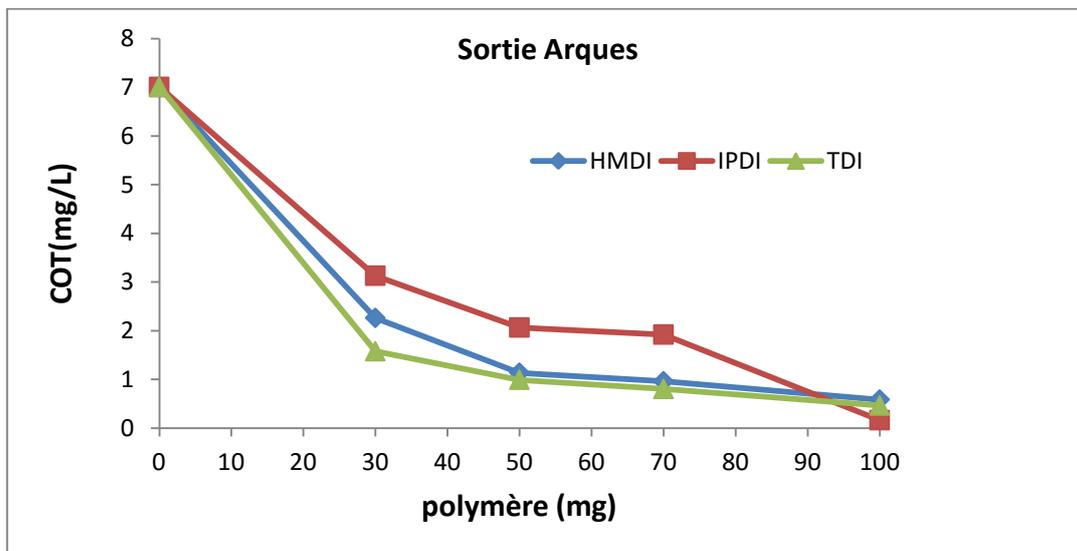


Figure IV.11. Variation de la teneur en COT d'un échantillon d'eau après adsorption sur différentes quantités de polymère de β -CD.

Tableau IV.3. Les valeurs des constantes de formation (M^{-1}) des complexes de quelques polluants avec la β -CD.

Polluants	constante avec la β -CD	
Caféine [11]	171,43	171,3
Carbamazépine	-	-
Phtalate de diéthyle [12]	107	107
Phtalate de dibutyle [12]	1160	1160
Cholestérol[13]	5214	5214
<i>p</i> -crésol[14]	250	250
Toluène [8]	158	158
O-xylène [15]	300	300

En ce qui concerne l'échantillon de la sortie de STEP Saint-Omer, la teneur en COT de l'effluent diminue de 8,563 mg.L⁻¹ à 2,845 mg.L⁻¹ pour le polymère β -CD/HMDI, et de 8,563 mg.L⁻¹ à 0,709 mg.L⁻¹ pour le β -CD/IPDI. Par contre pour le β -CD/TDI la concentration en COT baisse de 8,563 mg.L⁻¹ à 0,653 mg.L⁻¹.

L'échantillon de la sortie de STEP d'Arques voit une diminution de sa teneur en COT en utilisant le polymère β -CD/HMDI de 7,004 mg.L⁻¹ à 0,585 mg.L⁻¹, de 7,004 mg.L⁻¹ à 0,162 mg.L⁻¹ pour le β -CD/IPDI. Pour le β -CD/TDI la teneur passe de 7,004 mg.L⁻¹ à 0,463 mg.L⁻¹. Il faut noter que nous n'avons pas pu utiliser les deux autres polymères, parce qu'ils relarguaient des nanoparticules qui perturbent l'analyse en TOC.

On en déduit que les polymères captent bien les molécules présentes en faibles quantités dans l'eau. Ces résultats ont montré que la sorption sur les polymères de β -CD était un processus intéressant pour éliminer les polluants organiques avant de rejeter les eaux usées dans l'environnement. Après le processus d'adsorption, les polymères pourraient être régénérés par lavage à l'éthanol et en restant dans l'étuve durant une nuit.

IV.4.3 Complexation des éléments traces métalliques

La pollution par les éléments traces métalliques a attiré beaucoup d'attention. En effet, ces ions ont largement contaminés notre environnement et menacent notre santé. Certains éléments tels que le cuivre (Cu²⁺), le fer (Fe³⁺), le cadmium (Cd²⁺), etc., sont facilement

accumulés dans le corps humain et ne peuvent pas être complètement dégradés [16]. C'est pourquoi nous avons synthétisé un polymère soluble dans l'eau dans le but de complexer les métaux et de les faire précipiter.

IV.4.3.1 Méthodologie

L'absorption atomique est une technique qui présente une sensibilité élevée pour déterminer la concentration des éléments traces métalliques. Le principe est l'absorption d'une source de lumière à une longueur d'onde caractéristique de l'élément mis à l'état d'atomes en phase vapeur. Cette source de lumière qui traverse la flamme est constituée par une lampe à cathode creuse, dont la longueur d'onde de l'émission correspond à l'élément à doser. Un monochromateur reçoit le signal et mesure l'absorbance. La détermination des concentrations nécessite la réalisation d'une courbe d'étalonnage. La figure suivante est un schéma synoptique d'un spectromètre d'absorption atomique:

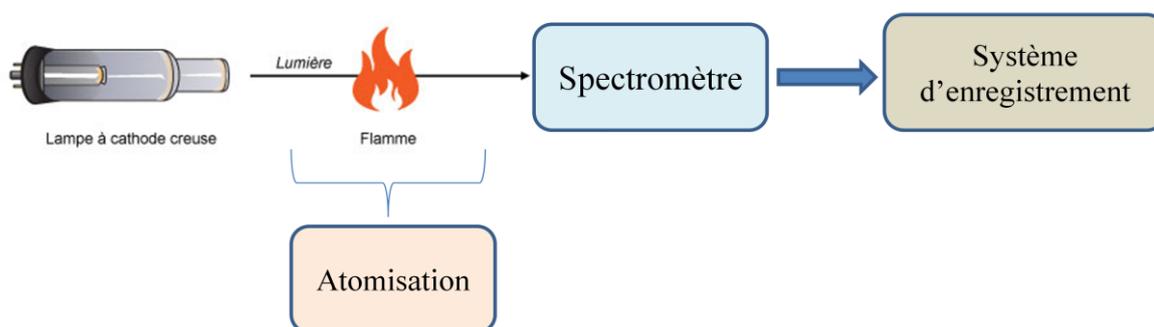


Figure IV.12. Schéma synoptique d'un spectromètre d'absorption atomique.

IV.4.3.2 Résultats et discussions

Dans cette étude, le polymère β -CD/PMDA a été utilisé pour faire précipiter des ions métalliques ciblés. En parallèle, nous avons étudié l'influence du pH de la solution sur la précipitation des éléments traces métalliques. Les éléments choisis appartiennent à la liste de la DCE (cf. chapitre I partie D), parmi ceux-ci nous avons choisi le Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zn^{2+} . Une solution du polymère β -CD/PMDA a été préparée dans l'eau à une concentration de 1g.L^{-1} et son pH initial a été mesuré égal à 2,6. Pour optimiser l'état de précipitation des éléments choisis, nous avons d'abord déterminé le pH optimal en préparant une série de solutions entre pH égale à 3 et 7. Une solution de NaOH (0,1M) a été utilisée pour ajuster le pH final. Les

solutions des ions ciblés sont préparées à partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ d'une concentration 100 mg.L^{-1} . La méthode batch a été utilisée en agitant le polymère de β -CD/PMDA avec les solutions d'ions préparées pendant 24 h. Après 24h, nous avons pu observer une précipitation des éléments métalliques (figure IV.13), la phase aqueuse a été analysée par la spectroscopie d'absorption atomique de flamme (AAS).



Figure IV.13. Formation d'un complexe entre β -CD/PMDA et les ions Cu^{2+} et Fe^{3+} .

Les courbes de concentrations d'ions restant en solution ont été tracées en fonction du pH pour son optimisation lors de la précipitation (Figure IV.14). D'après les résultats obtenus nous avons constaté que le pH optimal diffère d'un ion métallique à l'autre à 5, 6 et 3 respectivement pour le cuivre, le zinc et le fer. En effet, la complexation maximale est de 93,61% pour le Cu^{2+} , 89,44% pour le Zn^{2+} et 96,9% pour le Fe^{3+} . Ceci peut s'expliquer par la formation d'une liaison entre les ions métalliques et le groupement carboxylique du polymère, déprotoné par l'influence du pH. On peut même expliquer cette formation de complexes par le fait que la compétition entre les ions métalliques et les protons H^+ est affaiblie sur la surface des sites activés [17]. En outre, la formation d'un complexe dépend de la variation de pH [18]. Ces résultats sont cohérents et conformes entre d'autres adsorbants utilisés pour précipiter quelques ions métalliques [16,18].

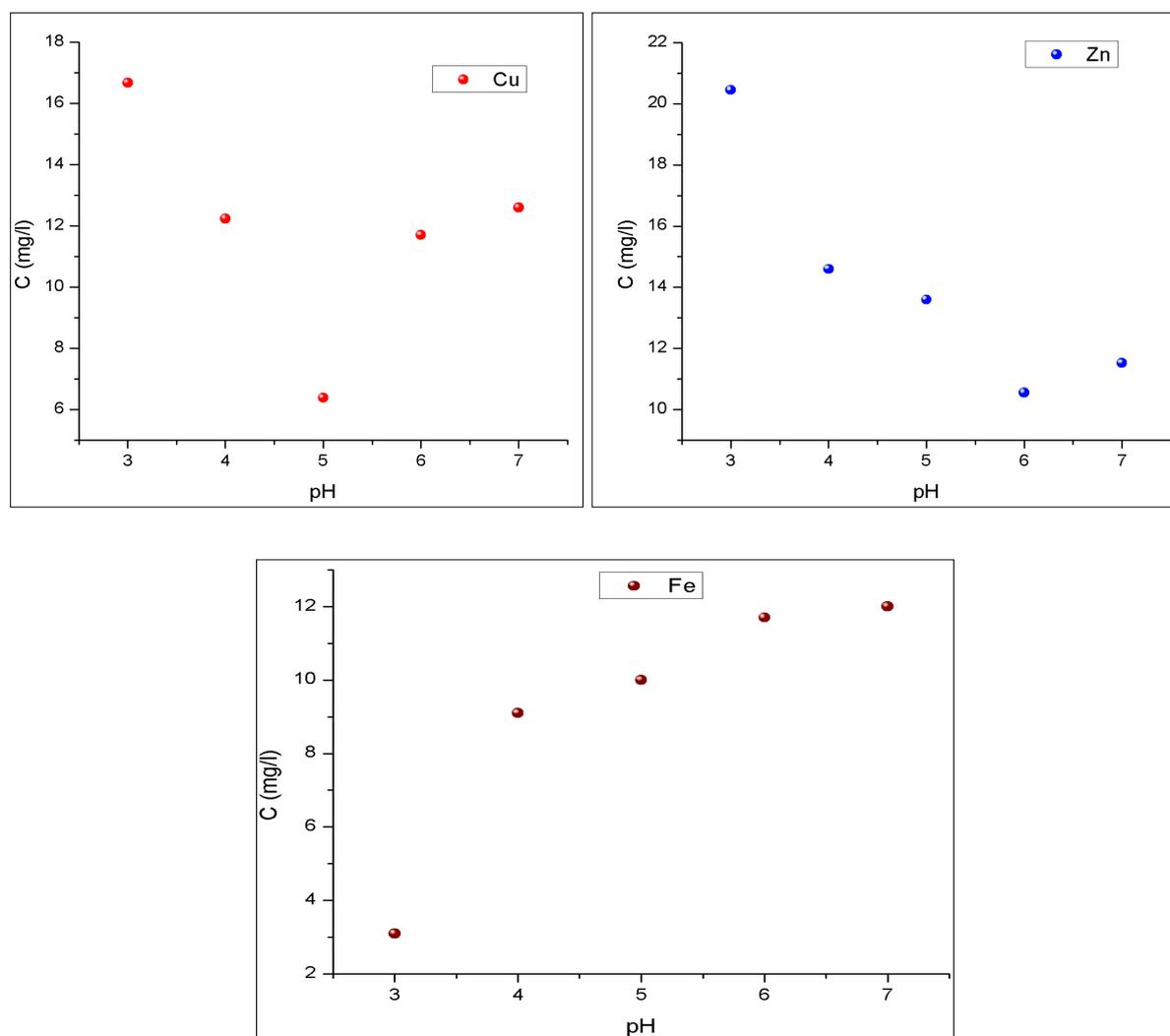


Figure IV.14. Concentration en solution en fonction du pH pour les trois ions Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zn^{2+} après complexation avec le polymère $\beta\text{-CD/PMDA}$.

IV.5 Conclusion

Pendant cette étude, nous avons synthétisé deux types de polymères à base de $\beta\text{-CD}$ (soluble et insoluble dans l'eau) avec différents agents de couplages. Ensuite nous avons caractérisé les polymères synthétisés avec différentes méthodes d'analyses, afin de déterminer leur structure et leur capacité de piégeage de polluants.

En effet, nous avons mis en évidence la capacité de piégeage des COV par les polymères insolubles pour choisir les meilleurs adsorbants qui sont capable de piéger les polluants présents dans les eaux usées prélevés à la sortie de deux stations d'épuration. Les trois polymères ($\beta\text{-CD/HMDI}$, $\beta\text{-CD/IPDI}$ et $\beta\text{-CD/TDI}$) ont été testés par la méthode COT. Les résultats obtenus montrent que la capacité de piégeage de polluants trouvés en STEP Saint-Omer est de 91%, 66% et 92% respectivement pour $\beta\text{-CD/IPDI}$, $\beta\text{-CD/HMDI}$ et $\beta\text{-CD/TDI}$.

CD/TDI. Pour La STEP Arques, la quantité de polluants est abaissée de 91%, 97% et de 93% respectivement pour β -CD/HMDI, β -CD/IPDI et β -CD/TDI.

La suite de ce travail a consisté d'utiliser le polymère β -CD/PMDA (soluble dans l'eau) afin de complexer les éléments traces métalliques trouvés dans les solutions aqueuses. Le polymère utilisé a montré une bonne capacité de complexation de 93,61%, 89,44% et 96,9% respectivement pour (Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zn^{2+}). Cette efficacité dépend du pH de la solution.

Références bibliographiques

- [1] F. Trotta, W. Tumiatti, Cross-linked polymers based on cyclodextrin for removing polluting agents. WO 03/085002, (2003).
- [2] N. Pravin, A. Basaheb, D. Neha, K. Vilasro, H. Rajashree, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 65 (2009) 377-383.
- [3] F. Trotta, F. Caldera, R. Cavalli, A. Mele, C. Punta, L. Melone, F. Castiglione, B. Rossi, M. Ferro, V. Crupi, D. Majolino, V. Venuti, D. Scaroni, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* (2014) 2586-2593.
- [4] H. Yamasaki, Y. Makihata, K. Fukunaga, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83 (2008) 991-997.
- [5] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, *Headspace : Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Dunod, 6ème édition .
- [6] S. Fourmentin, M. Outirite, P. Blach, D. Landy, A. Ponchel, E. Monflier, G. Surpateanu, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 92.
- [7] P. Blach, S. Fourmentin, D. Landy, F. Cazier, G. Surpateanu, *Chemosphere* 70 (2008) 374.
- [8] S. Fourmentin, A. Ciobanu, D. Landy, G. Wenz, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 9 (2013) 1185.
- [9] I. Mallard, D. Baudelet, S. Fourmentin, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 69 (2011) 433.
- [10] Y. Zhang, X. Wang, J. Liu, L. Wu, *Journal of Chemical and Engineering Data* 58 (2013) 1141-1150.
- [11] Y. L. Wei, L. H. Ding, C. Dong, W. P. Niu, S. M. Shuang, *Spectrochimica Acta Part A* 59 (2003) 2697-270.
- [12] S. Murai, S. Imajo, Y. Takasu, K. Takahashi, K. Hattori, *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 782-787.
- [13] C. D. Santos, M. P. Bueraa, M. F. Mazzobre, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91 (2011) 2551-2557.
- [14] G. L. Bertrand, Jr. R. Faulkner, S. M. Han, D. W. Armstrong, *The Journal of Physical Chemistry* 93 (1989) 18.
- [15] G. Chalumot, C. Yao, V. Pino, J. L. Anderson, *Journal of Chromatography A* 1216 (2009) 5242-5248.
- [16] F. Li, X. Sun, H. Zhang, B. Li, F. Gan, *Journal of Applied Polymer Science* 105 (2007) 3418.
- [17] J. Li, S. W. Zhang, C. L. Chen, G. X. Zhao, X. Yang, J. X. Li, X. K. Wang, *ACS Applied Materials & Interfaces* 4 (2012) 4991-5000.
- [18] I. Villaescusa, N. Fiol, M. Martinez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, *Water Research* 38 (2004) 992-1002.

Partie 2

CHAPITRE 1 :
Les verres du
système quasi-
binaire HgS-As₂S₃ et
pseudo ternaire
AgI-HgS-As₂S₃

I.1 Généralités sur les verres

Les verres sont des solides non cristallin décrits comme amorphes selon leur aspect structural, présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est l'état vitreux. En général, les verres possèdent une structure désordonnée ne présentant pas d'ordre à grande distance bien qu'ordonnés à courte distance. Cet ordre est traduit par un arrangement des proches voisins par rapport à un atome donné, variable selon le site considéré. Les verres sont produits à partir du refroidissement rapide d'un liquide surfondu pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Leurs comportements thermiques peuvent être décrits par une variation considérable des propriétés physiques (le volume spécifique, l'enthalpie et conductivités thermique et électrique).

Il existe trois composants qui peuvent intervenir dans la composition des verres : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les composés intermédiaires ou mixtes, ainsi les sels dopants [1].

- **Formateur de réseau :**

Ce sont des éléments à caractère covalent, facilement vitrifiables et ayant une capacité de former seuls le réseau. Les plus connus sont les chalcogénures ou les oxydes de silicium, de bore, de phosphore, de germanium ou d'arsenic. Leur structure est formée d'un enchaînement de tétraèdres ou de triangles liés entre eux en un réseau mono-, bi- ou tridimensionnel.

- **Modificateur de réseau :**

Des modificateurs de réseaux peuvent s'ajouter à ces matériaux, qui sont des composés à un aspect ionique n'ayant pas la possibilité de former seuls un réseau vitreux tels que les chalcogénures ou les oxydes d'ions alcalins, d'alcalino-terreux ou d'argent (SiO₂, Na₂O, Ag₂S, AgI, etc.). L'introduction dans le réseau formateur provoque simultanément une rupture de certaines liaisons et la création d'une nouvelle liaison à caractère ionique, ceux comme Li⁺, Ag⁺ ou encore Cu²⁺ qui sont à l'origine du phénomène de conduction ionique dans les verres [2].

- **Les composés intermédiaires :**

Ils sont classés à la fois soit comme des formateurs ou comme des modificateurs de réseau. Ils ont la particularité de ne pas pouvoir former un verre tout seuls. Les modificateurs les plus courants sont des oxydes ou des chalcogénures.

- **Les sels dopants :**

Ce sont des composés habituellement des halogénures, des sulfates, ou des phosphates contenant le même cation que le modificateur. Pour eux, la matrice agit comme un solvant. Ils produisent un accroissement de la conductivité ionique par une augmentation du nombre de porteurs mobiles et par une redistribution des sites négatifs qui pourraient faciliter le déplacement des cations.

I.2 Les verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont basés sur l'association des éléments de chalogènes tels que le soufre (S), le sélénium (Se) et le tellure (Te) (éléments du groupe 16 (VIA) du tableau périodique) (Figure I.1) avec un ou plusieurs éléments appartenant à autres groupes comme l'arsenic (As), le germanium (Ge), le gallium (Ga), l'antimoine (Sb), ou/et aussi avec les halogènes tels que le chlore, le brome ou l'iode. Ces verres sont plus denses que les verres d'oxydes.

Groupe																		Groupe	
1																		18	
1	H																	2	He
Métaux																		Non-métaux	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Métaux de transition																		Métaux	
3	Na	Mg								Al	Si	P	S	Cl	Ar				
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Unu	Unb	Unq	Unh	Uno				
Lanthanides																			
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Actinides																			
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Figure I.1. Tableau périodique présentant les chalcogènes.

Cependant, les verres de chalcogénures présentent des liaisons plus faibles que celles des verres d'oxydes. Les éléments chalcogènes ont une configuration de s^2p^4 , 2 électrons p pouvant former des liaisons avec 2 voisins. La bande de valence est composée des électrons p non-appariés, tandis que la bande de conduction est composée des états d'anti-liaison des liaisons covalentes. La stabilité thermique de ces verres dépend de leur composition. Si As₂S₃ ne présente, au chauffage, qu'une transition vitreuse, les verres à base de sélénium peuvent aussi montrer un point de cristallisation, tandis que les verres à base de tellure cristallisent directement. En effet, la température de transition vitreuse dépend de la connectivité et de la rigidité des réseaux vitreux. Par exemple, en ajoutant à une matrice vitreuse de Se des éléments de nombres de coordinations supérieur à 2, entraînent une augmentation de la Tg. La figure I.2 présente la variation de la Tg en fonction des différents systèmes Se_{1-x}Ge_x, Se_{1-x}As_xSe_{1-x}Bi_x et Se_{1-x}Bi_x [3-5].

Cette augmentation de Tg est due aux changements de la connectivité des réseaux. Cependant, le réseau vitreux passe d'une forme couche à un type rigide avec un nombre de coordination égale à $Z = 2$, ensuite il se transforme en couche bidimensionnelle à un réseau de 3D pour $Z = 2,7$ [6] (Figure I.2).

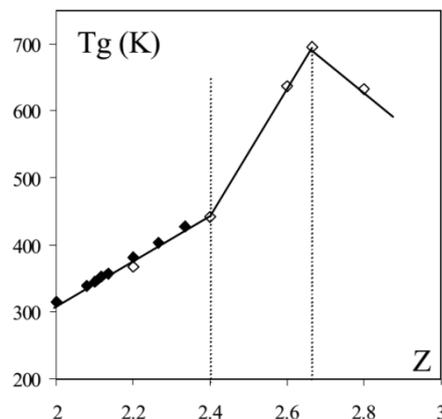


Figure I.2. La variation de la Tg en fonction du nombre de coordination Z du binaire Se_{1-x}Ge_x

Nous pouvons ajouter également que les verres à base de As et Se ont également fait l'objet de plusieurs études en particulier les études structurales. En outre, l'As existe sous deux formes rhomboédriques et orthorhombiques. Sa structure montre la présence de trois liaisons As-As, organisées en anneaux de 6 atomes avec une configuration similaire de la forme orthorhombique (Figure I.3). Par contre les verres à base de Se, leur coordinence normale est de 2 et les atomes s'organisent en chaînes et peuvent liées entre elles. Le défaut intrinsèque principal est l'existence de liaisons pendantes en bout de chaîne. C'est le cas pour

le verre GeSe₂ où la structure est tétraèdre formée par des chaînes en s'associant par le sommet [7].

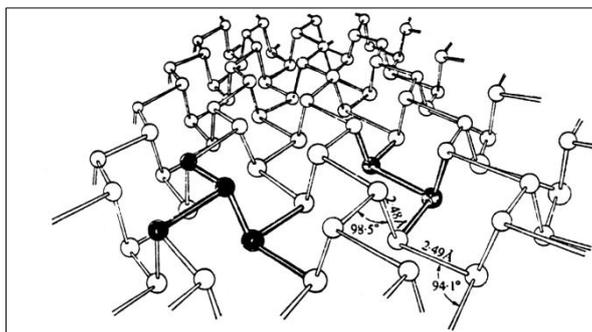


Figure I.3. Structure bidimensionnelle d'As sous forme orthorhombique

En général, l'incorporation des éléments différents du tableau périodique dans les verres rend possible la variation de la composition des verres sur une large gamme, entraînant ainsi des modifications de propriétés chimiques et physiques. Le dopage de ces matériaux par le bismuth et le plomb, par exemple, provoquera un impact sur le changement de conductivité de type p au type n [8].

1.2.1 Intérêts des verres de chalcogénures

Ces dernières années une grande attention a été portée sur les verres de chalcogénures par leurs vastes applications comme des dispositifs solides utilisés à la fois dans le domaine scientifique et technologique [9]. Ces verres présentent une transmission IR unique [10-11] et des propriétés électriques qui les rendent utiles pour diverses applications, ainsi ils ont des propriétés thermiques, électriques et/ou optiques plus spécifiques [12-13]. Ils peuvent être utilisés comme des modèles pour vérifier les théories de formation de verre, la rigidité de réseau, le transport ionique et électronique dans les systèmes désordonnés [14]. Les verres de chalcogénures peuvent également être dopés avec un grand nombre d'éléments du tableau périodique dans le but de les rendre plus intéressants dans le domaine de transmission infrarouge [15], des fibres optiques [16-19], du stockage de mémoires [20], des biocapteurs [21] et des cellules solaires pour exploiter la lumière infrarouge [22]. Enfin, leurs stabilités chimiques et durabilités dans les milieux agressifs [23] permettent une application de pointe dans le domaine de la surveillance de l'environnement et de contrôle des processus industriels exigeants des mesures sur sites et en continu, notamment lorsqu'ils sont dopés en métaux [24]. Les verres de chalcogénures sont utilisés en tant que membranes dans les électrodes sélectives aux ions (ISE) destinés à la détection des cations de métaux lourds et d'anions

toxiques en solution [25-28]. Mortensen et coll. [29] ont aussi utilisé des capteurs à base de chalcogénures pour détecter quelques éléments traces métalliques Pb²⁺, Cr⁶⁺, Cu²⁺, Cd²⁺.

I.3 Synthèse des verres

La synthèse de verres de chalcogénures est une procédure délicate car il doit être réalisé dans une atmosphère à l'abri de l'oxygène et de l'humidité. La présence de ces derniers ainsi que d'autres impuretés peuvent engendrer des effets indésirables aux niveaux de vitrification et des bonnes propriétés caractéristiques des échantillons. La synthèse est ainsi faite dans des tubes de silice sous vide et en utilisant des produits de départ de haute pureté. Avant leurs utilisations, les tubes de silice sont nettoyés par l'eau régale (mélange d'acide, 1/3 HNO₃ et 2/3 HCl) pendant quelques heures, ensuite ils sont rincés à l'eau distillée et l'alcool puis séchés dans l'étuve.

Notre travail s'inscrit dans le cadre de la découverte de nouveaux verres pour des applications en tant que capteurs chimiques. Nous avons choisi de travailler sur le système ternaire AgI-HgS-As₂S₃. Pour ce système, le verre de trisulfure de diarsenic As₂S₃ (facilement obtenu) joue le rôle de formateur de réseaux, l'iodure d'argent AgI a été choisi en raison de sa conductivité ionique (la bonne conduction est une condition nécessaire au bon fonctionnement des capteurs à développer), et enfin le choix de sulfure de mercure HgS permet l'intégration des ions Hg²⁺ dans le système vitreux. La présence des ions Hg²⁺ est ainsi une condition nécessaire pour le développement éventuel d'un capteur chimique spécifique au dosage de mercure. En générale, le principe de fonctionnement de ces capteurs chimiques est basé sur l'échange ionique d'ions à mesurer qui existent à la fois dans la membrane sensible et dans la solution aqueuse. Par conséquent, dans un premier temps, nous déterminerons le domaine vitreux de système, et dans un deuxième temps, nous étudierons les caractéristiques physico-chimiques des nouveaux verres de chalcogénures par densité, DRX et DSC.

1.3.1 Purification de Soufre

Avant toute synthèse des verres à base de soufre, une étape préliminaire obligatoire de purification de soufre (Acros Organics 99,999%) a été réalisée dans un montage spécifique en silice. Ce montage permet d'éliminer les impuretés volatiles tels que l'eau et les oxydes de soufre [30] en le chauffant à 130°C et l'élimination des impuretés moins volatils tels que le carbone et les traces de métaux via une étape distillation à 450°C.

I.3.2 Synthèse des composés de départ

a) As₂S₃

La synthèse de As₂S₃ est réalisée à partir d'arsenic (Cerac 99,9999%) et du soufre purifiés. Le montage expérimental utilisé pour la synthèse est représenté sur la figure I.4. Les produits de départ sont introduits dans un montage constitué d'une partie en pyrex destinée à la purification de l'arsenic et d'un tube en silice contenant un filtre pour la distillation des éléments et la synthèse du verre. L'ensemble du montage est mis sous vide secondaire ($\approx 10^{-6}$ mbar). D'abord, nous chauffons l'arsenic à 350°C afin d'éliminer les oxydes en surface. Ensuite, dans la partie filtre et après scellage, le mélange d'arsenic et de soufre est chauffé et distillé à 800°C. La trempe à l'air réalisée à partir de 650°C permet l'obtention de ce verre.

b) AgI

La synthèse d'AgI est réalisée par précipitation à l'absence de lumière en ajoutant une solution d'iodure de potassium KI (6×10^{-2} mol.L⁻¹) à une solution de nitrate d'argent AgNO₃ ($5,9 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹). Après 2-3 h d'incubation, le mélange obtenu a été décanté et le précipité d'iodure d'argent est rincé avec de l'eau distillée à plusieurs reprises. Ce dernier est laissé pendant une nuit dans l'eau sous une agitation puis filtré et séché à 110-120° C dans l'étuve.

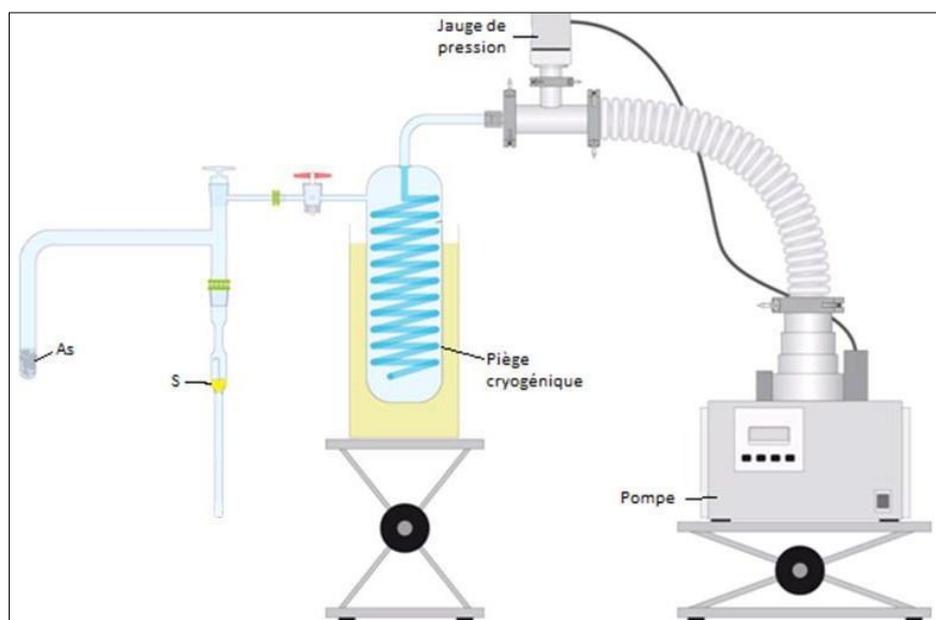


Figure I.4. Montage expérimental utilisé pour la synthèse du verre As₂S₃.

1.3.3 Domaine vitreux analysé par DRX.

La vérification de l'état vitreux des composés et la présence de cristaux dans les échantillons sont établies par la diffraction de rayons X (DRX). En effet, cette analyse a été réalisée par un diffractomètre BRÜKER D8 Advance à température ambiante. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre émettant la radiation K α , d'un détecteur LinxEye, d'un goniomètre θ/θ et d'un porte échantillon tournant (pour éviter les orientations préférentielles). Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire en 2θ allant de 20 à 80° avec un pas de 0,02° et un temps de comptage d'une seconde. Les échantillons présentant des pics de Bragg sont considérés comme cristallisés, par contre ceux sans pic de Bragg sont amorphes. Les phases cristallines ont été identifiées en comparant les diffractogrammes obtenus avec ceux de composés de références dans la base de données du JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

1.3.4 Densité et volume atomique

La densité est une propriété macroscopique du verre que nous avons mesurée par une méthode hydrostatique en utilisant le toluène comme fluide d'immersion et le germanium comme standard. Le changement de densité est lié à la masse atomique des éléments présents dans la composition. De façon générale, plus les masses atomiques des éléments ajoutés à la composition sont élevées, plus la densité est importante.

Le volume atomique moyen représente le volume que peut prendre une mole d'atomes de composition identique à celle du verre. Cependant, un changement de pente dans l'évolution de la densité ou du volume atomique moyen en fonction de la composition peut être un indice concernant d'éventuels changements structuraux dans le verre

1.3.5 Propriétés thermiques analysés par DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse qui permet de mesurer les températures caractéristiques et les flux de chaleur associés aux différents phénomènes thermiques qui peuvent se produire lors du chauffage ou du refroidissement de matériaux. Ces phénomènes thermiques ont été étudiés à l'aide d'une DSC TA instruments Q200. Les échantillons d'une masse comprise entre 3 et 15 mg sont hermétiquement scellés dans des capsules en aluminium et sont chauffés avec une pente de 10°C.min⁻¹ dans une gamme de 10 à 400°C sous flux d'azote. Une courbe DSC typique, obtenue dans ces conditions, est présentée sur la figure I.5.

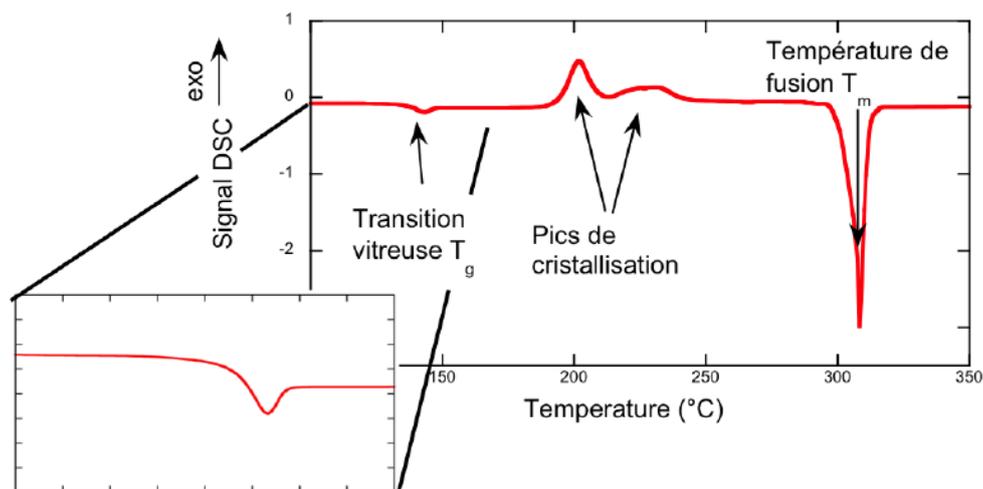


Figure 1.5. Signal obtenu pour un verre de chalcogénure, montrant les transformations caractéristiques (la transition vitreuse, les étapes de cristallisation et la fusion) [31].

Trois types de températures caractéristiques peuvent être déterminés à l'aide de cette technique : les températures de transition vitreuse (T_g), les températures de cristallisation (T_x) et les températures de fusion (T_m). La T_g est identifiée comme étant la température correspondant à l'intersection des deux portions linéaires [32] jouxtant le coude de la transition d'un thermogramme DSC. Elle est caractérisée par une transition associée au passage de l'état de verre à l'état visqueux. Au-delà de cette température, la viscosité diminue continûment et progressivement. Cette diminution de viscosité permet aux atomes de s'organiser et correspond en même temps à un réarrangement de la structure atomique qui donne à la suite une cristallisation déterminée par pic exothermique. Par contre la température de fusion est elle identifiée par un pic endothermique.

1.4 Recherche de nouveaux domaines vitreux

1.4.1 Quasi-binaire AgI-As₂S₃

Le système quasi-binaire (AgI)_x(As₂S₃)_{1-x} a déjà été synthétisé et caractérisé et le domaine vitreux de ce système s'étend entre $0,0 \leq x \leq 0,2$ [33]. Bien que ce système ait déjà été caractérisé, il nous a semblé important de l'étudier à nouveau afin, dans un premier temps, de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature, mais surtout, dans un second temps, d'analyser les effets de l'addition du AgI sur As₂S₃ (surtout l'évolution de la structure de ce système). Tout d'abord, des échantillons ont été synthétisés pour des pourcentages molaires d'AgI (x) entre 0 et 60. Selon nos conditions de synthèse et de trempe, le verre binaire (AgI)(As₂S₃) ne présente du verre que pour un pourcentage molaire en AgI $\leq 30\%$ mol.

L'échantillon (AgI)_{0,3}(As₂S₃)_{0,7} est amorphe (Figure I.6) pour la majeure partie, cependant, il présente des nano-cristaux du type β-AgI.

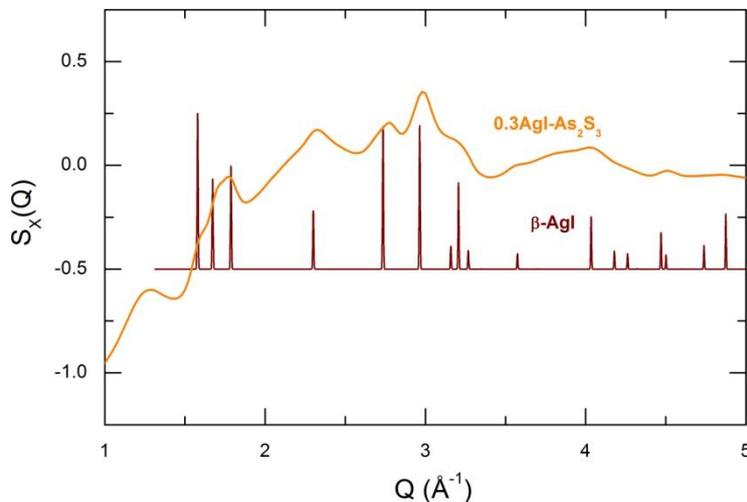


Figure I.6. Le facteur de structure $S_X(Q)$ obtenue, en utilisant la diffusion à haute énergie des rayons X, pour l'échantillon (AgI)_{0,3}(As₂S₃)_{0,7}. L'échantillon contient des nano-cristaux du type β-AgI.

I.4.2 Quasi-binaire HgS-As₂S₃

L'étude détaillée de système binaire (HgS)_y(As₂S₃)_{1-y} a mis en évidence un domaine vitreux qui s'étend entre 0 et 50 % mol d'HgS. Visuellement, les échantillons ayant une teneur en HgS inférieure à 60% mol, $y < 0,6$, semblent être vitreux. Cependant les spectres de diffraction X (DRX) des échantillons synthétisés en petite quantité (0,1-0,3g) et pour $y = 0,5$, ne montrent aucun pic de Bragg alors que ce même échantillon préparé en grande quantité (3g) présente des pics de Bragg correspondants au métacinabre cubique, β-HgS (Figure I.7b). Pour l'échantillon cristallin/vitreux avec la composition $y = 0,6$, les spectres DRX montrent des pics intenses et étroits correspondants au cinabre trigonal, α-HgS (Figure I.7c). Ainsi, le domaine vitreux du système HgS-As₂S₃ s'étend de $y = 0$ à $y = 0,5$ obtenu dans nos conditions de synthèse du verre et de trempe. Ces résultats sont conformes à ceux reportés dans [34].

D'autre part, il faut noter que la teneur en mercure maximale observée dans le verre ($y = 0,5$ ou 14,3% at. Hg) représente une amélioration remarquable par rapport aux autres systèmes quasi-binaire tels que Hg-As₂S₃ et HgI₂-As₂S₃ [35-36]. En effet, la concentration limite en mercure dans les verres Hg-As₂S₃ est de l'ordre de 2 %at. Hg, et dans le système HgI₂-As₂S₃ il est de 5% at.Hg.

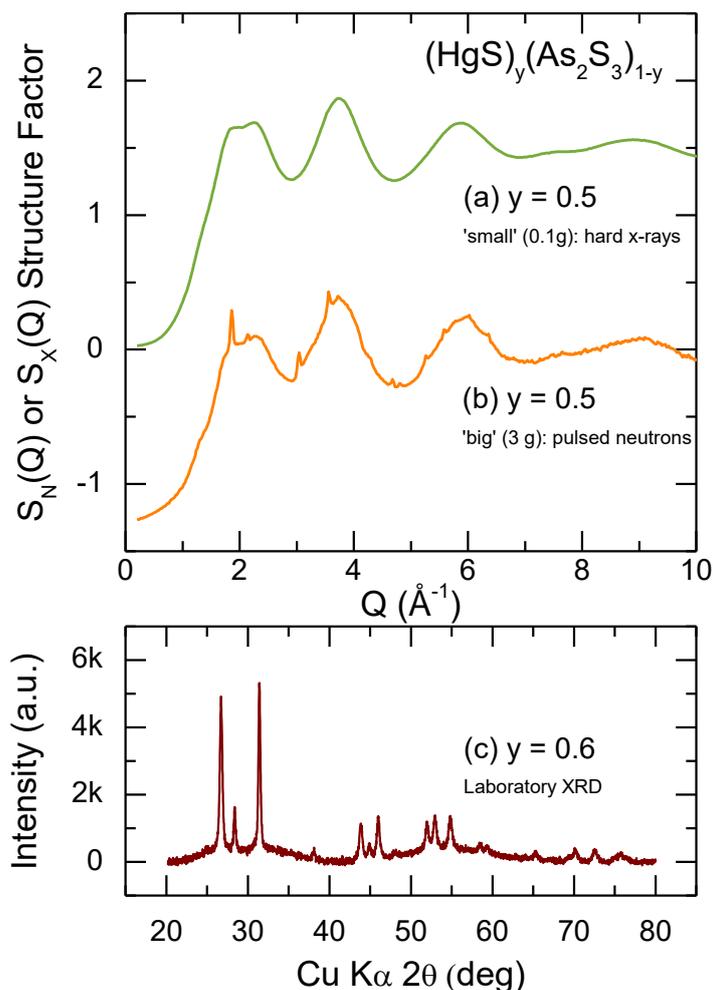


Figure I.7. Les facteurs de structure (a) $S_X(Q)$ et (b) $S_N(Q)$ de l'échantillon $(\text{HgS})_{0,5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5}$. $S_X(Q)$ a été réalisé pour un échantillon de 0,1 g en masse tandis que $S_N(Q)$ a été réalisé pour un échantillon de 3,0 g en masse. Les échantillon ont été mesurés en utilisant la diffraction à haute énergie des rayons X et la diffusion de neutrons pulsés, respectivement; (c) Diffractogramme de l'échantillon $(\text{HgS})_{0,6}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,4}$.

I.5 Densité et propriétés thermiques

I.5.1 Système HgS-As₂S₃

L'évolution de la densité (d) obtenues en fonction de la fraction molaire y dans le système $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ est bien montrée sur la figure I.8 (a). Les valeurs de densité varient entre $3,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($y = 0,0$) et $4,61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($y = 0,62$). La densité augmente de façon monotone avec y tandis que le volume atomique moyen est indépendant de ce paramètre (Figure I.8 (b)). Cette tendance persiste même avec la cristallisation partielle de la composition pour les teneurs en $y \geq 0,5$. L'augmentation de densité est attendue puisque la densité des deux formes cristallines d'HgS ($d_{\alpha\text{-HgS}} = 8,17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $d_{\beta\text{-HgS}} = 7,70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [37-38]) est plus élevée que celle

du formateur de réseau vitreux *g*-As₂S₃ ($d_{g\text{-As}_2\text{S}_3} = 3,18 \text{ g cm}^{-3}$) ou l'orpiment cristallin *c*-As₂S₃ ($d_{c\text{-As}_2\text{S}_3} = 3,46 \text{ g cm}^{-3}$ [39]).

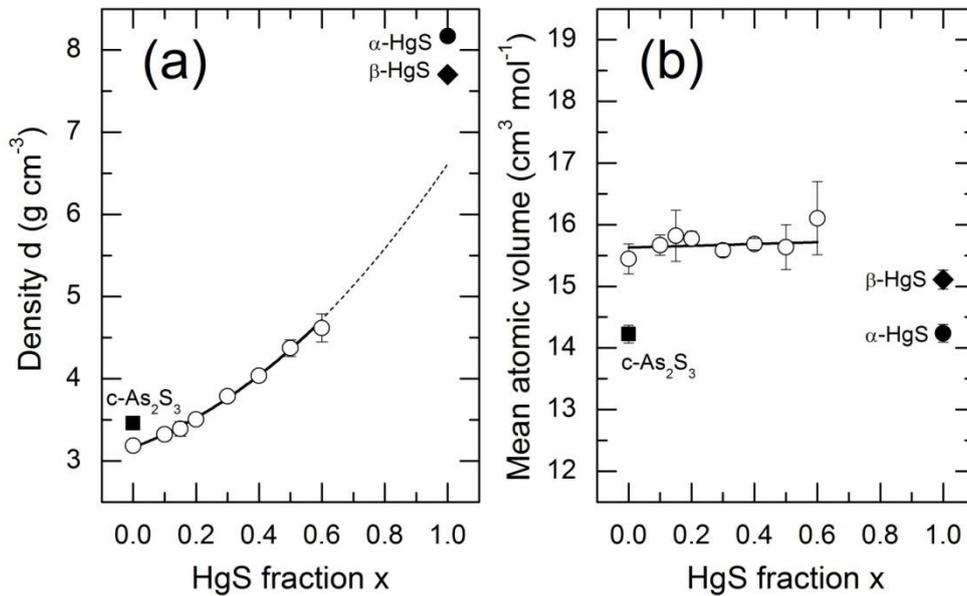


Figure I.8. Evolution en fonction de la teneur en HgS de la (a) densité et du (b) volume moyen atomique dans le système $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$. Pour $x = 0,5$ et $0,6$ les échantillons sont partiellement cristallisés. Les paramètres respectifs d'orpiment cristallin *c*-As₂S₃ et des polymorphes de sulfure de mercure sont également présentés.

Les courbes DSC typiques du système vitreux $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ sont illustrées sur la figure I.9. Tous les échantillons montrent clairement un effet endothermique caractéristique de la température de transition vitreuse T_g . Cette température unique observée pour tous les échantillons, indique une nature de verre homogène à l'échelle macroscopique et mésoscopique. Dans le cas des verres riches en HgS ($y \geq 0,4$), la température vitreuse T_g est suivie par un pic large/faible ($y = 0,4$) ou un pic fort/étroit ($y = 0,5$). Ces pics exothermiques correspondent à la température de cristallisation (T_x). On peut noter que la T_x diminue lorsque la fraction molaire augmente ce qui explique l'apparition des microstructures cristallines pour $y \geq 0,5$.

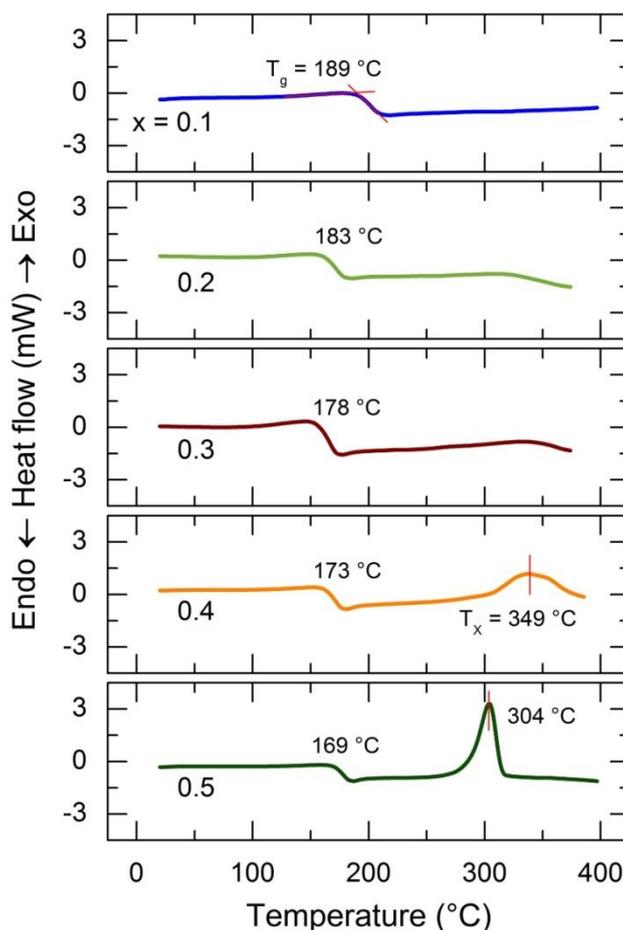


Figure I.9. Courbes DSC du système vitreux $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ avec $0,1 \leq y \leq 0,5$. Les courbes sont obtenues dans la gamme de température variant entre 20 et 400 °C.

D'autre part, on observe que la température de transition vitreuse du système vitreux $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ diminue de 197 °C ($y = 0,0$) à 169 °C ($y = 0,5$). Cependant, les alliages vitreux similaires $(\text{PbS})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, sont caractérisés par une T_g qui est plutôt constante ou légèrement croissante [40-41] (Figure I.10(a)). Cette diminution de la T_g résulte probablement de la connectivité réduite dans les verres de mercure thioarsenate HgS-As₂S₃. En fait, la figure I.10 (b) reproduit, en fonction de la fraction atomique de l'arsenic, deux températures vitreuses :

Une T_g dans le système vitreux $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ et T_g du composé homogène binaire riche en soufre ($\text{As}_y\text{S}_{(1-y)}$) avec $y \leq 0,4$) [42]. Dans ce dernier système, les atomes forment des pyramides $\text{AsS}_{3/2}$ partageant un sommet ($\text{Cs-As}_2\text{S}_3$ Cs = corner-sharing). Lorsque la proportion du soufre augmente, les pyramides sont liées par des dimères S-S ou des courtes chaînes oligomériques de soufre. Le réseau devient alors moins rigide ce qui entraîne la diminution de T_g [42-44]. Nous pouvons supposer qu'un mécanisme similaire se produit dans nos verres avec l'augmentation de y .

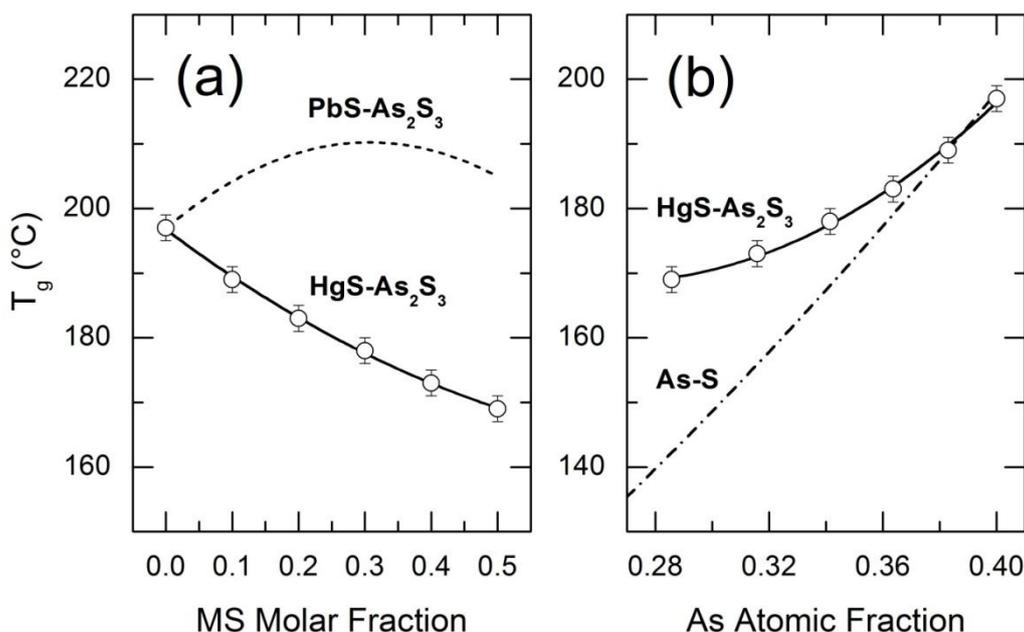


Figure 1.10. Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de différentes compositions dans le système quasi-binaire $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$; (a) comparaison avec $(\text{PbS})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, (b) comparaison avec le système binaire homogène riche en soufre $\text{As}_y\text{S}_{1-y}$.

I.6 Pseudo-ternaire AgI-HgS-As₂S₃

Pour déterminer le domaine vitreux du système ternaire AgI-HgS-As₂S₃, il est nécessaire de synthétiser plusieurs séries de compositions. Chaque échantillon synthétisé est obtenu à partir des trois composés AgI, HgS, et As₂S₃. Les deux composés AgI et As₂S₃ ont été synthétisés selon le protocole expérimental décrit au § I.3.2. Le réactif HgS (Sigma-Aldrich 99,999%) a été utilisé sans purification au cours de la synthèse. Les tubes en silice contenant ces trois composés ont été homogénéisés à 850°C pendant 24h puis une trempe dans l'eau est réalisée depuis 750-800 °C.

I.6.1 Domaine vitreux du système AgI-HgS-As₂S₃

L'étude de ce système a mis en évidence un très large domaine vitreux, ainsi qu'une grande diversité de composition vitreuse (Figure I.11). En effet, les études ont été effectuées sur la base des trois séries suivantes :

- ❖ Série A : $(\text{AgI})_x(\text{HgS})_{0,5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5-x/2}$ ($0.0 \leq x \leq 0,6$)
- ❖ Série B : $(\text{AgI})_{0,3}(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,7-y}$ ($0.0 \leq y \leq 0,5$)
- ❖ Série C : $(\text{AgI})_x(\text{HgS})_{0,1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,9-x}$ ($0.0 \leq x \leq 0,6$)

Les séries B et C représentent des verres dont la teneur varie en HgS et AgI, respectivement. Afin de s'assurer du caractère vitreux de nos échantillons, certaines

composition ont été analysées par rayons X. Ces analyses montrent qu'il était possible d'insérer environ 60% molaire d'AgI au maximum sur la ligne du binaire (HgS)_y(As₂S₃)_{1-y}.

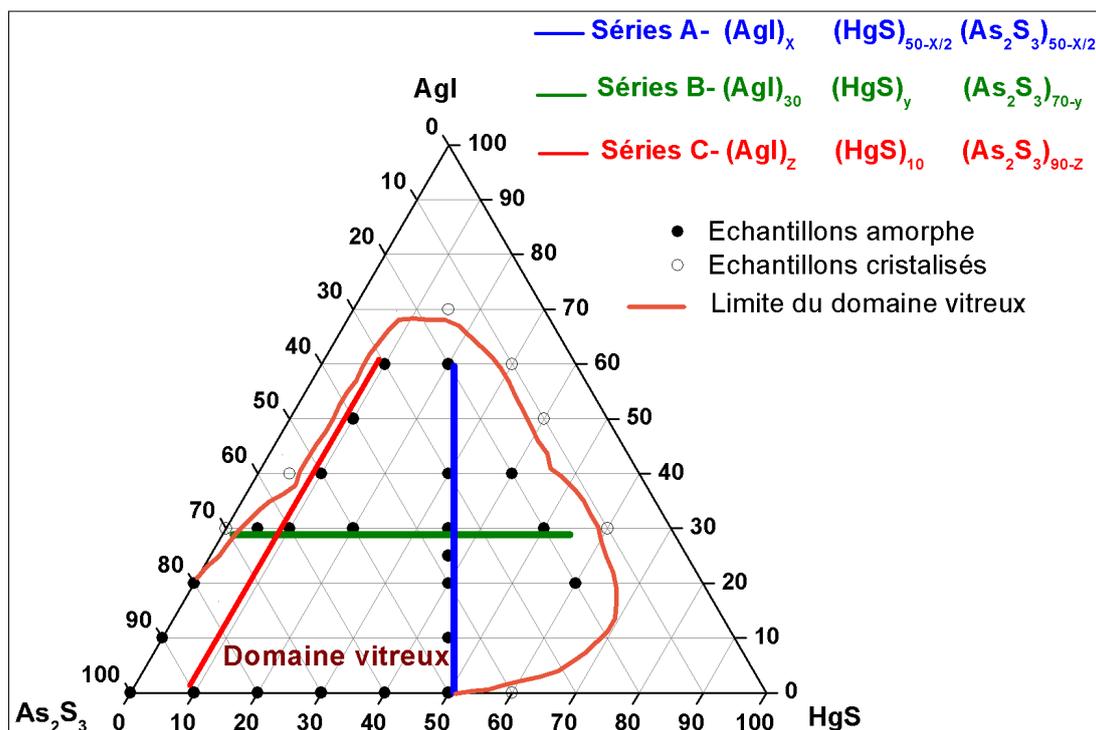
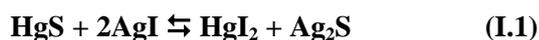


Figure I.11. Diagramme ternaire du système AgI- HgS-As₂S₃ sur lequel sont repérées les 3 séries synthétisées. Les symboles vides et pleins correspondent respectivement aux composés cristallisés et aux composés amorphes.

La figure I.12 correspond aux spectres DRX de la série A, qui montre que les échantillons ayant une teneur en AgI $\leq 60\%$ mol, $0,0 \leq x \leq 0,6$, ne présentent aucun pic de Bragg, ce qui caractérise leur nature amorphe. En revanche, les pics de Bragg relevés sur l'échantillon cristallisé avec la composition à $x = 0,7$ ont été identifiés et indexés à l'aide de la base de données JCPDS. Les deux phases cristallines ont été identifiées comme étant (i) AgI (les pics majoritaires) et (ii) Ag₂HgI₄ (les pics minoritaires). La présence de la phase cristalline Ag₂HgI₄ suggère une réaction d'échange qui se déroule selon les équilibres suivants :



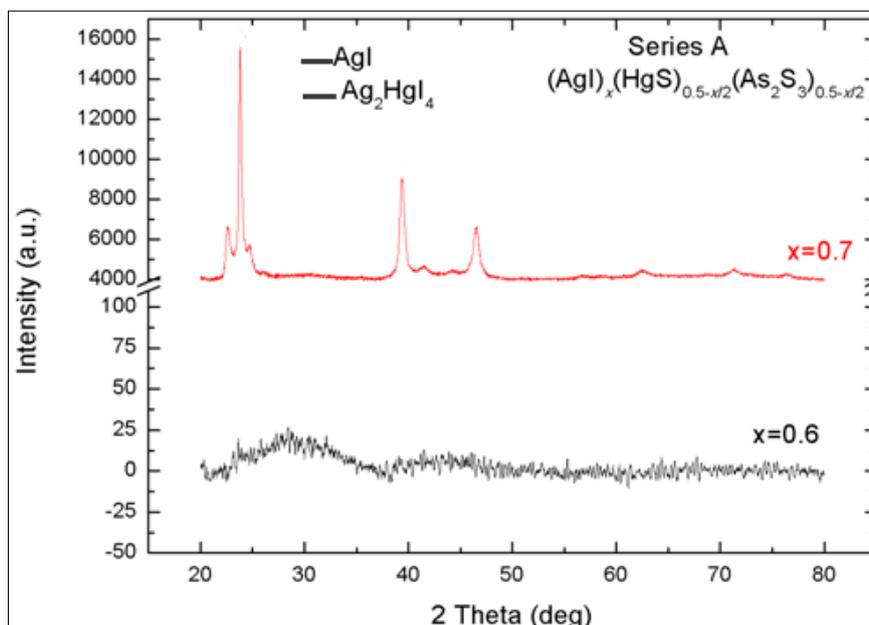


Figure I.12. Diffractogrammes obtenus à l'ajout de AgI sur une matrice de HgS-As₂S₃ et indexation par la base données JCPDS correspondantes.

I.6.2 Densité et propriétés thermiques du système AgI-HgS-As₂S₃

En ce qui concerne la caractérisation (densité et propriétés thermiques) du verre ternaire AgI-HgS-As₂S₃, nous proposons de nous focaliser seulement sur les séries A et B. Dans la série A, (AgI)_x(HgS)_{0,5-x/2}(As₂S₃)_{0,5-x/2}, nous pouvons constater une augmentation de la densité lorsque le pourcentage molaire en AgI augmente. Nous pouvons clairement observer sur la figure I.13 (a) que cette augmentation est directement proportionnelle au pourcentage d'AgI. Cette remarque est tout à fait raisonnable puisque la densité d'AgI ($d_{\alpha\text{-AgI}} = 6,12 \text{ g cm}^{-3}$ et $d_{\beta\text{-AgI}} = 5,675 \text{ g.cm}^{-3}$ [30] est supérieure à celle du verre d'accueil (HgS)_{0,5}(As₂S₃)_{0,5} ($d_{(\text{HgS})0,5(\text{As}_2\text{S}_3)0,5} = 4,37 \text{ g.cm}^{-3}$). Une extrapolation linéaire à $x = 1$ donne une valeur de densité qui correspond à celle de α -AgI cristallin. Le volume atomique moyen de cette série A est présenté sur la figure I.13 (b). On constate que le volume atomique moyen augmente avec la concentration en AgI. Comme pour l'étude de la densité, une évolution monotone du volume atomique moyen en fonction de la composition signifie qu'aucun changement drastique de la structure du verre n'est observé dans ce cas.

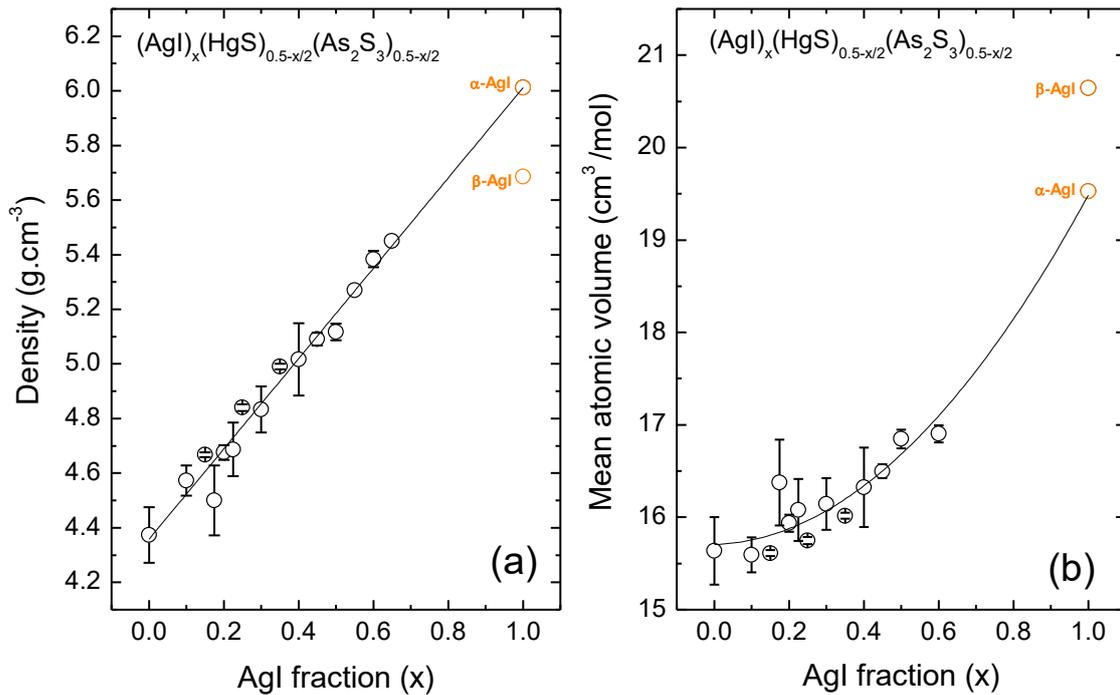


Figure I.13. Evolution en fonction de la teneur en AgI de la (a) densité et (b) du volume moyen atomique dans la série A, $(\text{AgI})_x(\text{HgS})_{0.5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}$.

Dans la série B, $(\text{AgI})_{0,3}(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,7-y}$, l'évolution de la densité en fonction de la teneur en y est bien mise en évidence sur la figure I.14 (a). Les valeurs de densité mesurées, dans cette série, varient entre $3,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($y = 0,05$) et $5,67 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($y = 0,5$). La densité augmente de façon monotone avec y tandis que le volume atomique moyen reste quasiment invariable (Figure I.14 (b)). L'augmentation de densité est donc attendue puisque la densité des deux formes cristallines d'HgS ($d_{\alpha\text{-HgS}} = 8,17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $d_{\beta\text{-HgS}} = 7,70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [37-39]) est plus élevée que celle du verre As_2S_3 ($d_{\text{g-As}_2\text{S}_3} = 3,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ou l'orpiment cristallin As_2S_3 ($d_{\text{c-As}_2\text{S}_3} = 3,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [36]). L'évolution quasi-linéaire de la densité et l'absence d'un changement du volume atomique moyen en fonction de la composition laisse suggérer qu'aucun changement drastique de la structure du verre n'est observé dans la série B.

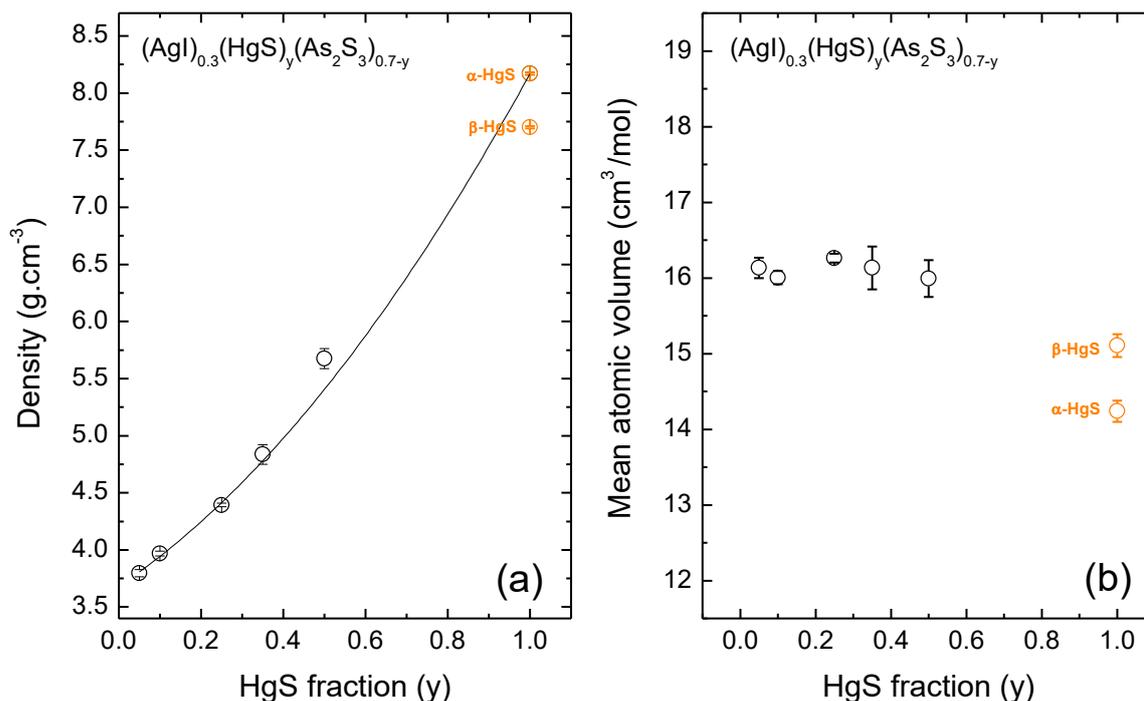


Figure 1.14. (a) Evolution en fonction de la teneur en AgI de la (a) densité et du (b) volume moyen atomique dans la série B, $(AgI)_{0.3}(HgS)_y(As_2S_3)_{0.7-y}$.

Les courbes DSC typiques du système vitreux $(AgI)_x(HgS)_{0.5-x/2}(As_2S_3)_{0.5-x/2}$, série A, sont illustrées sur la figure I.15. Tous les échantillons, à l'exception du verre avec la teneur en $x = 0,6$, présentent clairement une transition vitreuse unique, indiquant une nature de verre homogène à l'échelle macroscopique et mésoscopique. Dans cette série, la T_g diminue de 169 °C ($x = 0,0$) à 78 °C ($x = 0,6$) (Figure I.16 (a)). Ce type de changement a été observé par Reau et coll. [45]. Lorsque AgI est ajouté aux verres de type $[As_2S_3-Ag_2S]$ et $[Sb_2S_3-Ag_2S]$, la T_g diminue de 144°C (36% mol d'AgI) à 85°C (70% mol d'AgI). La diminution de la température de transition vitreuse suggère une modification de l'organisation structurale du verre. En plus, l'ajout de l'iodure d'argent AgI augmente la résistance des verres binaires HgS-As₂S₃ vis-à-vis de la cristallisation ; toutefois, cette tendance n'est pas monotone. Premièrement, pour $x = 0,0$ (verre $(HgS)_{0,5}(As_2S_3)_{0,5}$ dans la figure I.9), le pic de cristallisation à $T_x = 304$ °C diminue en intensité, se déplace aux températures les plus élevées ($x = 0,1$) et fini par disparaître ($x = 0,2$), traduisant une capacité de formation vitreuse améliorée lors de l'ajout d'AgI (Figure I.15). Ainsi, pour le verre le plus riche en AgI ($x = 0,6$), la tendance est inversée. Un pic de cristallisation apparaît à $T_x = 189$ °C, reflétant une diminution de la capacité à former du verre au-delà de cette concentration. En outre, le verre à $x = 0,6$ montre deux valeurs de T_g ($T_{g1} = 78$ et $T_{g2} = 102$ °C), signifiant que le verre de nature non-homogène avec la présence de phase séparée.

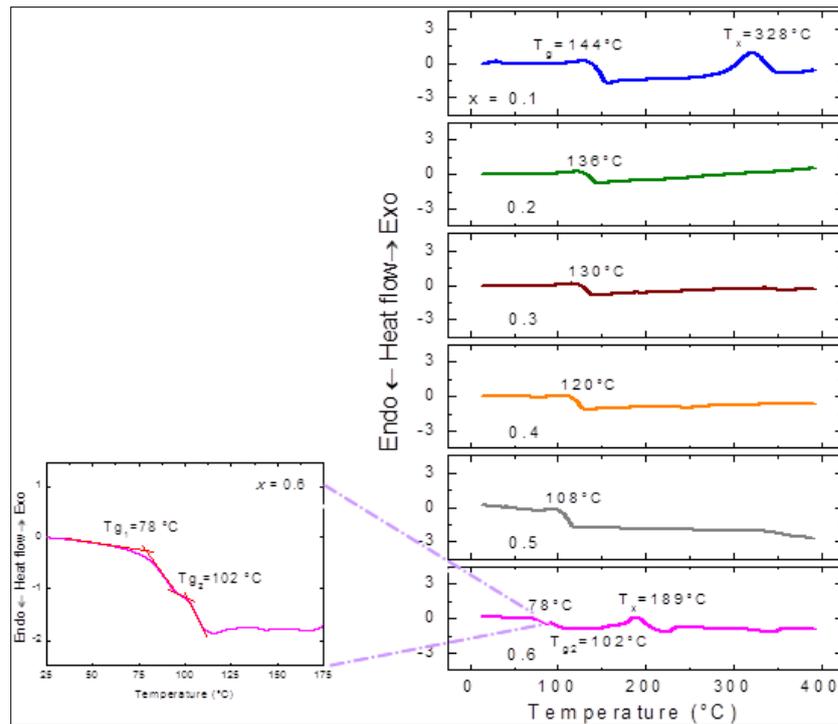


Figure I.15. Courbes DSC du système vitreux $(AgI)_x(HgS)_{0.5-x/2}(As_2S_3)_{0.5-x/2}$ avec $0,1 \leq x \leq 0,6$. Les courbes sont obtenues dans la gamme de température variant entre 20 et 400 °C.

En ce qui concerne la série B, $(AgI)_{0,3}(HgS)_y(As_2S_3)_{0,7-y}$, où la teneur en AgI est constante (30% mol d'AgI), nous pouvons constater que les verres pauvres en HgS ($y = 0,05$ et $0,10$) sont de nature non-homogène (Figure I.16 (b)). Le verre avec la composition $y = 0,05$ présente deux valeurs de T_g à $T_{g1} = 114$ et $T_{g2} = 173$ °C, tandis que celui avec la composition $y = 0,10$ donne une $T_{g1} = 125$ et $T_{g2} = 157$ °C. L'écart ΔT_g ($\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1}$) diminue lors de l'ajout de HgS et fini par disparaître pour une addition supplémentaire à $y = 0,25$. Au-delà de cette concentration, cette série est caractérisée par une T_g qui est plutôt constante. Ce résultat est largement différent de celui présenté dans la littérature dont la température de transition vitreuse diminue avec l'ajout de HgS [46].

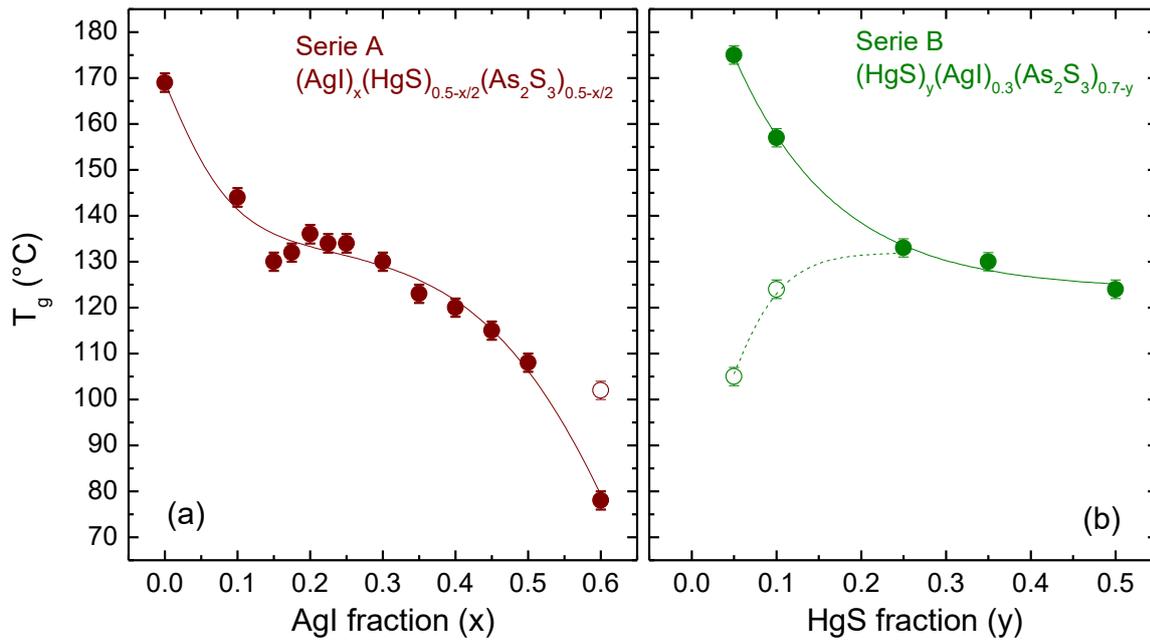


Figure 1.16. Evolution des températures de transitions vitreuses des verres des séries A et B en fonction de la teneur en AgI (série A) et en fonction de la teneur en HgS (série B).

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté nos travaux sur la synthèse des verres à base d'AgI-HgS-As₂S₃. Nous avons, dans un premier temps, déterminé le domaine vitreux, en montrant la possibilité d'introduire jusqu'à 60% molaire d'AgI dans le système quasi-binaire HgS-As₂S₃. Trois séries ont été synthétisées (A, B et C), et seulement deux (A et B) ont été caractérisées. Dans un deuxième temps, nous avons caractérisé les verres synthétisés (densité et propriétés thermiques). En ce qui concerne la densité, les résultats montrent qu'elle évolue de façon monotone dans les deux séries A et B et que cette évolution est surtout liée aux masses volumiques de différents composés présents dans la composition des verres. Les températures caractéristiques des verres, déterminées par la DSC, ont également été présentées. Le changement des températures de transition vitreuses en fonction de la composition des verres montre que l'ajout de AgI, dans la série A, entraîne une diminution de ces températures qui peut s'expliquer par le phénomène de dépolymérisation du réseau vitreux. Les températures de transition vitreuse, dans la série B, sont relativement homogènes pour les verres riches en HgS ($y \geq 0,25$). Cependant les compositions pauvres en HgS ($y < 0,25$) sont caractérisées par une nature non-homogène du verre.

Références bibliographiques

- [1] M. Massot, *Mécanique Matériaux Electricité* 437 (1991) 15.
- [2] G. N. Greaves, *Journal of Non-Crystalline Solids* 71 (1985) 203-217
- [3] Z. U. Borisova, *Glassy Semiconductors*, Plenum Press, New York (1981).
- [4] A. N. Sreeram, D.R. Swiler, A. K. Varshneya, *Journal of Non-Crystalline Solids* 127 (1991) 287.
- [5] J. M. Saiter, J. Ledru, G. Saffarini, S. Benazeth, *Materials Letters* 28 (1994) 451.
- [6] J. M. Saiter, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 3-3 (2001) 685-694
- [7] La structure des solides non cristallins : les différents types d'amorphes, lien <http://www.nanosciencenet.org/smno/Chapitre%204.pdf>
- [8] M. M. Hafiz, A.A. Othman, M.M. Elnahass, A.T. Al-Motasem, *Physica B* 390 (2007) 286–292.
- [9] A. B. Seddon, *J. Journal of Non-Crystalline Solids* 184 (1995) 44.
- [10] P. Nemeč, M. Frumar, *Journal of Non-Crystalline Solids* 299-302 (2002) 1018.
- [11] Y. G. Ghai, K.H. Kim, J. Park, J. Heo, *Applied Physics Letters* 78 (2001) 1249.
- [12] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, In: K. A. Gschneidner, J. C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 41, (2011) Ch. 250, Elsevier B.V., Amsterdam, pp. 157-273.
- [13] K. Mitchell, J.A. Ibers, *chemical reviews* 102 (2002) 1929.
- [14] E. Bychkov, *Solid State Ionics* 180 (2009) 510-516.
- [15] S. Stehlik, P. Knotek, T. Wagner, V. Zima, M. Bartos, S.O. Kasap, M. Frumar, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 2054-2058.
- [16] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, M. Wuttig, *Nature Materials journal* 7 (2008) 653-658.
- [17] D. J. Milliron, S. Raoux, R.M. Shelby, J.J. Sweet, *Nature Materials journal* 6 (2007) 352-356.
- [18] B. F. Bowden, J.A. Harrington, *Applied Optics* 48 (2009) 3050-3054.
- [19] M. Pelusi, F. Luan, T. D. Vo, M.R.E. Lamont, S.J. Madden, D.A. Bulla, D.Y. Choi, B. L. Davies, B. J. Eggleton, *Nature Photonic* 3 (2009) 139-143.
- [20] M. Wuttig, N. Yamada, *Nature Materials journal* 6 (2007) 824-832
- [21] M. L. Anne, J. Keirsse, V. Nazabal, K. Hyodo, S. Inoue, C. B. Pledel, H. Lhermite, J. Charrier, K. Yanakata, O. Loreal, J.L. Person, F. Colas, C. Compère, B. Bureau, *Sensors* 9 (2009) 7398-7411.
- [22] E. H. Sargent, *Nature Photonic* 3 (2009) 325-331
- [23] Z. U. Borisova, *Glassy Semiconductors*, Plenum, New York, (1981) 505 pp.
- [24] Yu. G. Vlasov, E. A. Bychkov, *Ion-Selective Electrode* 9 (1987) 5.
- [25] Yu. G. Vlasov, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 378 (1994) 201.

- [26] Yu. G. Vlasov, E. A. Bychkov, A. V. Legin, *Talanta* 41 (1994) 1059.
- [27] Yu. G. Vlasov, L. N. Moskvina, E. A. Bychkov, D.V. Golikov, *Analyst* 114 (1989) 185.
- [28] A.V. Legin, Yu. G. Vlasov, E. A. Bychkov, *Sensors and Actuators B* 24 (1995) 309.
- [29] J. Mortensen, A. Legin, A. Ipatov, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov, K. Hjuler, *Analytica Chimica Acta* 403 (2000) 273-277.
- [30] V. F. Kokorina, *Glass for integrated optics*, Ed C.R.C Press (1996).
- [31] J. Vaney, Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques de vitrocéramiques et verres de chalcogénures semi-conducteurs, Thèse de doctorat. Université de Lorraine, (2014).
- [32] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder, J. Tucker, *Journal of Physical Chemistry* 78- 26 (1974) 2673-2677
- [33] K. Koleva, C. Popovb, T. Petkova, P. Petkovc, I. N. Mihailescud, J. P. Reithmaierb, *Sensors and Actuators B* 143 (2009) 395–399.
- [34] L. Zhenhua, C. Jijian, *Journal of Non-Crystalline Solids* 136 (1991) 205-212
- [35] N. Mateleshko, V. Mitsa, A. Kikineshi, *Fizika A* 8 (1999) 17–24.
- [36] R. Boidin. Etude des propriétés de conduction et structurales des verres du système HgI₂-Ag₂S-As₂S₃ : Application en tant que capteur chimique Thèse de doctorat. Université du littoral de coted'opale, Dunkerque, France, 2013.
- [37] CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed. D. R. Lide, *CRC Press*, (1998) New York, 78th edn.
- [38] D. Rodic, V. Spasojevic, A. Bajorek, P. Onnerud, J. Magn, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 152 (1996) 159–166.
- [39] D. J. E. Mullen, W. Nowacki, *Zeitschrift für Kristallographie* 136 (1972) 48-65.
- [40] K. L. Bhatia, S. C. Katyal, A. K. Sharma, *Journal of Non-Crystalline Solids* 58(1983) 27-34.
- [41] Z. U. Borisova, E. A. Bychkov, Y. S. Tveryanovich, Interaction of Metals with Chalcogenide Glasses, *St. Petersburg University Press*, St. Petersburg, (1991).
- [42] E. Bychkov, M. Miloshova, D. L. Price, C. J. Benmore, A. Lorriaux, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352(2006) 63-70.
- [43] S. Tsuchihashi and Y. Kawamoto, *Journal of Non-Crystalline Solids* 5 (1971) 286-305.
- [44] F. Kyriazis, A. Chrissanthopoulos, V. Dracopoulos, M. Krbal, T. Wagner, M. Frumar, S. N. Yannopoulos, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 2010-2014.
- [45] J. M. Reau, B. Tanguy, J. J. Videau, J. Portier, P. Hagfnmulle, *Solid state Ionics* 28-30 (1988) 792-798.
- [46] I. D. Olekseyuk, Y. M. Kogut, O. M. Yurchenko, O.V. Parasyuk, S.V. Volkov, V.I. Pekhnyo, *Chemistry of Metals and Alloys* 2(2009) 49-54.

CHAPITRE 2 :
Conductivité des
verres des
systemes HgS-As₂S₃
et AgI-HgS-As₂S₃

II.1 Introduction

Le principe de la conduction électrique entraîne une migration de porteurs de charge mobile sous l'influence d'un champ électrique. Généralement, la conductivité électrique totale « σ » est l'ensemble des conductivités partielles « σ_j » associées à chaque espèce porteuse de charge capable de se déplacer à l'intérieur des solides homogènes et isotropes [1], i.e.,

$$\sigma = \sum_j \sigma_j = \sum_j c_j q_j \mu_j \quad (\text{II.1})$$

où q_j est la charge, c_j est la concentration et μ_j est la mobilité de l'espèce porteuse de charge. En effet, la conductivité partielle correspond au porteur de charge « j », qui est défini par le nombre de transport « t_j », i.e.,

$$t_j = \frac{\sigma_j}{\sigma} \quad (\text{II.2})$$

Etant donné que tous les matériaux sont des conducteurs électriques mixtes, ainsi, les porteurs de charge sont trouvés en deux groupes, répartis par des porteurs de charges électroniques et des porteurs de charges ioniques. La conductivité électronique « σ_e » et ionique « σ_i » sont regroupés par l'équation:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e = (t_e + t_i)\sigma \quad (\text{II.3})$$

Par ailleurs, les matériaux pour lesquels « t_i » est supérieur à 0,99 sont considérés comme des conducteurs purement ioniques, tandis que ceux avec « t_e » supérieur à 0,99 sont considérés comme des conducteurs purement électroniques [2].

II.1.1 Conductivité électronique

La première interrogation portait sur le transport électronique dans les matériaux désordonnés (métaux liquides et semiconducteurs, verres, films amorphes produits par évaporation, pulvérisation ou toute autre technique), ainsi de savoir lequel des concepts cristallins solides serait appropriés pour être utilisés dans des matériaux non cristallins. Mott et Davis [3] ont montré que le premier concept, également valable pour les deux types de matériaux, est la densité des états électroniques $N(E)$. En général, les données disponibles suggèrent que la forme $N(E)$ dans un liquide ou dans un solide non cristallin ne diffère pas largement dans le cristal, sauf pour quelques détails tels que les états localisés dans la gamme d'énergie interdite ou la bande interdite dans les semi-conducteurs. Anderson [4] a donnée un critère quantitatif pour la localisation d'électron (Figure II.1 et II.2). Tout d'abord, Gubanov

[5] puis Banyai [6] ont suggéré que les états à la proximité des bords de bande de conduction ou de valence dans la plupart des matériaux non-cristallins sont localisés. En effet, le concept d'états localisés est très simple ; ils sont tout simplement «pièges» pour les porteurs injectés. En outre, au sommet de la bande de valence et au fond de la bande de conduction, ces états localisés doivent nécessairement se produire dans un matériau désordonné.

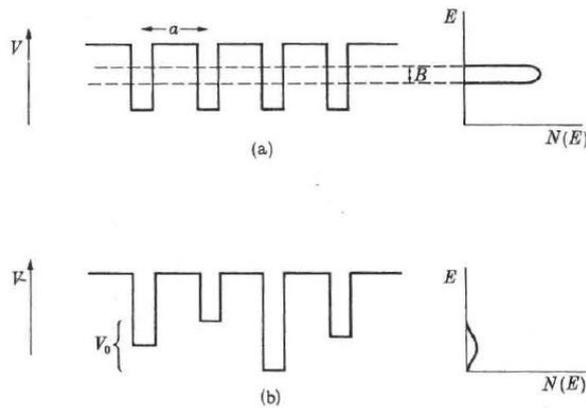


Figure II.1. (a) Puits de potentiel pour un réseau cristallin. (b) Puits de potentiel pour le réseau Anderson. Les états de densité $N(E)$ est aussi montrés.

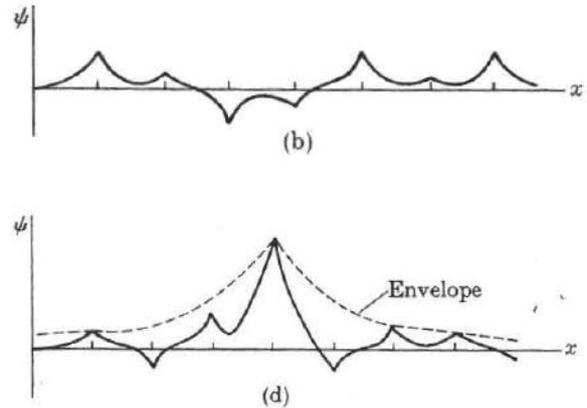


Figure II.2. Forme de la fonction d'onde dans le modèle d'Anderson : (b) les états ne sont pas localisés (prolongés); (d) localisation forte.

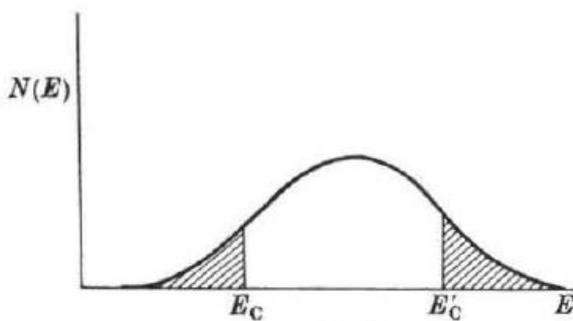


Figure II.3. Densité d'états dans le modèle d'Anderson lorsque les États ne sont pas localisés dans le centre de la bande. Les états localisés sont présentés dans la partie ombrée. E_c , E'_c les gammes de l'énergie séparées où les états sont localisés et délocalisés (élargis).



Figure II.4. La conductivité σ_E à $T=0$ k en fonction d' E : la ligne complète est la conductivité électronique σ_{dc} et la ligne pointillée est la conductivité électronique $\sigma_{ac}(\omega)$.

Si dans n'importe quel matériau non-cristallin, les états sont localisés au bord de la bande, alors il doit exister une énergie séparant les états localisés et délocalisés, comme d'abord indiqué par Mott [7] (Figure II.3). Cohen, Fritzsche, et Ovshinsky [8] ont appelé cette énergie

« limite de mobilité ». Pour les énergies inférieures à cette limite, un électron se déplace en sautant. Cette mobilité disparaît à $T = 0$ K, même si les fonctions d'onde des états voisins se chevauchent. Comme l'énergie E est juste au dessus de E_c , avec $E \cong E_c$, la conductivité a une valeur finie, appelée « conductivité métallique minimale » σ_{min} (Figure II.4).

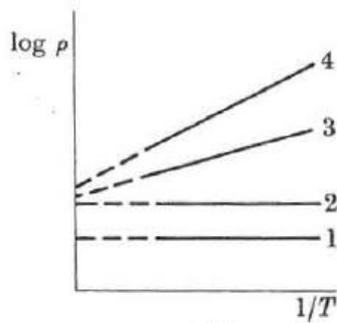


Figure II.5. Tracés de la résistivité $\log \rho$ en fonction $1/T$ ($\rho = 1/\sigma$) pour des valeurs de V_0/B augmentants de courbe 1 à 4, où V_0 est un potentiel aléatoire dans le modèle d'Anderson et B est la largeur de raie cristalline (pour plus de détails voir la figure II.1). La courbe 2 montre la valeur de ρ pour E_F à E_c , de façon que $1/\rho(T)$ pour cette courbe est la conductivité métallique minimale σ_{min} .

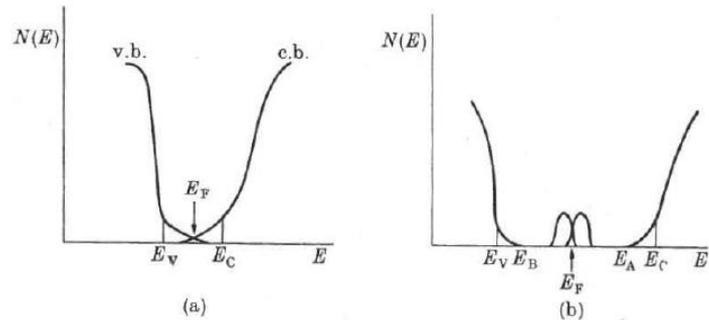


Figure II.6. La densité d'états dans les semi-conducteurs amorphes non-cristallin : (a) le modèle de Cohen-Fritsche-Ovshinsky [8], et (b) modèle de Mott [7] avec les états dans le gap en raison de liaisons pendantes agissant comme donneurs profonds au-dessous d'accepteurs ; E_v et E_c sont les énergies de séparation des états localisés et étendus dans les bandes de valence et de conduction, respectivement ; $\Delta E = E_c - E_A$ et $\Delta E' = E_B - E_v$ sont les largeurs de bande d'états électroniques localisés dans les bandes de valence et de conduction.

Pour $T > 0$ K et l'excitation d'électron au-dessus de la limite de mobilité, la conductivité électronique a une forme exponentielle (Figure II.5):

$$\sigma = \sigma_{min} \exp[-(E_c - E_F)/kT], \quad (II.4)$$

Où E_F est l'énergie de Fermi. La conductivité métallique minimale était calculée par Mott [7], $\sigma_{min} \approx 10^2 - 10^3$ S cm⁻¹ en fonction des paramètres modèles.

Deux modèles les plus communs des semi-conducteurs amorphes sont présentés sur la figure II.6. Le modèle Cohen-Fritsche-Ovshinsky [8] suggère un pseudo-gap pour les matériaux non-cristallins lorsque les états localisés des bandes de conduction et de valence se chevauchent dans la bande interdite du semi-conducteur. En revanche, Mott [7] suppose une bande interdite réelle pour les semi-conducteurs amorphes avec $N(E) = 0$ au-dessus et au-dessous d'énergies limitantes E_A et E_B , qui correspondent aux plus bas états électroniques localisés dans la bande de conduction et aux plus hauts états électroniques localisés dans la bande de valence, respectivement.

L'excitation électronique dans les états localisés E_A entraîne également une conductivité qui dépend exponentiellement de la température :

$$\sigma = \sigma_{hop} \exp[-(E_A - E_F)/kT], \quad (II.5)$$

mais le facteur pré-exponentielle σ_{hop} est très petit devant σ_{min} , avec un rapport $\sigma_{hop}/\sigma_{min}$ de l'ordre de $10^{-2} - 10^{-3}$ [3]

II.1.2 Conductivité ionique

Dans les solides ioniques, les ions se déplacent sous l'effet de deux types de forces motrices :

- ✓ la diffusion (gradients de potentiel chimique)
- ✓ les forces électriques

En générale, la conduction ionique se produit par migration des ions à travers le réseau des matériaux. Les ions ont une possibilité (i) de diffuser et de migrer au travers des sites interstitiels et cela uniquement si la taille de ces sites dans la structure de matériaux est appropriée ; le déplacement se fait d'un site à l'autre avec une énergie d'activation notée Q (Figure II.7) et (ii) par migration en sautant vers des sites vacants (les lacunes) appropriés (mécanisme lacunaire). Ces lacunes sont liées au désordre dans le réseau ionique créé par l'agitation thermique, et leur concentration augmente fortement avec la température. On peut mentionner que l'ajout des ions étrangers de valences différents provoque une possibilité d'augmenter la concentration en lacune [9].

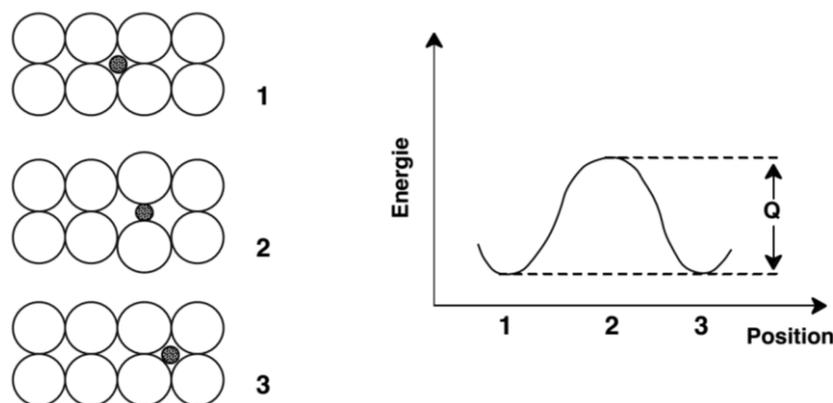


Figure II.7. Diffusion d'un atome dans un solide (position 1). La position intermédiaire 2 correspond à un maximum d'énergie de l'atome en insertion: Q est l'énergie minimale permettant la transition entre les deux sites [5].

En ce qui nous concerne directement, dans des composés vitreux et amorphes, le déplacement des ions mobiles peut être défini par l'un des deux phénomènes suivants. D'une part, les modificateurs de réseau (comme par exemple Na₂O dans un verre à base de silice SiO₂) peuvent modifier le réseau en formant des charges négatives qui sont compensées par les cations du modificateur. La quantité d'ions mobiles (ici Na⁺) est alors décrite par la constante de l'équilibre de dissociation, on parle alors de la « théorie de l'électrolyte faible » [10]. D'autre part, dans le cas de dopage par certains composés, par exemple AgI dans le système AgPO₃-AgI, la quantité d'ions mobiles (ici Ag⁺) est directement proportionnelle au taux de dopage (comportement de type électrolyte fort) [11].

II.1.3 Cas des verres de chalcogénures

Les verres chalcogénures sans métaux ont une conductivité du type électronique [12-14]. Elle varie en augmentant le numéro atomique de l'élément chalcogène présent dans le verre [15-16]. Ce type de phénomène a été déjà observé par Tanaka et al [17], montrant que la conductivité augmente par l'apparition d'une liaison métallique évoluée lorsque l'on passe du soufre, au sélénium puis au tellure. La conductivité électronique obtenue à température ambiante (298 K) pour le système binaire As-S est très faible (de l'ordre de 10⁻¹⁸ à 10⁻¹³ S.cm⁻¹ selon la composition). Ces matériaux ont des propriétés électriques identiques à celles des matériaux isolants (matériaux diélectriques) [18-20]. La valeur maximale de conductivité pour ce système a été trouvée pour la composition As₂S₃ à 5.10⁻¹⁶ S.cm⁻¹, ce qui montre également une énergie d'activation de ≈ 1 eV [3].

La figure II.8 présente des conductivités typiques de quelques verres de chalcogénures. D'abord, nous pouvons constater que les verres de type As₂S₃ appartiennent aux compositions ayant la plus faible valeur de conductivité. En revanche, les verres à base de sélénium et de tellure ont une conductivité qui augmente de 8,0.10⁻⁹ pour As₂Se₃ à 2,5.10⁻⁴ S.cm⁻¹ pour As₂Te₃ à température ambiante, avec un changement d'énergies d'activation de 0,7 à 0,3 eV respectivement, selon la composition [21,22].

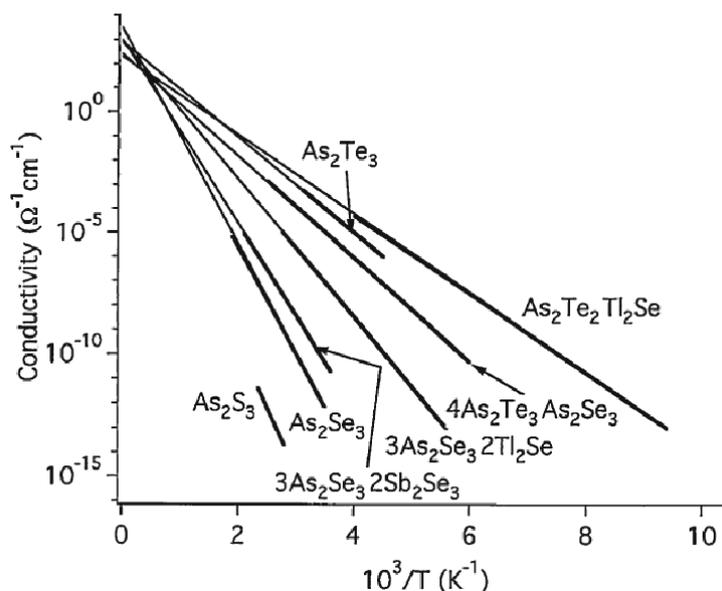


Figure II.8. Evolution de la conductivité en fonction de la température pour des verres de chalcogénures [10]

Des études récentes ont montré que la conductivité électronique des verres binaires de type As₂Se₃ et As₂S₃ augmente en les dopants par quelques éléments de terres rares (Sm et Dy). En revanche, une diminution d'énergie d'activation a toutefois déjà été observée. Par exemple, l'énergie d'activation d'As₂Se₃ dopé par 0,5 % at. en Dy diminue de 0,85 à 0,5 eV [23].

Un autre phénomène a également été observé pour des verres contenant des éléments tels que (Li⁺, Na⁺ et Ag⁺) qui permettent d'avoir un autre type de conductivité grâce à l'apport de ces cations mobiles correspondant alors au phénomène de transport ionique [24,27]. Ce transport dans les verres de chalcogénure a été étudié pour la première fois dans les années 1970 [28,29]. Ces verres se comportent comme des superconducteurs ioniques et sont caractérisés par une conductivité très élevée (avec une conductivité électronique plus faible que la conductivité ionique de plusieurs ordres de grandeurs). Nous pouvons mentionner que les dopants utilisés provoquent un accroissement de la conductivité ionique par une augmentation du nombre de porteurs mobiles et par une redistribution des sites négatifs utilisables pour le mouvement des cations. C'est le cas des systèmes vitreux AgGeSe [30], AgGeS et AgGeSeSb [31] qui présentent une brusque variation de conductivité ionique avec la concentration d'Ag⁺, ainsi ces ions font partie des électrolytes solides à conductivité ionique élevée. Le changement de conductivité est toujours lié à la variation de concentration (≈ 5 ordres de grandeurs en concentration d'Ag) ainsi qu'à la transition de percolation [32,34].

Pour comprendre le phénomène de percolation, Bychkov [35] a expliqué les différents régimes de transports observés lors du changement de la conductivité ionique pour le système Ag₂S-As₂S₃. Ces différents régimes sont présentés sur les figures II.9a et II.9b. En effet, en dessous d'une certaine concentration critique (x_c) en Ag, le verre se comporte comme un isolant. Par contre, lorsque la concentration en argent est légèrement au-dessus de la concentration critique $x > x_c$, la conductivité a été trouvée de type ionique. Finalement, lorsque la concentration en Ag est très supérieure à (x_c), celle-ci entraîne un saut de conductivité et le verre devient un superconducteur ionique.

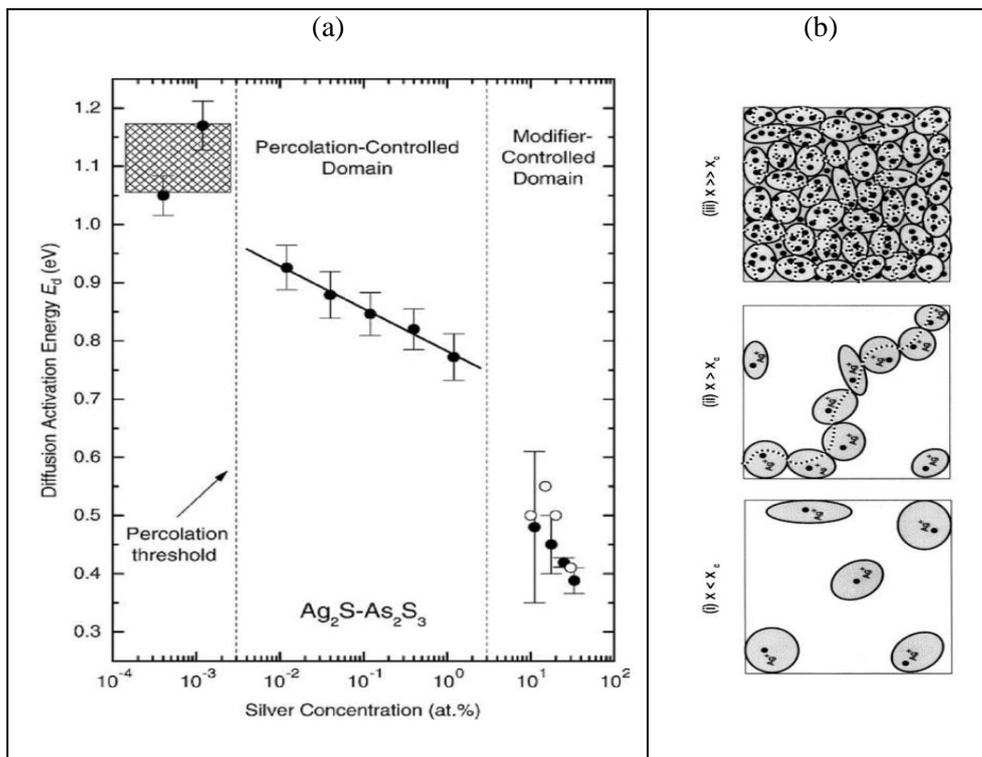


Figure II.9. (a) Energie d'activation de diffusion pour le système Ag₂S-As₂S₃ en fonction %at. d'Ag, (b) explication du phénomène de percolation. [34]

Tout d'abord, dans le domaine où $x_c < x \leq 1-3\%$ at. en Ag, la conductivité évolue suivant une loi de puissance (power-law) du type (Figure II.9a) :

$$\sigma_i(x, T) = \sigma_i(l, T)x^{t(T)} \quad (\text{II.6})$$

où $\sigma_i(l, T)$ est la conductivité ionique, x est la concentration en Ag, et $t(T)$ l'exposant de la loi de puissance dépendant de la température

$$t(T) = t_0 + T_0/T \approx T_0/T \quad (\text{II.7})$$

avec t_0 est l'exposant critique à $T = \infty$ (une faible valeur qui pourrait être négligée dans la deuxième équation), et T_0 est la température critique fictive.

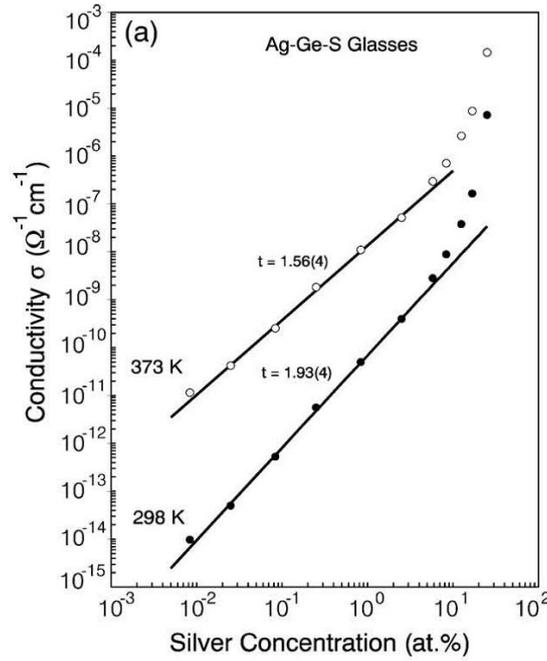


Figure II.10. La conductivité ionique à 278 et 373 K en fonction %at. Ag tracé sur une échelle log-log pour le système Ag₂S-GeS-GeS₂ [10].

Selon les deux premières équations, la conductivité σ_i dépend de la température selon les deux équations suivantes :

$$\sigma(x, T) = \sigma_0/T \exp(-E_x/kT) \quad (\text{II.8})$$

$$E_x = E_0 - kT_0 \ln(x/x_c) \quad (\text{II.9})$$

$E(x)$ représente l'énergie nécessaire qu'il faut fournir pour induire une mobilité des ions Ag^+ dans le verre, σ_0 est le facteur pré-exponentielle, et E_0 est l'énergie d'activation au seuil de percolation x_c . T_0 est la température critique décrit précédemment, qui gouverne le transport ionique dans la région de percolation, ainsi, elle dépend de la connectivité du réseau vitreux. Le facteur $\ln(x/x_c)$ est lié au nombre de chemins de conduction connectés entre eux. Il faut noter que l'interconnexion des amas qui sont incorporées dans la matrice hôte, devrait dépendre de la connectivité du réseau hôte si les ions dopants Ag^+ ne changent pas considérablement l'organisation structurale du réseau. En traçant la température critique T_0 en fonction de la coordination moyenne $\langle n_0 \rangle$ du réseau hôte, on obtient une droite de T_0 décroissante et linéaire avec la diminution de $\langle n_0 \rangle$ (Figure II.11) [37]. Il est possible d'en déduire l'absence de transport par la percolation ($T_0 \approx 0$) pour les structures sous forme des chaînes ayant un nombre de coordination égale à 2 ($\langle n_0 \rangle = 2$). Une telle prédiction est identique à l'absence de percolation dans les modèles classique des réseaux 1D.

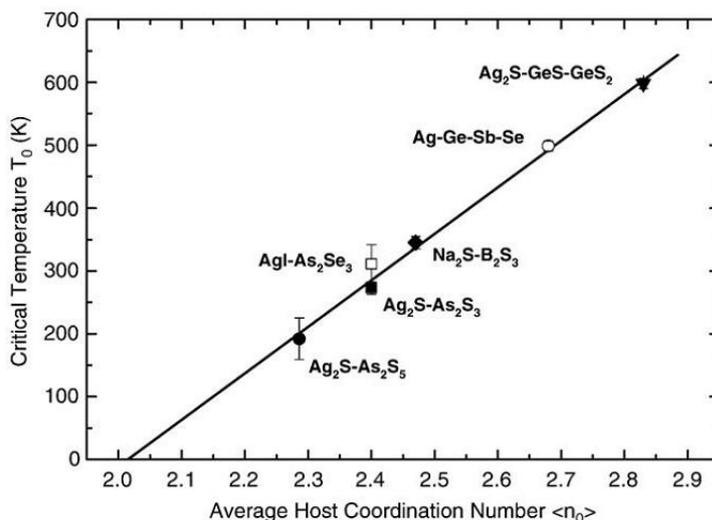


Figure II.11. Température critique T_0 pour certain verre de chalcogène à base d'argent en fonction de la coordination moyenne de la matrice hôte [19].

D'autre part, pour $x \gg x_c$ où la concentration en Ag est beaucoup plus élevée que la concentration critique, la conductivité dépend de la teneur en Ag⁺ dans le réseau et ne dépend pas de la connectivité du réseau. Les isothermes de conductivité sont supposées d'obéir la loi exponentielle:

$$\sigma_i(x) = \sigma_i(0).e^{ax} \quad (\text{II.10})$$

Réau et coll. [39] ont mis en évidence le caractère ionique de la conductivité des verres massifs du système AgI-Ag₂S-As₂S₃. La meilleure conductivité ionique de ces verres est obtenue pour des composés contenant moins d'As₂S₃ et s'approche de la composition de la phase cristalline Ag₃SI connue pour son caractère superconducteur ionique. Normalement, l'ajout d'iodure d'argent AgI sur les matrices vitreuses du type As₂X₃ (X = Se ou Te) conduit à une augmentation de la conductivité de plusieurs ordres de grandeurs comparée à celle du formateur de réseau seul [40-41]. Le tableau suivant (Tableau II.1) présente les valeurs de la conductivité à température ambiante pour le formateur de réseau seul et avec les ajouts des modificateurs de réseaux.

Tableau II.1. Conductivité à température ambiante pour les verres As₂X₃ et pour les verres équimolaires As₂X₃-AgI et As₂X₃-Ag₂X où X = S

Elément chalcogène (X)	Conductivité As ₂ X ₃	Conductivité As ₂ X ₃ - Ag ₂ X
S	7,0 10 ⁻¹³ [42]	7,8 10 ⁻⁶ [43]

L'ajout des ions d'argent sur les verres de sulfures provoque une augmentation de la conductivité, ceci est observé dans le pseudo-ternaire HgI₂-Ag₂S-As₂S₃ étudié par Boidin et coll. [43].

Dans de ce chapitre, nous allons tout d'abord étudier la conductivité du système binaire HgS-As₂S₃ en montrant l'influence de HgS dans la matrice vitreuse As₂S₃ et le type de conductivité obtenus, puis nous aborderons ensuite le système pseudo-ternaire AgI-HgS-As₂S₃ en insistant sur la série A. En effet, le transport ionique de ce système sera discuté en analysant l'effet de l'ajout de AgI.

II.2 Mesure électrique avec la spectroscopie d'impédance

II.2.1 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique qui permet la mesure de la conductivité totale d'un échantillon, c'est-à-dire l'ensemble des conductivités ionique et électronique. La méthode est basée sur la variation de la partie imaginaire de l'impédance de l'échantillon et de sa partie réelle en fonction de la fréquence.

Si on applique une tension alternative « U » à un échantillon, un courant alternatif « I », déphasé par rapport à la tension, sera créé.

$$U = U_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{II.11})$$

$$I = I_0 \exp i(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.12})$$

« U_0 » et « I_0 » sont les amplitudes de la tension et du courant, « ω » est la fréquence angulaire et « φ » représente le déphasage entre le courant et la tension.

L'impédance électrique « $Z(\omega)$ » d'un élément de circuit (ici l'échantillon étudié entre les deux électrodes) est le rapport entre la tension alternative et le courant résultant :

$$Z(\omega) = \frac{U}{I} \quad (\text{II.13})$$

En combinant les équations (II.11) et (II.12), on peut écrire :

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \exp(-i\varphi) = |Z| \cos \varphi - i |Z| \sin \varphi \quad (\text{II.14})$$

$$Z(\omega) = Z' - i.Z'' \quad (\text{II.15})$$

La composante réelle de l'impédance complexe, $Z' = |Z| \cos \varphi$ est appelée résistance effective, tandis que la composante imaginaire, $Z'' = |Z| \sin \varphi$, est connue sous le nom de réactance. Le tracé du vecteur d'impédance « Z » dans le plan complexe en fonction de la fréquence « ω » donne une courbe caractéristique du système étudié (Figure II.12). Si plusieurs impédances « Z_k » sont en série, l'impédance totale « Z » sera la somme de ces impédances telle que : $Z = \Sigma Z_k$

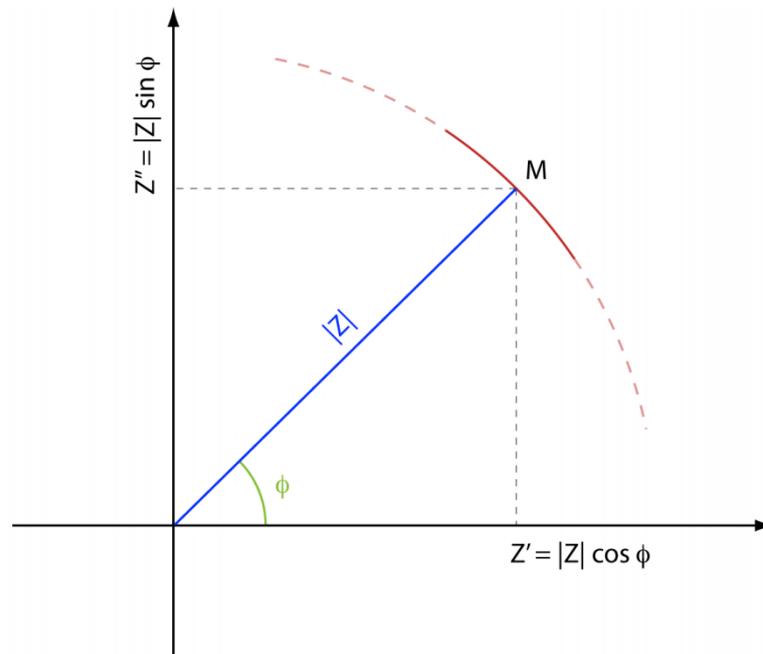


Figure II.12. Composante réelle (Z') et imaginaire (Z'') du vecteur d'impédance dans le plan complexe

Un spectre typique d'impédance complexe ($-Z'' = f(Z')$) obtenu à différentes températures est présenté sur la figure II.13. Ce type de diagramme est appelé diagramme de Cole-Cole.

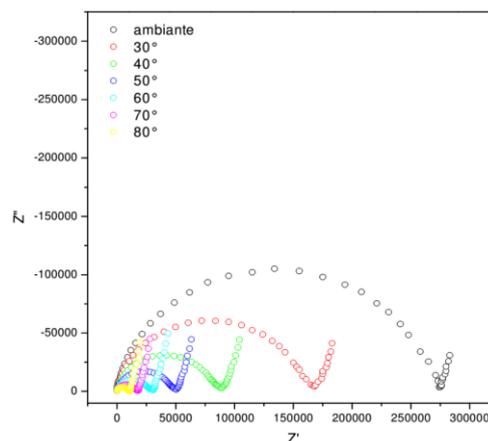


Figure II.13. Diagrammes d'impédance en fonction de la température.

Ces courbes, sous la forme d'un demi-cercle, sont utilisées pour déterminer la résistance « R » du matériau en fonction de la température. Les valeurs de conductivité totale « σ » sont ensuite obtenues à l'aide de la relation $\sigma = 1/R \times L/S$ où L/S est le facteur géométrique de l'échantillon (L = épaisseur, S = surface). Enfin, les valeurs obtenues sont tracées selon la fonction $\ln(\sigma) = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

II.2.2 Préparation de l'échantillon

Après ouverture du tube de préparation, les échantillons sont sciés aux dimensions désirées puis polis à l'aide de carbure de silicium SiC afin d'obtenir deux faces parallèles sur lesquelles sera effectué un dépôt d'or. Typiquement, les échantillons mesurés présentent des épaisseurs variant de 0,6 à 1 mm.

II.2.3 Mesure de l'impédance

Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un impédance-mètre dont la gamme de fréquences s'étend de 100 Hz à 15 MHz. La cellule de conductivité utilisée est représentée sur la figure II.14. Dans la cellule, l'échantillon est positionné entre une tige conductrice et une plaque en cuivre qui est elle-même reliée à une autre tige. L'absence de pression sur l'échantillon permet d'éviter les variations de formes de l'échantillon (et donc du facteur géométrique) à l'approche de la température de transition vitreuse. De l'or est déposé sur chaque face de l'échantillon pour établir les électrodes dans la cellule électrochimique, *Au /verre/ Au*. La mesure de la température est assurée par un thermocouple placé à proximité de l'échantillon.

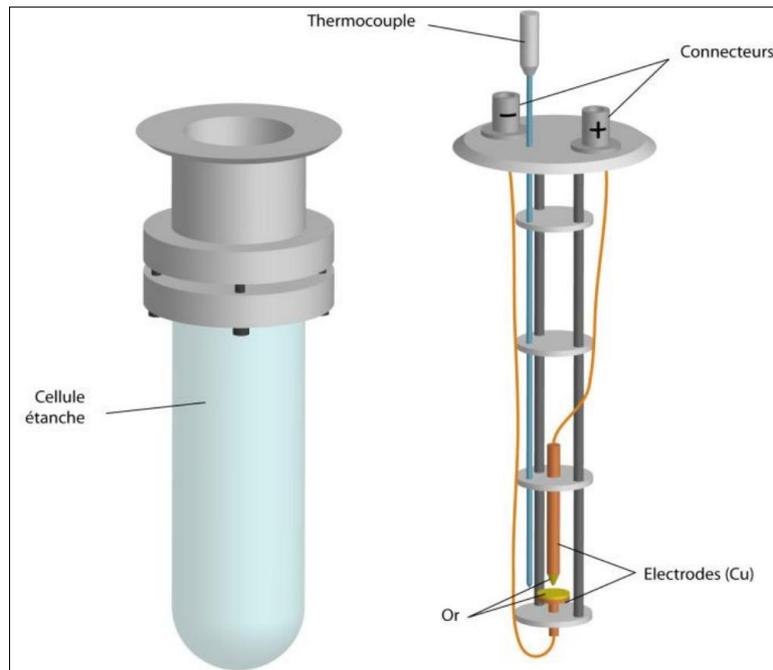


Figure II.14. Cellule de conductivité utilisée lors des mesures d'impédance complexe

II.2.4 Mesure de conductivité en courant continu

Les mesures de conductivité ont été effectuées en utilisant une source de courant (ou de tension) continue à l'aide d'un résistivimètre (Hewlett Packard 4339B), avec une tension appliquée de 100 volt. Ces mesures appliquent la loi d'Ohm :

$$\sigma = I \times \ell / U \times S \quad (\text{II.16})$$

où ℓ est la longueur de l'échantillon, S est la surface de sa section transversale, U est la tension et I est le courant. La température a été contrôlée en utilisant un thermocouple avec une précision de ± 1 °C. L'intervalle de température utilisé varie entre 20 et 155-185 °C en fonction de la composition de l'échantillon ; la température maximale est au dessous de la T_g du verre.

II.3 Résultats expérimentaux

II.3.1 Conductivité dans les verres binaires HgS-As₂S₃

Les propriétés électriques des échantillons du système vitreux (HgS)_y(As₂S₃)_{1-y} synthétisés dans la gamme de composition $0,0 \leq y \leq 0,5$ ont été mesurées en utilisant un résistivimètre. La gamme de température utilisée pendant la mesure varie entre 65 °C et 155-185 °C selon la composition de l'échantillon et la température maximale était inférieure à celle de la T_g .

Des dépendances typiques de la conductivité en fonction de $\frac{1}{T}$ pour tous les échantillons des verres (HgS)_y(As₂S₃)_{1-y} sont présentées sur la figure II.15. Les valeurs de conductivité ne présentent pas d'effets d'hystérèse et obéissent la loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0/T \exp(-E_\sigma/kT) \quad (\text{II.17})$$

où « σ_0 » est le facteur pré-exponentiel en (S.cm⁻¹.K), « E_σ » est l'énergie d'activation en (eV), « k » est la constante de Boltzmann, et « T » est la température en (K).

La conductivité à température ambiante σ_{298} , l'énergie d'activation E_σ et le facteur pré-exponentiel σ_0 des échantillons du système vitreux (HgS)_y(As₂S₃)_{1-y} ont été calculés à partir d'un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de l'équation (II.17).

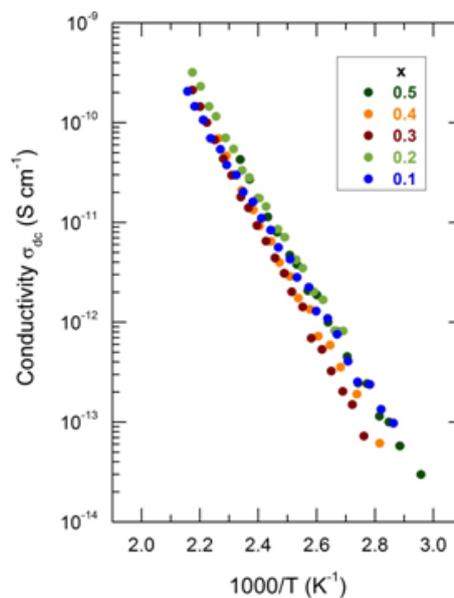


Figure II.15. Conductivité électrique totale σ du système binaire (HgS)_y(As₂S₃)_{1-y} en fonction de $1000/T$.

La mesure de conductivité σ_{298} (Figure II.16a) montre que les verres de thioarsenate de mercure sont des isolants électroniques avec $3 \times 10^{-17} \text{ S.cm}^{-1} \leq \sigma_{298} (y) \leq 5 \times 10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$. L'énergie d'activation, $E_\sigma \approx \frac{1}{2} E_g$ où E_g est la bande interdite, reste également presque invariante et change entre 0,97 et 1,18 eV (Figure II.16b). Les valeurs de facteur pré-exponentiel, $10^4 \text{ S cm}^{-1} \text{ K} \leq \sigma_0 (y) \leq 10^6 \text{ S cm}^{-1} \text{ K}$, indiquent que le transport électronique dans le verre (HgS)_y(As₂S₃)_{1-y} implique des états électroniques étendus de la partie (i) supérieure de la bande de valence et/ou (ii) inférieure de la bande de conduction [3]. Nous devrions aussi noter un comportement non monotone des paramètres de conductivité en fonction de la teneur en HgS. La conductivité à température ambiante, σ_{298} , présente un minimum faible tandis que

l'énergie d'activation, E_σ , montre un maximum distinct à $x \approx 0,3$ et la tendance est inversée avec l'augmentation de la teneur en y.

Les changements de conductivité observés semblent être différents de ceux du système quasi-binaire vitreux (PbS)_x(As₂S₃)_{1-x} [44-46]. Une augmentation monotone de $\sigma_{298}(y)$ par deux ordres de grandeur avec une diminution simultanée d' E_σ de 0,2 eV a été signalée pour le système PbS-As₂S₃, et également représenté sur la figure II.16. Ces changements dans les propriétés de transport électronique ont été attribués à la bande interdite étroite ($E_g = 0,3$ eV) du semi-conducteur PbS [45-46] comparés au large bande interdite de l'isolant électrique As₂S₃ ($E_g = 2,00-2,04$ eV) [3]. Au contraire, les deux formes polymorphes d'HgS montrent des propriétés électroniques qui sont radicalement différentes. Le cinabare trigonal, α -HgS, de couleur rouge est un isolant électrique ($E_g = 2,1$ eV) tandis que le métacinabar cubique, β -HgS, de couleur noire est un semi-conducteur avec une bande interdite de ($E_g = 0,4$ eV) [47-48]. Il semble que la nature polymorphe d'HgS est responsable de la conductivité électrique non-monotone des verres HgS-As₂S₃.

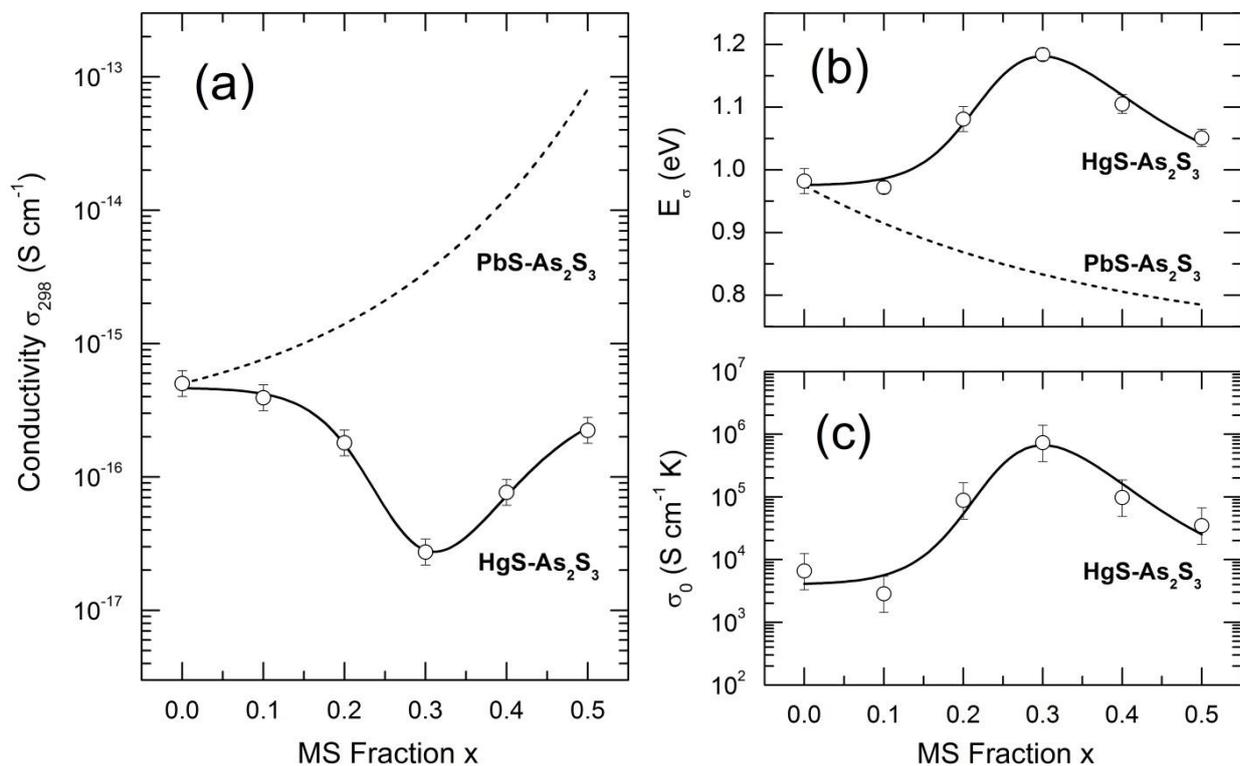


Figure II.16. (a) Conductivité à température ambiante σ_{298} , (b) énergie d'activation E_σ , et (c) facteur pré-exponentiel σ_0 pour les verres binaire HgS-As₂S₃ (points blancs) et PbS-As₂S₃ (ligne pointillée). Les lignes solides sont des guides pour l'œil [44].

II.3.2 Conductivité dans les verres ternaire AgI-HgS-As₂S₃

Après avoir déterminé le domaine vitreux et les caractéristiques physiques et thermiques des verres dans ce domaine (Partie II, chapitre I), la conductivité électrique des différentes compositions synthétisées dans la série A a été étudiée : (AgI)_x (HgS)_{0.5-x/2} (As₂S₃)_{0.5-x/2} avec $0,0 \leq x \leq 0,6$ (ou 0.0% at. en Ag $\leq x \leq 23\%$ at. en Ag). Des dépendances typiques de la conductivité en fonction de la température inverse pour les verres AgI-HgS-As₂S₃ (série A) sont présentées sur la figure II.17.

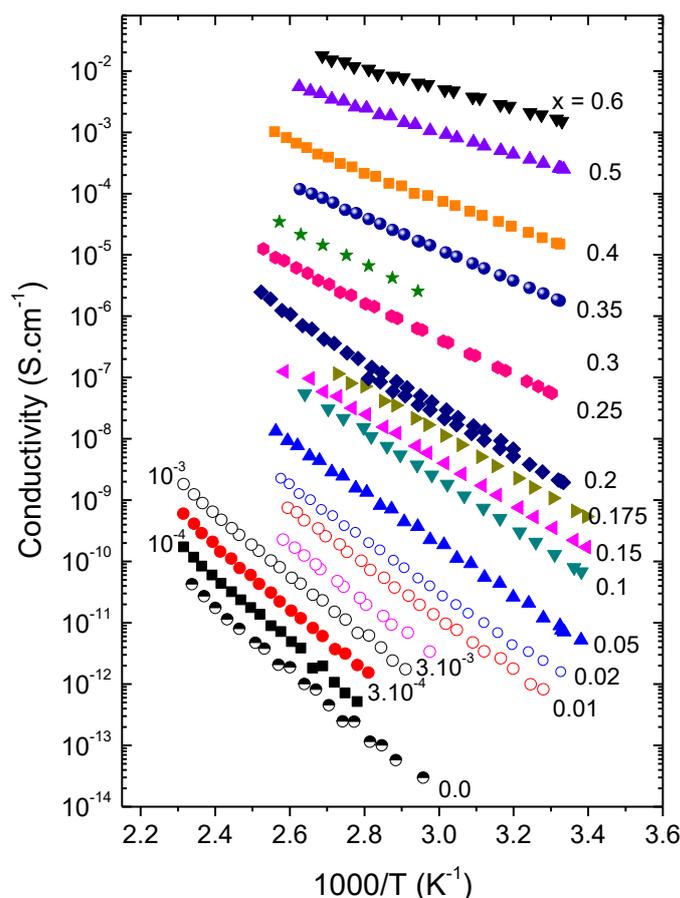


Figure II.17. Conductivité électrique totale σ du système ternaire $(AgI)_x(HgS)_{0.5-x/2}(As_2S_3)_{0.5-x/2}$ en fonction de $1000/T$.

Les effets d'hystérésis sont non significatifs et la loi d'Arrhenius (relation (II.8)) est respectée. Les paramètres σ_{298} , E_σ et σ_0 ont été calculés à partir d'un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de l'équation (II.14) et ils sont tracés sur la figure II.18 et II.19. On observe une augmentation significative de la conductivité électrique à température ambiante (Figure II.18) avec l'augmentation en x (jusqu'à 13 ordres de grandeur à température ambiante). En fait, la conductivité passe des valeurs typiques d'isolants électriques ($\sim 10^{-16}$ S.cm⁻¹) vers des valeurs typiques de conducteurs super-ioniques ($\sim 10^{-3}$

S.cm⁻¹). L'énergie d'activation (Figure II.19a) subit une diminution drastique de 1,05 (x = 0,0) à 0,35 eV (x = 0,6) tandis que le facteur pré-exponentiel (Figure II.19b) ne change pas de manière significative dans ce système ternaire à base de sulfure ($\sigma_0 = 10^4$ - 10^5 S.cm⁻¹.K).

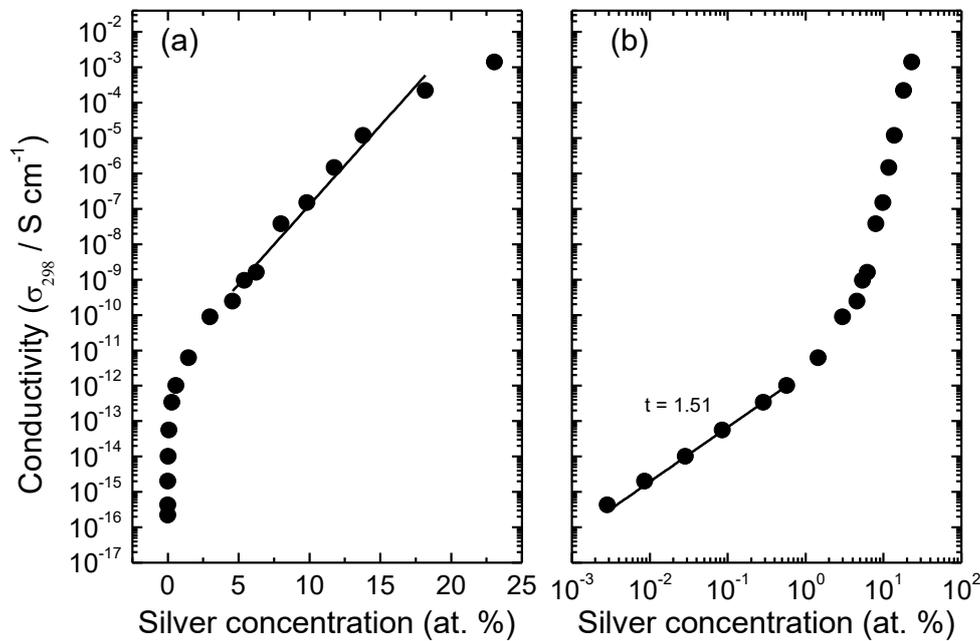


Figure II.18. Conductivité à température ambiante σ_{298} pour le système ternaire $(AgI)_x(HgS)_{0.5-x/2}(As_2S_3)_{0.5-x/2}$. (a) échelle semi-logarithmique (b) échelle log-log.

Les isothermes de conductivité présentent au moins trois régions de concentration avec de nettes variations de conductivité électrique (Figure II.18). Premièrement, l'augmentation de la conductivité est beaucoup plus élevée pour une concentration faible d'argent (≤ 2 -5% at. en Ag). Des résultats similaires des verres contenant des ions d'argent et présentant un changement important de conductivité dans une gamme limitée des concentrations ont été décrits dans la littérature [49-51]. Deuxièmement, les verres riches en argent ($5 < x \leq 18\%$ at. en Ag) révèlent un comportement presque linéaire sur une échelle semi logarithmique ($\log \sigma$ en fonction de la concentration en argent). Troisièmement, pour les verres très riches en argent avec $x > 18\%$ at. en Ag, on observe une déviation de la linéarité, où l'augmentation de la conductivité persiste mais avec des changements. Les différentes variations de la conductivité de la composition peuvent également être observées lorsque l'isotherme de conductivité est tracée sur une échelle bilogarithmique (Figure II.18b). Dans ce cas, à faible concentration d'argent ($\leq 2\%$ at. en Ag), on peut observer un ajustement presque linéaire sur ≈ 3 ordres de grandeur de la concentration et $\approx 4,5$ -5 ordres de grandeur de la conductivité.

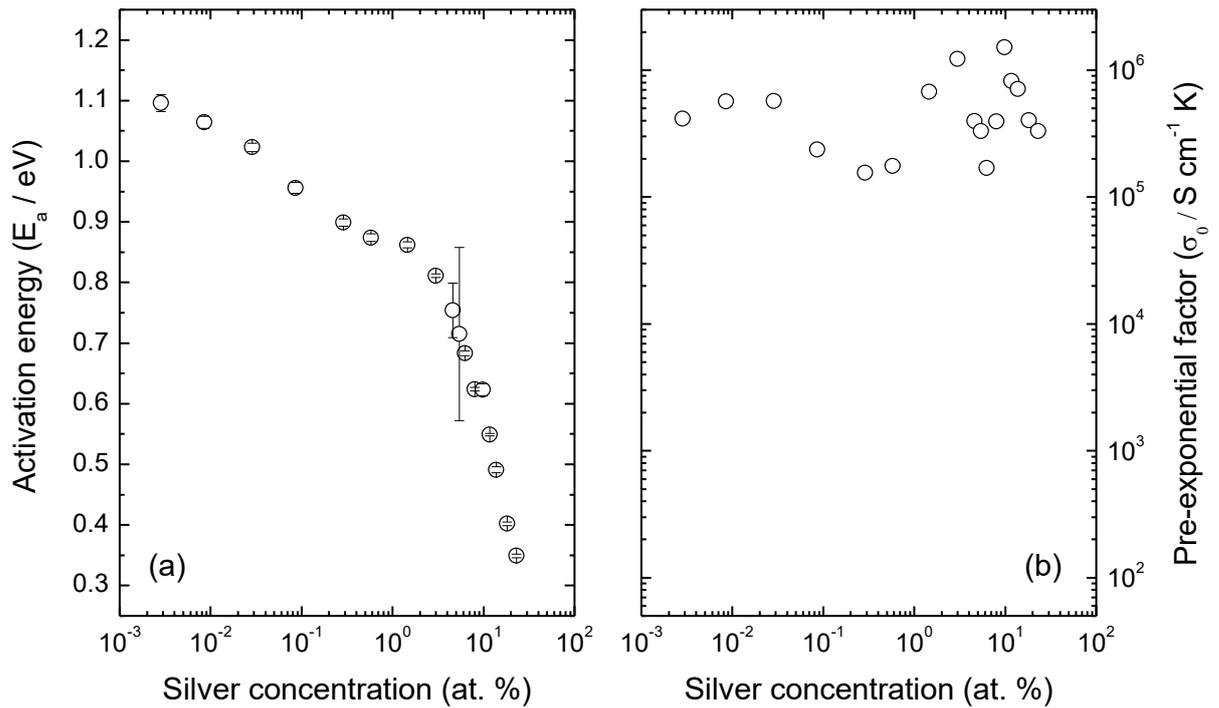


Figure II.19. (a) l'énergie d'activation E_a et (b) le facteur pré-exponentiel σ_0 pour le système ternaire $(AgI)_x(HgS)_{0.5-x/2}(As_2S_3)_{0.5-x/2}$.

➤ **Domaine de percolation $x_c < x \leq 2-5\%$ at.Ag ($x \leq 20\%$ mol. en Ag)**

Pour les verres de chalcogénures contenant une faible concentration en Ag, une augmentation rapide de conductivité ($\approx 4,5-5$ ordres de grandeur) a été observée dans une gamme de concentrations limitées ($\approx 10^{-3}-2$ at.% Ag). De plus, la caractéristique d'isotherme de conductivité dans cette gamme de concentration est dépendante en loi de puissance de la conductivité ionique σ_i (équation II.6).

Cependant, la dépendance en loi de puissance de l'isotherme de conductivité est provoquée par un mécanisme contrôlé de percolation, et se produit dans la région critique au-dessus du seuil de percolation x_c . Dans cette région, $x_c < x \leq 2-5\%$ at. en Ag, les entités d'Ag isolés précédemment deviennent connectées, et les amas infinis percolant de conduction incorporés dans une matrice isolante sont formés. Les propriétés de transport des verres dans ce domaine de percolation sont gouvernées par le nombre, les interconnexions, la géométrie des amas percolant qui sont fortement influencés par l'organisation structurale de la matrice hôte. Par conséquent, les paramètres de transport d'ions dépendent à la fois de la teneur x en Ag et de la connectivité du réseau à travers la température fictive critique T_0 . D'après la figure II.14b, nous avons calculé l'exposant (t) de la loi de puissance à l'aide de l'équation II.4. A

température ambiante, une valeur de $t_{25} = 1,51$ a été trouvée. Cette valeur nous a permis de calculer la température critique $T_0 = 451\text{K}$ à l'aide de l'équation II.7. D'après la littérature, il est possible de trouver des valeurs de T_0 de 549 et 487K pour les systèmes à base de germanium Ag-Ge-S et Ag-Ge-Sb-Se, respectivement [52]. De plus, les systèmes vitreux MI-As₂Se₃ et M₂X-As₂X₃ où M= Ag, Cu et X= S, Se, donnent une valeur $273 \leq T_0 \leq 311$ [34]

➤ **Domaine contrôlé par modificateur $5 < x \leq 18\%$ at.Ag ($20 \leq x \leq 50$ % mol. en Ag)**

Pour les verres homogènes riches en Ag ($5 < x \leq 18\%$ at. en Ag), les isothermes de conductivité sont supposés obéir la loi exponentielle de l'équation II.8.

Une augmentation exponentielle de la conductivité ionique admet un comportement linéaire sur une échelle semi-logarithmique (Figure II.14a). Ce phénomène est souvent observé par de nombreux chercheurs [(53-56)]. Il est supposé que la conductivité ionique est plus causée par la percolation. En revanche, dans ce domaine contrôlé par modificateur avec $x \gg x_c$, les amas percolant couvrent l'ensemble du volume de verre et le réseau vitreux est largement modifié en raison du dopage ultérieur d'Ag. Par conséquent, les paramètres de transport d'ions ne sont plus dépendants de l'organisation structurale de la matrice hôte mais plutôt de la connectivité de chemins préférentiels de conduction [51].

➤ **Domaine $x > 18\%$ at.Ag ($x > 50$ % mol. en Ag)**

Pour le verre non homogène avec $x = 0,6$, on observe une déviation par rapport à l'augmentation exponentielle de la conductivité, et on propose que la structure ait subi des changements significatifs au niveau de la dimension du réseau.

Pour mieux comprendre ces phénomènes, des études sur la structure des verres en utilisant les différentes techniques connues, sont nécessaires afin d'expliquer les divers changements constatés lors de la conductivité ionique.

II.4 Conclusion

Les études des propriétés de transport dans les verres pseudo-binaires HgS-As₂S₃ et ternaires AgI-HgS-As₂S₃ ont été menées par spectroscopie d'impédance et présentées en détail. Il est montré que les verres binaires HgS-As₂S₃ sont des isolants électriques avec une conductivité à température ambiante qui augmente d'un seul ordre de grandeur de 3×10^{-17} à 5×10^{-16} S cm⁻¹ et l'énergie d'activation reste presque constante allant de 0,97 à 1,18 eV. Les changements non-monotones de conductivité sont probablement liés au dimorphisme d'HgS dans le réseau vitreux. Pour le système pseudo-ternaire vitreux AgI-HgS-As₂S₃, les résultats obtenus ont montré que les verres sont tous de bons conducteurs ioniques. Ceci s'explique principalement en raison de l'ajout d'iodure d'argent qui permet d'augmenter la conductivité et le transport d'ions argent dans les verres. La conductivité à température ambiante augmente de 10^{-16} à $\sim 10^{-3}$ S.cm⁻¹, en revanche l'énergie d'activation diminue de 1,05 ($x = 0,0$) à 0,35 eV ($x = 0,6$). Ces verres avec une concentration élevée d'Ag (≥ 18 % at. en Ag) sont trouvés des conducteurs super-ioniques. Ainsi, le phénomène de percolation et les propriétés de transport d'Ag⁺ dans les verres ont été discutés.

Références bibliographiques

- [1] A. HELFEN, Elaboration et caractérisation d'un nouvel électrolyte solide pour les piles à combustible : δ -Bi₂O₃. Thèse de doctorat. Université de Marne la Vallée, Paris. France (2009).
- [2] M. Filal, conductivité ionique de la zircone yttrée : rôle de la microstructure et effet composite. Thèse de doctorat. Université de Picardie, Amiens. France (1994).
- [3] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- [4] P. W. Anderson, Absence of diffusion in certain random lattices, *Phys. Rev.*, 1958, 109, 1492-1505.
- [5] A. I. Gubanov, *Quantum Electron Theory of Amorphous Conductors*, Springer US, 278 pp. (1965).
- [6] L. Banyai, A. Aldea, Theory of the Hall effect in disordered systems: Impurity-band conduction, *Phys. Rev.* 1966, 143, 652-656.
- [7] N. F. Mott, Electrons in disordered structures, *Adv. Phys.*, 1967, 16, 49-144.
- [8] M. H. Cohen, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky, Simple band model for amorphous semiconducting alloys, *Phys. Rev. Lett.*, 1969, 22, 1065-1068.
- [9] <http://moodlearchive.epfl.ch/2011-2012/file.php/11621/MatMT-Cer-Oct24/05-MMT-Script-CI-2011.pdf>
- [10] P.J. Vuarchex, les diélectriques, *Techniques de l'Ingénieur*.
- [11] C. Lefrou, J. Fouletier, P. Fabry, Conductivité des électrolytes, *Techniques de l'Ingénieur*.
- [12] M. V. Minaev, *Met. Mosc.*, (1991).
- [13] Z. U. Borisova, *Kishinev* 10 (1980) 55- 61.
- [14] A. Feltz, *Éditions Mir (Moscou)* (1986).
- [15] K. Weiser, M. H. Brodsky, *Physical Review B* 1-2 (1970) 791-799.
- [16] A. I. Borets, V. V. Khiminets, I. D. Turyanitsa, A. A. Kikineshi, D. G. Semak, *Vysshaya Shkola L'vov* (1987).
- [17] K. Tanaka, *Science and Technology* 2 (2001) 1123.
- [18] S. V. Svechnikov, V. V. Khiminets, N. I. Dovgoshei, *Nauk Dumka Kyiv* (1992).
- [19] A. M. Andriesh, M. S. Iovu, D. I. Tsiulyanu, S. D. Shutov, *Kishinev* (1981).
- [20] S. Stehlik, J. Kolar, M. Bartos, M. Vlcek, M. Frumar, V. Zima, T. Wagner, *Solid State Ionics*, 181(2010)1625-1630.
- [21] B. Bilen, Y. Skarlatos, G. Aktas, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 2153- 2158.
- [22] A. Giridhar, S. Mahadevan, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 197(1996) 228- 234.
- [23] J. Zavadil, M. Kubliha, P. Kostka, M. Iovu, V. Labas., Z.G. Ivanova, *Journal of Non-Crystalline Solids* 377 (2013) 85-89.

- [24] J. Kincs, S.W. Martin, *Physical Review Letters* 76 (1) (1996) 70.
- [25] B. Meyer, F. Borsa, S.W. Martin, *Journal of Non-Crystalline Solids* 337 (2) (2004) 166.
- [26] N. Chbani, A. Ferhat, A. M. Loireau-Lozac'h, J. Dugue, *Journal of Non-Crystalline Solids* 231 (3) (1998) 251.
- [27] A. Pradel, N. Kuwata, M. Ribes, *Journal of Physics* 15 (16) (2003) S1561.
- [28] N. F. Mott, *Philosophical Magazine* 34 (1976) 1101-1108.
- [29] K. Shimakawa, S. Nitta, M. Mori, *Physical Review B* 18 (1978) 4348-4354.
- [30] A. Bolotov, E. Bychkov, Yu. Gavrilov, Yu. Grushko, A. Pradel, M. Ribes, V. Tsegelnik, Yu. Vlasov, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 697.
- [31] F. A. Fusco, H. L. Tuller, D. P. Button, *Materials Science and Engineering: B* 13 (1992) 157-164.
- [32] E. Bychkov, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 1111.
- [33] E. Bychkov, D. L. Price, A. Lapp, *C293-295* (2001) 211.
- [34] E. Bychkov, D.L. Price, C.J. Benmore, A.C. Hannon, *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 349.
- [35] E. Bychkov, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 510- 516.
- [36] E. Bychkov, V. Tsegelnik, Y.u. Vlasov, A. Pradel, M. Ribes, *Journal of Non-Crystalline Solids* 208 (1996) 1.
- [37] I. Alekseev, E. Bychkov, 14th Intern. Conf. on Solid State Ionics (Monterey, USA, June 22-27, 2003) 333.
- [38] E. Bychkov, *Defect Diff. Forum* 194-199 (2001) 909.
- [39] J. M. Réau, B. Tanguy, J. J Videau, J. Portier, P.Hagenmuller, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 792-798
- [40] M. Kassem, D. Le Coq, M. Bokova, E. Bychkov, *Solid State Ionics* 181(2010) 466-472.
- [41] M. Kassem. Nouveaux verres Chalcogénures CdX-AgI-As₂X₃ (X = Se ou Te): Transport – Structure–Sensibilité ionique. Thèse de doctorat. Université du Littoral Côte d’Opale, Dunkerque. France (2010).
- [42] S. Gautam, A. Thakur, D. K. Shukla, H. J. Shin, K. H. Chae, K. P. Singh, N. Goyal, *Journal of Solid State Chemistry* 357(2011) 2340-2343.
- [43] R. Boidin. Etude des propriétés de conduction et structurales des verres du système HgI₂-Ag₂S-As₂S₃: Application en tant que capteur chimique. Thèse de doctorat. Université du Littoral Côte d’Opale, Dunkerque. France (2010).
- [44] Z. U. Borisova, E. A. Bychkov, Y. S. Tveryanovich, Interaction of Metals with Chalcogenide Glasses, *St.Petersburg University Press*, St. Petersburg (1991).

- [45] P. K. Bhat, K. L. Bhatia, S. C. Katyal, *Journal of Non-Crystalline Solids* 27 (1978) 399-409.
- [46] K. L. Bhatia, M. Singh, N. Kishore, *Thin Solid Films* 293 (1997) 303-309.
- [47] A. K. Mahapatra, A. K. Dash, *Physica E* 35 (2006) 9-15.
- [48] L. I. Berger, *Semiconductor Materials*, CRC press, New York, (1997).
- [49] E. Bychkov, *Solid State Ionics* 1111 (2000) 136-137.
- [50] E. Bychkov, D.L. Price, A. Lapp, *Journal of Non-Crystalline Solids* 211 (2001) 293-295.
- [51] E. Bychkov, D. L. Price, C. J. Benmore, A. C. Hannon, *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 349.
- [52] E. Bychkov, A. Bychkov, A. Pradel, M. Ribes, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 691- 695.
- [53] E. Bychkov, *Solid State Ionics* 180 (2009) 510.
- [54] G. Robert, J. P. Malugani, A. Saida, *Solid State Ionics* 3-4 (1981) 311.
- [55] T. Minami, *Journal of Non-Crystalline Solids* 73 (1985) 273.
- [56] G. Chiodielli, A. Magistris, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 426.

CHAPITRE 3 :
Structure des verres
HgS-As₂S₃, AgI-As₂S₃
et AgI-HgS-As₂S₃

III.1 Introduction

La structure des verres peut être analysée à différents niveaux. Les méthodes traditionnelles d'analyse de diffraction et de spectroscopie ont permis de mettre en évidence la structure en déterminant l'ordre à courte distance au niveau de la première sphère de coordination. D'une part, les verres sont connus qu'ils ne disposent pas un ordre à longue distance c'est-à-dire ils ne possèdent pas l'arrangement périodique des atomes caractéristique du cristal. D'autre part, entre ces deux ordres, se situe une zone appelée « ordre à moyenne distance ». Pour mieux comprendre la structure des verres, différentes méthodes spectroscopiques indirectes et/ou des techniques directes utilisées faisant appel aux rayonnements synchrotrons, aux réacteurs nucléaires ou encore aux sources neutroniques à spallation. Les méthodes spectroscopiques avancées telles que l'EXAFS « Extended X-ray Absorption Fine Structure » [1-4], la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [5-9], la Résonance Quadripolaire Nucléaire (RQN) [10-11], la spectroscopie Mössbauer [12-18] et la spectroscopie Raman [19-25] ont toutes prouvé leur efficacité pour résoudre la structure locale des verres de chalcogénures. Pour obtenir des informations structurales au-delà de cette première sphère de coordination, il est judicieux d'avoir recours à la diffraction de rayons X haute énergie et/ou à la diffusion de neutrons pulsés [26-31].

Dans notre travail, nous avons étudié la structure de tous les systèmes à l'aide de la spectroscopie Raman puis nous compléteront ces études à l'aide de la diffraction des rayons X à haute énergie et de la diffusion de neutrons qui donnent en plus des informations sur la première sphère de coordinance des informations sur la structure plus éloignée.

III.2 Spectroscopie Raman

III.2.1 Principe expérimental

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive qui représente avec la spectroscopie infrarouge et la diffusion inélastique une des branches de la spectroscopie de vibration. Cette technique est basée sur l'effet Raman qui résulte de l'interaction de photons issus d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon [32]. L'un des avantages de la spectroscopie Raman est le fait qu'elle ne nécessite qu'un très faible volume d'échantillon.

Lorsque l'échantillon est irradié par une source laser, une fraction des photons de fréquence constituant cette radiation est réfléchié ou absorbée et une fraction bien plus faible

est diffusée dans toutes les directions de l'espace. En spectroscopie Raman, la plus part des photons diffusés ont la même fréquence ν_0 que le rayonnement incident. Ce processus de diffusion sans changement de fréquence est celui de la diffusion Rayleigh. Quand la diffusion Raman correspond à un changement de fréquence et résulte une réémission d'une lumière, celle-ci correspond à l'effet Raman. Soit ν_d la fréquence des photons diffusés. Deux cas peuvent se présenter ; $\nu_d = \nu_0 - \nu_t$ c'est la diffusion Raman Stokes, $\nu_d = \nu_0 + \nu_t$ c'est la diffusion Raman anti-Stokes. Dans les deux cas, les écarts de fréquence ν_t sont égaux aux fréquences de vibration, actives en Raman, de la molécule considérée.

Dans un spectre Raman, chaque bande peut être caractérisée par :

- sa position dans le spectre, que l'on peut relier à la fréquence d'un mode de vibration,
- son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'au mode de vibration considéré,
- son état de polarisation, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant,
- son profil, qui permet l'étude de mouvements ou d'interactions en phases condensées ou certaines déterminations de température en phase gazeuse.

III.2.2 Modélisation DFT

En physique du solide, les calculs ab initio cherchent à prédire les propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes étudiés [33] par la résolution des équations de la mécanique quantique. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés afin d'interpréter des mesures et de prévoir des nouveaux effets ou de concevoir des nouveaux matériaux. La DFT ou (Density Functional Theory) est parmi les techniques de modélisation utilisées. C'est une méthode de modélisation numérique issue de la chimie quantique où l'énergie est décrite par les densités de probabilité de présence des particules en un point de l'espace. Connaître cette densité permet de déterminer l'énergie E du système et le potentiel d'interaction noyau-électron. Hohenberg et Kohn [34] ont développé la théorie de la DFT et démontrèrent que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction sont déterminées à partir de sa densité électronique. La réutilisation de ces résultats permet à Kohn et Sham [35] de déterminer une méthode de calcul de la densité électronique et également de l'énergie totale d'un système de N particules en interaction, ainsi introduisant les fonctionnelles d'échange-corrélation modélisant la corrélation électronique. Actuellement, la DFT est la méthode de calcul de propriétés chimiques la plus utilisée en

chimie théorique, parce qu'elle permet de traiter la corrélation de systèmes contenant un nombre important d'électrons.

III.2.3 Instruments

Le système d'acquisition est un spectromètre Raman LABRAM Dilor spectrometer utilisant 3 sources d'excitation laser à 514,5; 632,8 et 785 nm. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope Leica DM2500 spécialement adapté au système. Le signal Raman est ensuite dispersé à l'aide d'un réseau holographique et mesuré par un détecteur CCD NIR/UV deep depletion 1024 x 256 pixels refroidi par effet Peltier. Un logiciel RenishawWiRe 4,0[®] est utilisé pour piloter les différentes composantes de l'appareil Raman et pour commander directement tous les paramètres d'acquisition des données. La longueur d'onde utilisée dans l'étude de notre système est de 632,8 nm et enregistrée dans la gamme spectrale de 80 à 1200 cm⁻¹. Pour éviter la cristallisation des échantillons vitreux, la puissance du laser a été réglée à 0,1mW et le temps d'acquisition varié entre 60 et 150 s. La résolution du spectromètre était de 1 cm⁻¹. Deux à quatre spectres ont été enregistrés pour chaque échantillon en différentes positions afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon et l'absence de phénomènes photo-induits.

Les calculs DFT ont été réalisés à l'aide d'un logiciel Gaussian[®] 09 en association avec son interface graphique GaussView[®] 03. L'optimisation des calculs DFT des fréquences a été réalisée à l'aide de la fonctionnelle hybride échange-corrélation de Becke [36] à 3 paramètres et de la fonction de corrélation Lee-Yang-Parr [37] (B3LYP) associés avec le dispositif de base 6-311G ++ (3df,2p). Ces méthodes de calculs sont utilisées pour l'arsenic, soufre et un atome d'hydrogène, par contre, dans le cas des atomes avec un noyau lourds comme le mercure, les effets relativistes dus aux électrons de cœur intérieur ayant une vitesse proche de la vitesse de la lumière devraient être pris en compte. En ce qui concerne le mercure, nous avons déclaré dans le fichier d'entrée un noyau pseudo-potentiel ou effectif externes potentiels disponibles dans l'environnement moléculaire bibliothéconomie. Le petit-core relativiste ensemble de base de pseudo-potentiel (cc-pVTZ-PP) était spécialement employé. Toutes les structures ont été optimisées en utilisant l'option de convergence renforcée assurant la convergence et la fiabilité des nombres d'onde calculées adéquate.

III.3 Résultats des structures de verres étudiés

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à étudier les systèmes binaires HgS-As₂S₃, AgI-As₂S₃, puis les deux séries du système ternaire AgI-HgS-As₂S₃, en utilisant la spectroscopie Raman qui est un outil prédominant pour l'étude structurale des matériaux désordonnés. Ainsi, une approche multi techniques combinant des techniques spectroscopiques de diffractions a été employée pour mieux comprendre et explorer cette organisation microstructurale complexe. En premier temps, nous avons caractérisé les réseaux vitreux du système quasi-binaire HgS-As₂S₃ puis à étudier les évolutions structurales induites par l'ajout progressif d'AgI.

III.3.1 Spectroscopie de Raman

III.3.1.1 Les verres quasi-binaires HgS-As₂S₃

Les spectres Raman bruts mesurés des verres (HgS)_{y-1}(As₂S₃)_y montrent une forte diminution en intensité Raman au-dessous de 150 cm⁻¹, liées à la fonction d'appareil du spectromètre. Par conséquent, à basse fréquence $\omega < 200$ cm⁻¹, la majorité des modes de déformation et de flexion n'est pas observée. Ainsi, notre domaine d'analyse se limite à la gamme 200-600 cm⁻¹. Afin de pouvoir comparer quantitativement les spectres Raman obtenus pour différentes compositions de verre, le niveau de base a été ajusté par une fonction de Voigt puis soustrait avant de normaliser le spectre sur l'amplitude du pic le plus intense.

Les spectres Raman obtenus pour les verres (HgS)_{y-1}(As₂S₃)_y sont montrés sur la figure III.1. Comme prévu, le verre As₂S₃ (y = 0) présente une large bande multimodale mal résolue centrée à 340 cm⁻¹, correspondant aux modes symétrique et asymétrique des elongations As-S dans les pyramides AsS_{3/2} partageant les sommets et les ponts As-S-As [19,38-42]. Deux autres caractéristiques distinctes mais faibles à 235 cm⁻¹ et 495 cm⁻¹ également rapportées par de nombreux chercheurs, sont liées respectivement aux elongations As-As et S-S [41-45]. Ces modes proviennent de différentes unités structurales dans le verre stoechiométrique As₂S₃ où il y a un certain degré de désordre et des liaisons homopolaires As-As et S-S (2-3% selon les références [43-44]). De plus, les deux modes à 235 et 495 cm⁻¹ diminuent de façon monotone avec x ainsi que la principale caractéristique à 340 cm⁻¹.

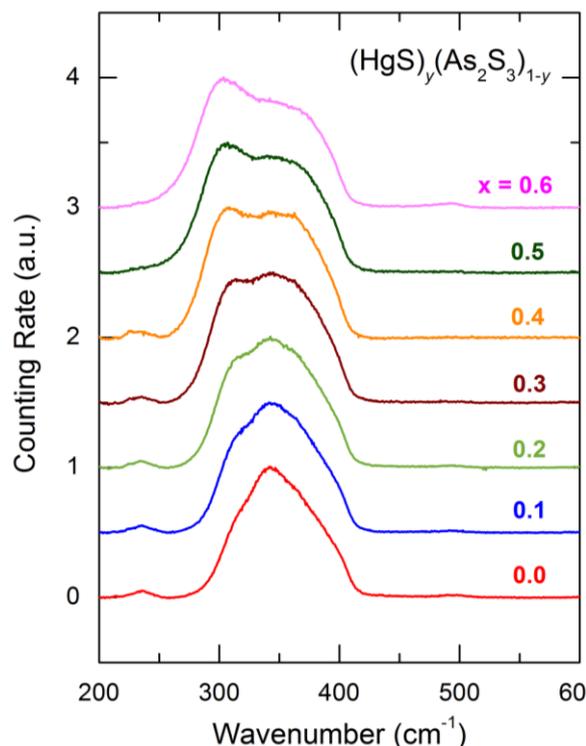


Figure III.1. Spectres Raman typiques obtenus pour les verres de HgS-As₂S₃

En effet, un nouveau mode apparaît d'abord comme une épaulement à $\approx 310 \text{ cm}^{-1}$ ensuite augmente en intensité en se décalant vers les fréquences les plus basses et devient prédominant à $y \geq 0,4$. De ce fait, la largeur spectrale à mi-hauteur augmente de 30 à 40% par rapport à As₂S₃. En plus de cette caractéristique à 300 cm^{-1} , une deuxième épaulement moins intense apparaît environ à 370 cm^{-1} . Nous attribuons l'augmentation en intensité des pics lorsqu'on augmente x , à l'ajout de sulfure de mercure.

L'ajustement direct des spectres Raman mal résolus représente une tâche difficile sans une modélisation DFT détaillée des propriétés vibratoires pour toutes les structures possibles des fragments dans le verre.

Par exemple, la symétrie Cs de pyramide isolée AsS_{3/2} dans l'orpiment monoclinique [46] propose déjà trois différents modes d'élongations As-S: élongation symétrique et asymétrique pour deux liaisons identiques As-S $2,296 \pm 0,009 \text{ \AA}$ et une seule élongation pour une liaison plus courte $2,257 \pm 0,019 \text{ \AA}$. L'unité bipyramidale CS-As₂S₅ liée par les sommets a cinq différentes fréquences d'élongations As-S entre 326 et 371 cm^{-1} [47].

Dans une première approche pour déterminer le rôle structural de sulfure de mercure dans les verres de trisulfure d'arsenic, nous avons soustrait le signal Raman correspondant à l'As₂S₃ vitreux des spectres Raman des verres quasi-binaires. Une procédure typique de

soustraction est montrée sur la figure III.2a, et les différents spectres résultants sont présentés sur la figure III.2b.

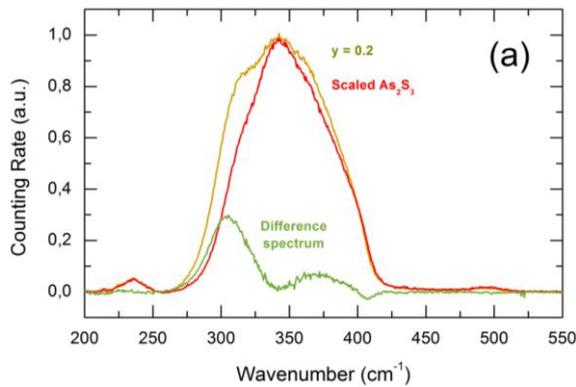


Figure III.2. (a) Procédure de soustraction pour les verres $y = 0,2$ verre et le spectre de différence résultant.

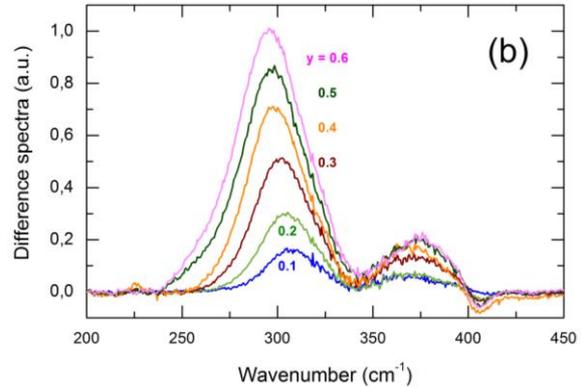


Figure III.2. (b) Spectre de différence pour les verres $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{y-1}$ divisés par $k_{\text{As}_2\text{S}_3}$, c'est-à-dire normalisés pour la constante d'enveloppe spectrale d'As₂S₃.

Principalement, la soustraction confirme l'apparition de deux pics dans les verres $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{y-1}$: (i) à 300-310 cm⁻¹ et (ii) à ≈ 370 cm⁻¹. L'intensité de ces deux composantes spectrales larges augmente avec x . Dans les fréquences élevées, $360 \text{ cm}^{-1} \leq \omega \leq 420 \text{ cm}^{-1}$, la forme d'enveloppe spectrale d'As₂S₃ semble changer comme le montre l'amplitude négative dans les spectres de différence à ≈ 405 cm⁻¹. Ce changement influence à la fois la forme spectrale et l'intensité du faible mode lié à HgS à ≈ 370 cm⁻¹. Par contre, nous ne nous attendons pas aux déformations significatives pour le pic à ≈ 300 cm⁻¹.

La position de ce pic se déplace vers les fréquences basses (307 à 296 cm⁻¹) avec l'augmentation de y . On observe également l'élargissement de la bande et une augmentation monotone de son intensité (Figure III.3). De plus, une composante supplémentaire de basse fréquence à 256 cm⁻¹ semble être visible pour les échantillons de $y = 0,6$ et $y = 0,5$. L'amplitude de ce mode est environ 3%, comparée à celle de la caractéristique principale à de 300 cm⁻¹.

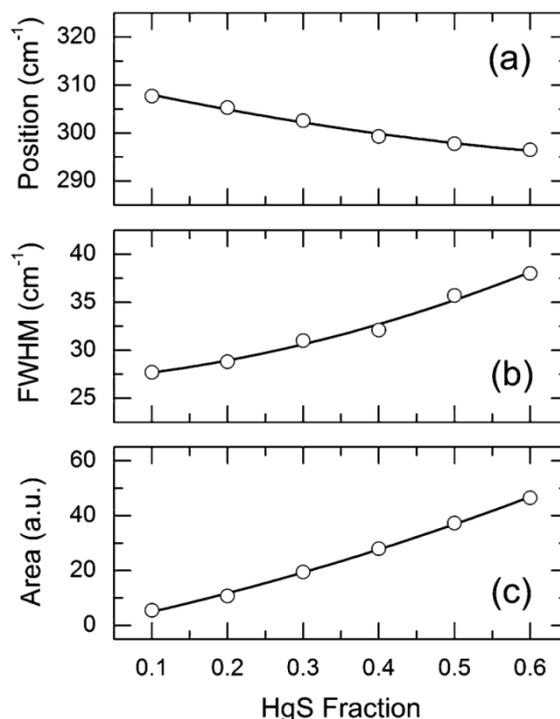


Figure III.3. (a) position du pic, (b) largeur à mi-hauteur et (c) l'air relative au caractéristique d'élongation à $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$ dans les verres $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{y-1}$.

❖ Modélisation DFT

Le sulfure de mercure existe sous deux polymorphes à la pression ambiante : (a) cinabre α -HgS rouge trigonal (groupe d'espace $P3_121$) stable à basses températures jusqu'à 344°C , et (b) le métacinabre β -HgS noir cubique (groupe d'espace $F4\bar{3}m$) stable à hautes températures. La structure cristalline du cinabre est très inhabituelle pour les semi-conducteurs de groupe III-V et II-VI qui présentent généralement soit des structures de type wurtzite (hexagonales) ou ZnS blende.

Par contre, le α -HgS se compose des chaînes $(\text{HgS}_{2/2})_n$ hélicoïdales sous forme une succession de zig-zag (Figure III.4a) [48]. Les angles des proches voisins Hg-S-Hg sont de $\approx 104^\circ$, tandis que les liaisons -S-Hg-S- font presque un angle plat de $\approx 178^\circ$. Les deux espèces Hg et S doublement coordonné révèlent une distance moyenne interatomique de $2,38 \text{ \AA}$ à l'intérieure des chaînes, ainsi les contacts Hg-S les plus proches entre les chaînes sont plus long $\approx 3,10$ et $3,27 \text{ \AA}$ [48]. Néanmoins, l'analyse quantitative des spectres de vibration nécessite d'une modélisation DFT des chaînes oligomériques isolées d'Hg-S.

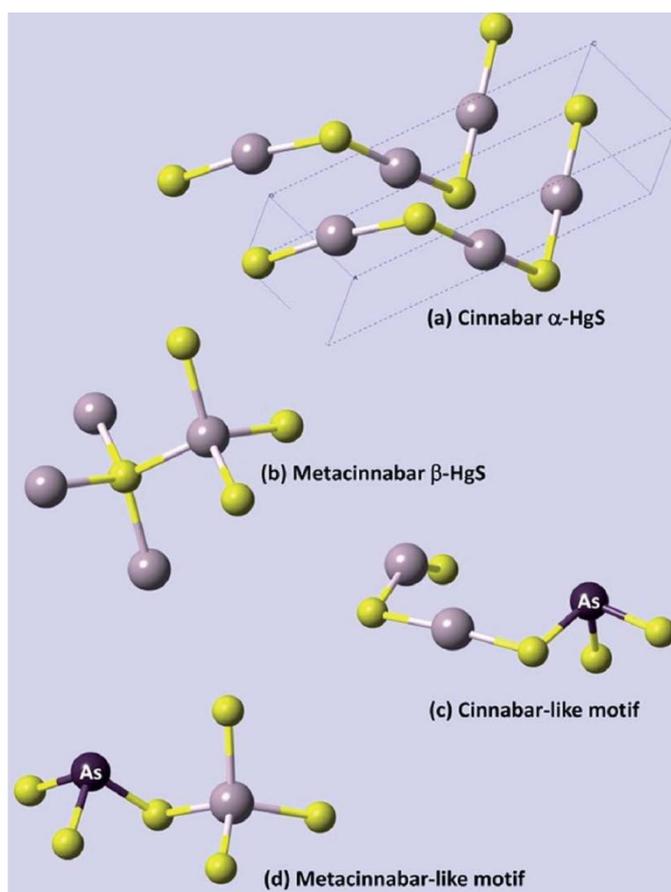


Figure III.4. (a) Chaîne hélicoïdale $(\text{HgS}_{2/2})_n$ sous forme de zig-zag dans le cinabre trigonale α -HgS [52], (b) les tétraèdres $\text{HgS}_{4/4}$ et $\text{SHg}_{4/4}$ dans le métacinabre cubique β -HgS [53], (c) le motif cinabre dans les verres HgS-As₂S₃, et (d) le motif métacinabre dans les verres HgS-As₂S₃.

La structure cubique ZnS blende métacinabre est montrée sur la figure III.4b [49]. Les deux atomes de soufre et de mercure sont quadruplement coordonnés par des voisins hétéropolaires formant un tétraèdre quasiment parfait : $\angle \text{S-Hg-S} = \angle \text{Hg-S-Hg} = 109,5^\circ$. La distance Hg-S dans la structure métacinabre est légèrement plus longue 2,54 Å, aboutissant à une densité de β -HgS inférieure par rapport à α -HgS de 7,70 et 8,17 g cm⁻³ respectivement. Les tétraèdres $\text{HgS}_{4/4}$ ou $\text{SHg}_{4/4}$ partagent leurs sommets, comme en témoigne la distance du second voisin Hg-Hg ou S-S qui égale à $\approx 4,14$ Å. Par conséquent, deux environnements locaux différents du sulfure de mercure peuvent apparaître dans le réseau vitreux désordonné: (a) des chaînes Hg-S et/ou (b) un motif tétraédrique lié à $\text{HgS}_{4/4}$.

Les figures III.5 présentent les spectres Raman obtenus par la modélisation DFT de l'oligomère Hg_2S_3 et des fragments de la chaîne Hg_4S_5 ; les paramètres géométriques optimisés sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Les paramètres géométriques optimisés (Sulfure-mercure, $r_{\text{Hg-S}}$, et sulfure-arsenic, $r_{\text{As-S}}$, distances entre atomes, et les angles de liaison) d'oligomérique Hg-S et des agrégats hybride Hg-As-S utilisés dans la modélisation des propriétés vibrationnelle DFT, et la référence des composés cristallins [23,38]

	$r_{\text{Hg-S}}$ (Å)	$\angle\text{S-Hg-S}$ (deg)	$\angle\text{Hg-S-Hg}$ (deg)	$r_{\text{As-S}}$ (Å)	$\angle\text{S-As-S}$ (deg)	$\angle\text{Hg-S-As}$ (deg)
Hg₂S₃ [§]	2,35	178	101	–	–	–
Hg₄S₅ [§]	2,35	179(1)	101	–	–	–
HgAs₂S₆ [§]	2,38	178	–	2,24 [#] 2,29(1) [‡]	104 [#] 97(1) [‡]	104
Hg₂As₂S₇ [§]	2,35 ^l 2,38(1) [§]	176	100	2,25(1) [#] 2,29(2) [‡]	104 [#] 96(2) [‡]	102(2)
α-HgS ⁵⁴	2,377(2)	173,1(10)	104,2(3)	–	–	–
c-As₂S₃ ³⁵	–	–	–	2,257(19) [#] 2,296(9) [‡]	104,6(5) [#] 96(3) [‡]	–

§ les protons terminaux dans la formule sont négligés

#33% de distances d'As-S ou des angles de liaison S-As-S

‡67% de distances d'As-S ou des angles de liaison S-As-S

l distance interatomique Hg-S pour la liaison symétrique –Hg–S–Hg–

§ distance interatomique Hg-S pour la liaison asymétrique –Hg–S–As=

Le dernier chiffre (s) entre parenthèses correspond à l'écart quadratique moyenne (MSD) des valeurs moyenne calculée ou expérimentales. La MSD manquant pour les paramètres géométriques calculés signifie soit une seule valeur calculée ou une différence négligeable entre plusieurs paramètres géométrique presque identiques.

Tout d'abord, il faut noter que les distances interatomiques Hg-S dans les chaînes isolées (2,35 Å) sont plus courtes, comparées à celles de α -HgS (2,38 Å). Les angles $\angle\text{Hg-S-Hg}$ et $\angle\text{S-Hg-S}$ sont assez similaires dans les deux cas opposés. L'élongation symétrique Hg-S la plus intense dans l'oligomère Hg₂S₃ apparaît à 306 cm⁻¹. De plus, les modes d'élongation Hg-S symétriques déphasés et en phase asymétrique sont observés à 325 et 355 cm⁻¹ respectivement. La fréquence de l'élongation Hg-S en phase symétrique est décalée vers les valeurs les plus basses avec l'augmentation de la longueur de chaîne et elle montre un maximum à 296 cm⁻¹ pour les oligomère Hg₄S₅ (Figure III.5b).

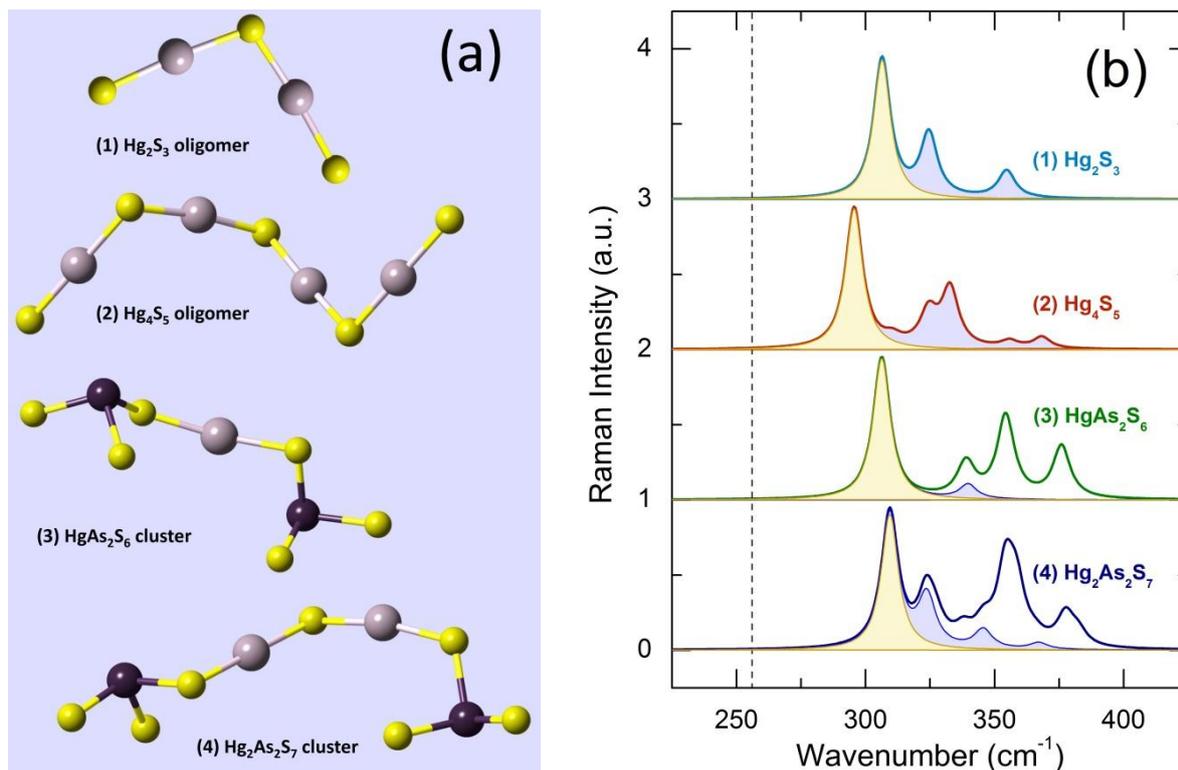


Figure III.5. (a) Représentation schématique des unités oligomères et hybrides utilisées pour la modélisation DFT; les espèces d'hydrogènes terminaux sont négligés; (b) les spectres Raman obtenus par DFT dans le domaine d'élongation (1) Hg_2S_3 et (2) des oligomères Hg_4S_5 , (3) HgAs_2S_6 et (4) des agrégats hybrides $\text{Hg}_2\text{As}_2\text{S}_7$, tracée en utilisant la largeur mi-hauteur fixée de 8 cm^{-1} . Les modes liés à l'hydrogène sont éliminés de spectre. Les caractéristiques mise en évidence en jaune à $296 \leq \omega \leq 309 \text{ cm}^{-1}$ correspondent en phase symétrique d'élongation Hg-S dans les fragments de chaîne $(\text{HgS}_{2/2})_n$. Les caractéristiques mises en évidence en bleu représentent l'hors phase symétrique et/ou asymétriques d'élongation Hg-S. La ligne en pointillé à 256 cm^{-1} montre la position du pic A_1 dans le cinabre trigonal $\alpha\text{-HgS}$.

En résumé, la modélisation de DFT reproduit bien les caractéristiques liées à HgS dans les spectres Raman des verres de thioarsenate de mercure. Les résultats sont compatibles avec les réseaux chaîne/pyramide. Tout d'abord, nous notons que la position du mode le plus intense d'élongation symétrique Hg-S en phase à $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$ est déplacée par rapport au cinabre trigonale (256 cm^{-1}). Ce changement est lié à une interaction inter-chaîne plus faible dans les verres étudiés. L'élongation symétrique déphasée Hg-S la moins intense semble être non résolue dans les différents spectres des verres $\text{Hg-As}_2\text{S}_3$ (Figure III.2b), en raison de la largeur à mi hauteur expérimentale de $25\text{-}40 \text{ cm}^{-1}$ comparée à 8 cm^{-1} donnée par les calculs DFT (Figure III.3b). La diminution monotone observée pour la fréquence d'élongation symétrique d'Hg-S avec l'augmentation de y de 307 à 296 cm^{-1} (Figure III.3a) dans les verres $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ implique une agglomération graduelle des fragments de chaîne $(\text{HgS}_{2/2})_n$,

c'est-à-dire, le nombre moyen n des fragments de chaîne par unité d'AsS_{3/2} augmente, et donc la fréquence de vibration correspondante diminue.

La présence des tétraèdres HgS_{4/4} dans les verres est difficile à prouver en utilisant seulement les données de Raman, en raison de leurs faibles populations et leur fréquence d'élongation d'HgS similaire. En effet, le spectre Raman de α -HgS et β -HgS sont relativement identiques dans la région d'élongation [50-52]. Le mode à 247 cm⁻¹ de la plus intense vibration de métacinabre semble être à peine distinguable du mode A₁ à 256 cm⁻¹ de cinabre, quand les deux motifs structuraux sont présents dans le verre. Cependant, il faut noter que l'élargissement monotone du mode d'élongation d'Hg-S à 300 cm⁻¹ dans les verres lorsque x augmente, est probablement dû à l'apparition des unités tétraédriques. Une étude détaillée de diffraction de haute résolution semblable à celle du binaire Ge-S [53] peut lever cette incertitude.

III.3.1.2 Le binaire vitreux AgI-As₂S₃

Les spectres Raman typiques des verres AgI-As₂S₃ sont présentés sur la figure.III.6. Comme on peut le voir, le dopage avec l'iodure d'argent ne change pas de manière significative l'enveloppe spectrale large mal résolue du verre As₂S₃ au tour de 340 cm⁻¹. De plus, on peut constater que même le désordre chimique partiel de sulfure d'arsenic vitreux (faible mode d'élongation de S-S à \approx 495 cm⁻¹ et d'As-As à \approx 230 cm⁻¹) reste visible dans les verres AgI-As₂S₃.

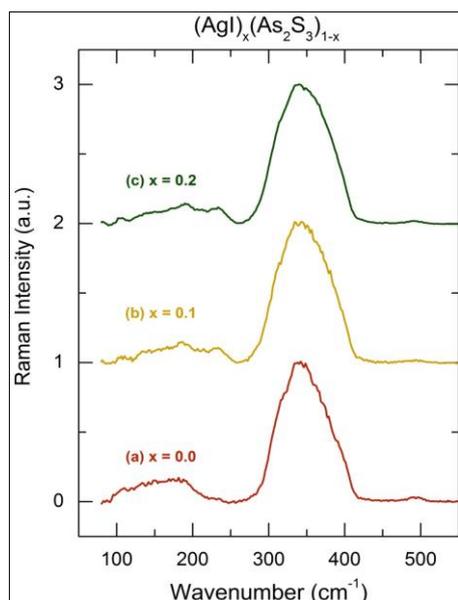


Figure III.6. Les spectres Raman pour les verres de système quasi-binaire (AgI)_x(As₂S₃)_{1-x} avec $0,0 \leq x \leq 0,2$.

Cependant, quelques changements significatifs (quoique faible) sont observés dans la région des basses fréquences au-dessous de 200 cm⁻¹. Ces changements sont principalement relatifs aux modes de flexion et de déformation de *g*-As₂S₃. Ce domaine spectral est plus sensible à la connectivité des motifs structuraux, par exemple les pyramides trigonales AsS_{3/2} et les polyèdres de coordination lié à AgI, ainsi il indique des changements attendus dans le réseau hôte au niveau de domaine intermédiaire. Alors, nous prévoyons une modélisation DFT approfondie des verres AgI-As₂S₃ pour extraire des informations supplémentaires à partir des spectres Raman.

III.3.1.3 Ternaire vitreux AgI-HgS-As₂S₃

❖ Les verres de la série A

Les spectres Raman typiques pour les verres de la série A (AgI)_x(HgS)_{0.5-x/2}(As₂S₃)_{0.5-x/2} sont présentés sur la figure III.7 pour les teneurs (a) basses et (b) élevées en AgI.

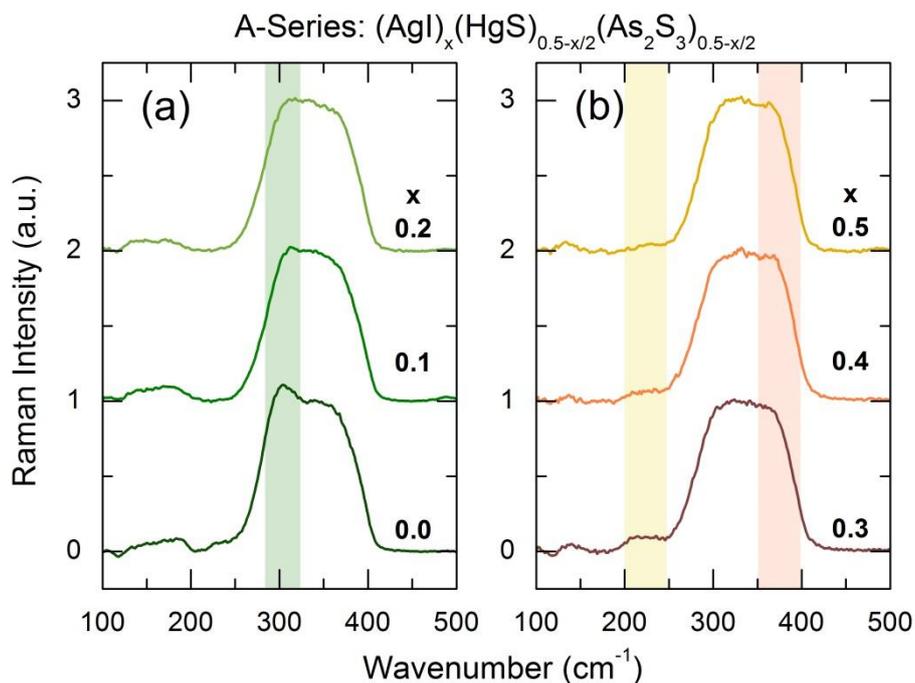


Figure III.7. Les spectres Raman pour les verres quasi-ternaires de la série A (AgI)_x(HgS)_{0.5-x/2}(As₂S₃)_{0.5-x/2} avec une teneur *x* en AgI (a) basse, et (b) élevée. Trois régions spectrales intéressantes aux voisinages de 225, 300, et 370 cm⁻¹ sont présentées par les couleurs jaune, verte et orange respectivement.

Les spectres présentent une large bande centrée à 340 cm⁻¹ mal résolue et principalement liée aux élongations d'As-S et de Hg-S centrés à ≈ 340 cm⁻¹ avec quelques changements suivant la

composition. Le verre quasi-binaire présente un pic autour de 300cm⁻¹ lié aux chaînes (-Hg-S)_n. Ce pic disparaît progressivement avec l'ajout d'AgI jusqu'à ne plus être visible dans les spectres pour les verres riches en AgI $x > 0,2$. Néanmoins, la largeur spectrale semble être intacte ce qui suggère que les différentes contributions au signal Raman total soient simplement non résolues. Afin de mettre en évidence ces contributions dissimulées d'Hg-S et/ou d'autres caractéristiques possibles, nous avons soustrait l'enveloppe spectrale normalisée d'As₂S₃ qui est similaire à celle décrite précédemment pour les verres quasi-binaire HgS-As₂S₃. Une soustraction typique est présentée sur la figure III.8 prenant pour exemple les extrêmes des compositions ($x = 0,0$ et $0,5$). Les différents spectres montrent deux contributions majeures. La première est située à $294,4 \pm 0,5$ cm⁻¹ et correspond aux élongations symétriques en phase d'Hg-S. Ensuite la deuxième contribution à 374 cm⁻¹ se déplace légèrement vers les fréquences les plus élevées quand x augmente, et correspond aux vibrations d'élongation d'Hg-S symétriques ou/et asymétriques hors phase. L'échantillon $x = 0$ montre aussi une caractéristique faible à ≈ 250 cm⁻¹ similaire au mode A₁ dans le cinabre trigonal (256 cm⁻¹). Ce mode est absent dans les verres contenant AgI.

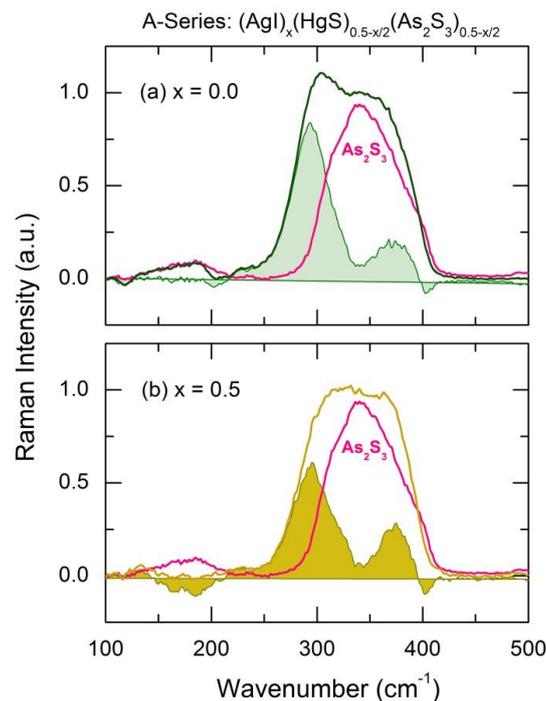


Figure III.8. Soustraction de l'enveloppe spectrale d'As₂S₃ réduite des verres (AgI)_x(HgS)_{0,5-x/2}(As₂S₃)_{0,5-x/2} avec (a) une basse teneur en AgI $x = 0$ et (b) élevée pour $x = 0,5$

Cependant, un changement drastique au niveau du mécanisme de conductivité au dessus de $x \approx 0,2$ (d'une percolation critique à un régime contrôlé par modificateur) est accompagné par des changements visibles dans les spectres Raman. Tout d'abord, les verres riches en AgI $x \geq 0,3$ montrent une caractéristique additionnelle à $\approx 226 \text{ cm}^{-1}$, absente pour les verres pauvres en AgI $x \leq 0,2$ (Figure III.8 et III.9). Le pic à 226 cm^{-1} possède une amplitude maximale à $x = 0,3$ et diminue en intensité avec l'augmentation de x (Figure III.9b). Ensuite, Ces spectres Raman et les soustractions opérées (Figure III.9) montrent également des changements distinctes à basses fréquences entre $100 \text{ cm}^{-1} \leq \nu \leq 200 \text{ cm}^{-1}$. Cette région spectrale correspond à la flexion, et aux fréquences de déformations et est plus particulièrement à la connectivité des unités structurales dans le verre. Les changements caractéristiques entre 100 cm^{-1} et 200 cm^{-1} semble indiquer une connectivité différente pour les verres pauvres ($x \leq 0,2$) et riche en AgI. D'autres discussions sur la structure et les propriétés des verres de la série A seront présentées après les analyses des données de diffraction de rayons X haute énergie.

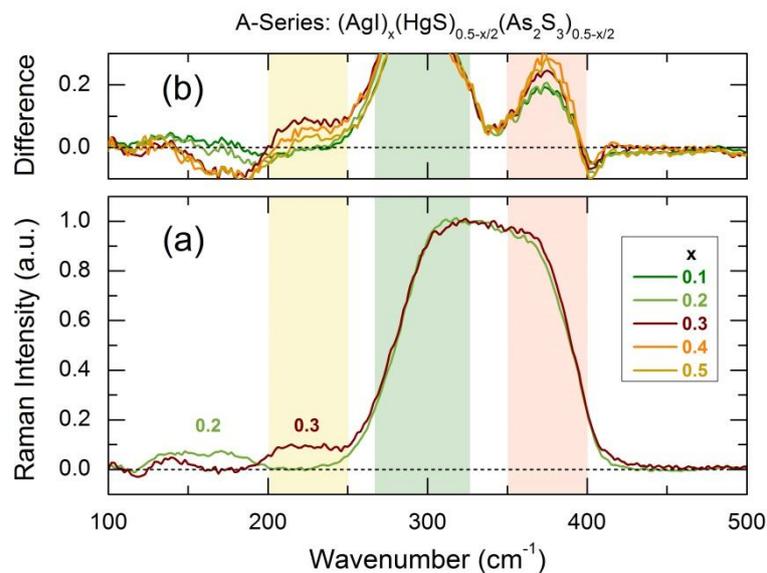


Figure III.9. Les spectres Raman pour les verres $x = 0,2$ et $x = 0,3$, qui appartiennent à deux domaines de composition avec des propriétés de conductivité opposées, superposées sur le même graphique, et les détails de la différence des spectres Raman pour les verres de la série A.

❖ Les verres ternaires de la série B

Les spectres Raman typiques pour les verres de la série B sont présentés sur la figure III.10. Comme pour les verres du système quasi-binaire HgS-As₂S₃, on observe l'apparition d'un nouveau mode de vibration à $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$ lorsque la teneur en sulfure de mercure y augmente (les changements sont montrés en vert sur la figure III.10). La modélisation DFT sur les verre

quasi-binaire HgS-As₂S₃ a montré que ce mode correspond aux élongations symétriques d'Hg-S dans les chaînes (HgS_{2/2})_n.

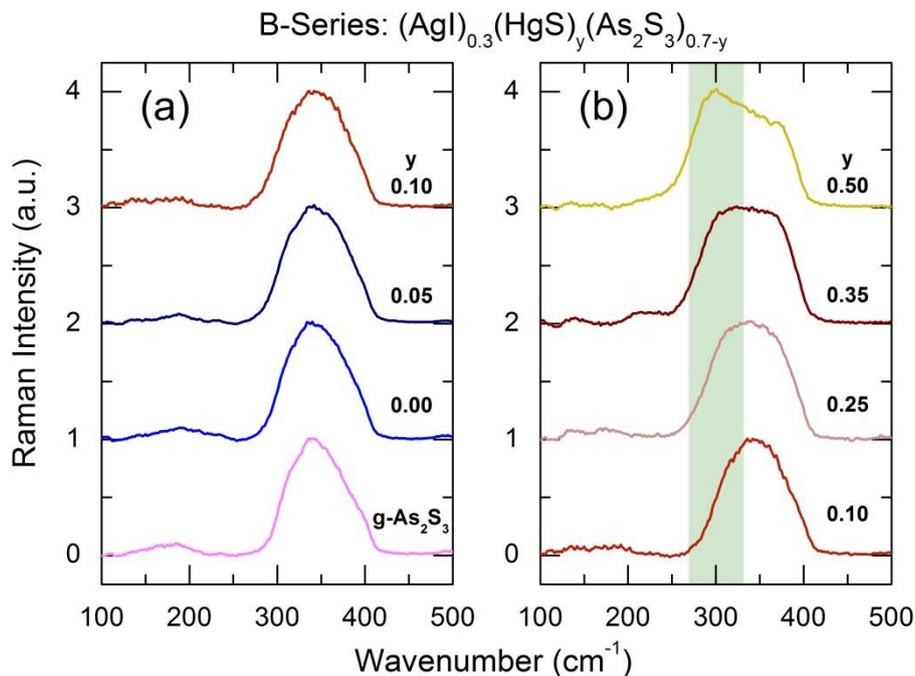


Figure III.10. Les spectres Raman des verres quasi-ternaires de la série B (AgI)_{0.3}(HgS)_y(As₂S₃)_{0.7-y} avec (a) une basse et (b) grande teneur y de sulfure de mercure. La fonction spectrale centrée à 300 cm⁻¹ et liée aux élongations Hg-S dans les fragments des chaînes (-Hg-S-)_n est présentée en couleur verte. Le spectre Raman du verre hôte d'As₂S₃ est également présenté.

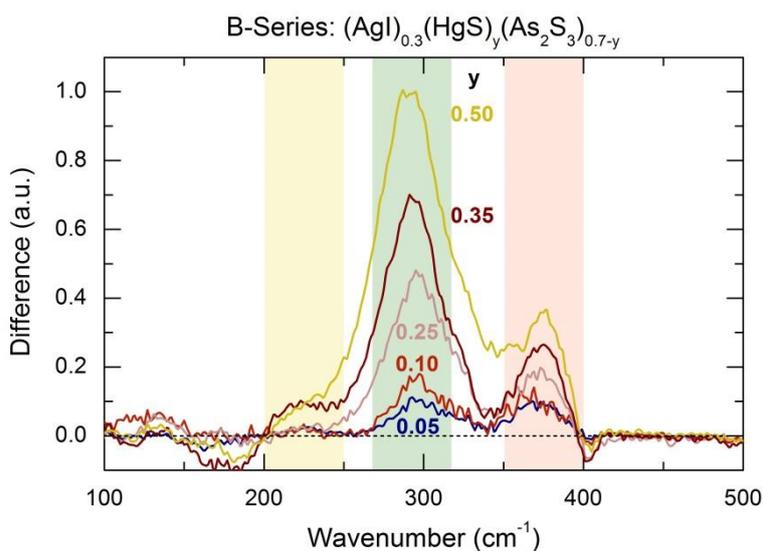


Figure III.11. Spectres de différence Raman obtenus par une soustraction du signal Raman réduit de g-As₂S₃ et normalisé à une enveloppe spectrale constante d'As₂S₃.

La figure III.11 montre les spectres de différence Raman obtenus par la soustraction du signal Raman du *g*-As₂S₃ et normalisé à une enveloppe spectrale constante d'As₂S₃. Une augmentation monotone de l'intensité des élongations symétriques A₁ en phase d'HgS à ≈300 cm⁻¹ est clairement visible sur la figure III.12. Comme pour le verre HgS-As₂S₃, la position du mode A₁ se déplace vers les basses fréquences avec l'augmentation de la teneur HgS. On peut voir également que la largeur à mi-hauteur augmente avec *y* (Figure III.12b).

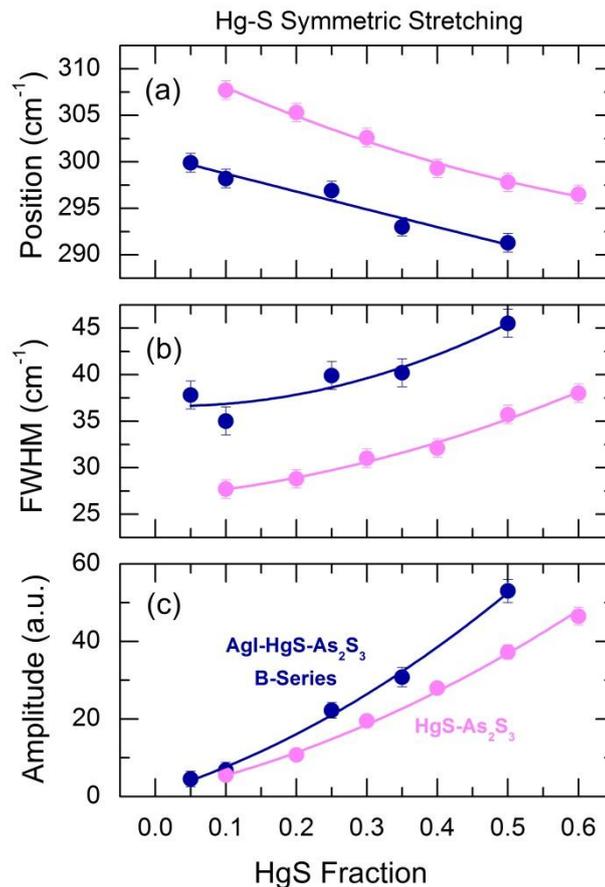


Figure III.12. (a) la position du pic, (b) La largeur à mi-hauteur (FWHM) et (c) l'air relatif du mode d'élongations symétrique d'Hg-S à ≈ 300 cm⁻¹ dans les verres de la série B et quasi-binaire HgS-As₂S₃.

De plus, on observe également un mode moins intense à 370 cm⁻¹ lié aux élongations symétriques déphasées ou/et asymétriques d'HgS (la zone présentée en orange). Cette bande de vibration est influencée par le changement de la forme de l'enveloppe spectrale As₂S₃, et elle ne peut pas être interprétée quantitativement (pour plus de détails voir les discussions sur les verres HgS-As₂S₃).

Une différence importante avec les verres quasi-binaires est présentée autour de 226 cm⁻¹ et semble être liée à la présence d'iodure d'argent dans le réseau vitreux (absente dans les verres

HgS-As₂S₃). Ce mode à 226 cm⁻¹ possède une amplitude maximale pour les compositions y = 0,35 avec des concentrations comparables d'Ag et d'Hg.

En effet en traçant l'amplitude de ce pic en fonction du rapport Hg/Ag pour les verres des séries A et B, on observe une courbe en cloche centrée autour d'Hg/Ag ≈ 1 (Figure III.13).

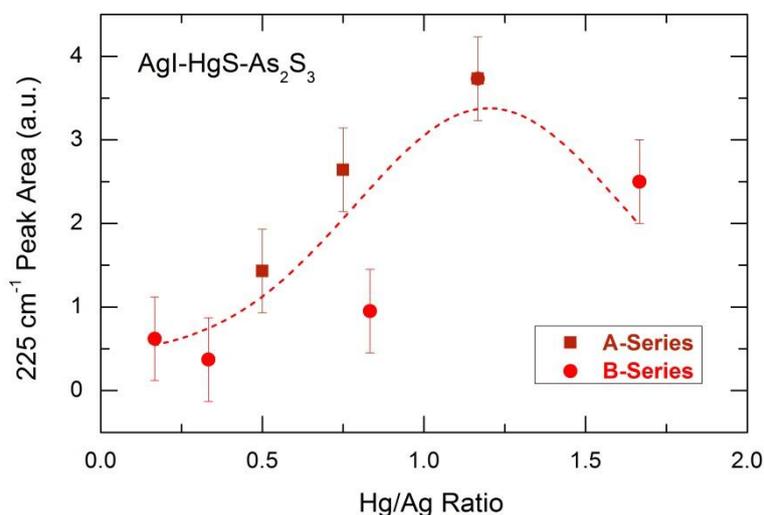


Figure III.13. L'amplitude du pic à 225 cm⁻¹ est tracée en fonction du ratio Hg/Ag pour les verres de la série A et B.

III.3.2 Diffractions de neutrons (DN) et de rayons X haute énergie (DRX)

III.3.2.1 Techniques de diffraction

Nous avons choisi d'utiliser deux techniques de diffractions qui sont à la fois la diffraction des rayons X à haute énergie et la diffusion neutronique puisqu'elles sont des techniques ayant une certaine complémentarité. Par exemple, la sensibilité de la diffraction des rayons X dépend du nombre d'électrons alors que la sensibilité en diffusion de neutrons dépend de la composition du noyau de l'atome. La caractéristique des matériaux amorphes qui sont connus par un manque de périodicité permet de choisir des nouvelles techniques pour déterminer la structure de ces matériaux. Alors, les techniques de diffraction utilisées permettent d'obtenir un arrangement moyen des atomes autour de chaque espèce atomique. Les deux techniques appliquées se basent sur les mêmes principes sauf que dans un cas ce sont des neutrons qui sont diffractés et dans l'autre ce sont des rayons X.

Le facteur de structure $S(Q)$ et la fonction de corrélation de paires $g(r)$ caractérisent l'ordre local dans le matériau. Les travaux de Y. Waseda décrivent précisément la technique de diffusion et les méthodes de calculs à employer [54].

Nous faisons ici un cours exposé du formalisme que nous avons utilisé dans cette étude dans le cas de la diffraction des rayons X à haute énergie.

Dans le formalisme de Faber-Ziman [55], le facteur de structure est relié à l'intensité cohérente diffractée par l'équation suivante :

$$S(Q) = \frac{I_{coh} - |f(Q)|^2}{|f(Q)|^2} + 1 \quad (\text{III.1})$$

Où $\langle |f(Q)|^2 \rangle = |\sum_i c_i f_i|^2$ et $\langle |f(Q)|^2 \rangle = \sum_i c_i |f_i|^2$ sont respectivement le carré de la moyenne et la moyenne des carrés du facteur de diffusion atomique et $f_i = f_i^0(Q) + f_i'(E) + i f_i''(E)$. Ici $\langle \ \rangle$ signifie une moyenne sur tous les atomes i du système.

Dans nos calculs, les facteurs de diffusion f^0 sont calculés à partir des tables de Waasmaier et Kirfel [56] et les facteurs de dispersion anormale f' et f'' sont tirés des tables de Henke [57] ou de Sasaki [58].

Dans le cas d'un système à n composants comme c'est souvent le cas, la théorie de Faber-Ziman permet de définir le facteur de structure $S(Q)$ total comme la somme pondérée des $n(n+1)/2$ facteurs de structure partiels S_{ij} correspondant à chacune des paires atomiques présentes dans le composé :

$$S(Q) = \sum_{i,j} W_{ij} S_{ij}(Q) \quad (\text{III.2})$$

Les facteurs W_{ij} sont les poids des différents facteurs de structures partiels et se calculent à partir des facteurs de diffusion f_i et des concentrations atomiques c_i :

$$W_{ij} = \frac{c_i c_j f_i(Q) f_j^*(Q)}{|f(Q)|^2} \quad (\text{III.3})$$

Quand $Q \rightarrow \infty, I_{coh} \rightarrow \langle |f(Q)|^2 \rangle$ et $(S(Q) - 1) \rightarrow 0$. Cela permet de faire la normalisation de la courbe expérimentale aux grandes valeurs de Q .

Lorsque $Q \rightarrow 0$, l'intensité cohérente $I_{coh} \rightarrow 0$ et $(S(Q) - 1) \rightarrow -\frac{\langle f(0)^2 \rangle}{\langle f(0) \rangle^2}$.

Cette valeur permet de vérifier que la normalisation est correcte aux faibles valeurs de Q .

La structure peut être décrite dans l'espace réel à partir de sa fonction de corrélation de paires, $g(r)$, qui est relative à la probabilité de trouver un atome à une position relative r par rapport à un atome de référence à l'origine. La position des pics de $g(r)$ permet alors de déterminer les distances interatomiques. $g(r)$ est calculé à partir de la transformée de Fourier du facteur de structure $S(Q)$:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho} \int_0^{Q_{max}} Q [S(Q) - 1] \frac{\sin Qr}{r} M(Q) dQ \quad (\text{III.4})$$

où ρ est le nombre d'atomes par unité de volume calculé à partir de la densité du matériau. Les données expérimentales étant limitées angulairement et donc en Q , la transformée de Fourier du facteur de structure n'est pas intégrable jusqu'à l'infinie. Ceci entraîne l'apparition de lobes parasites autour des pics dus à la fenêtre d'intégration. Afin d'éviter cela, on utilise généralement une fonction de modification $M(Q)$, qui décroît lentement jusqu'à 0 à Q_{max} . La fonction de modification généralement utilisée est la fonction Lorch [59]:

$$M(Q) = \begin{cases} \frac{\sin\left(\frac{Q\pi}{Q_{max}}\right)}{\frac{Q\pi}{Q_{max}}}, & Q \leq Q_{max} \\ 0, & Q \geq Q_{max} \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

Comme pour le facteur de structure, la fonction $g(r)$ totale est une somme pondérée des facteurs de structure partiels.

Pour le calcul de la coordinence, on définit généralement la fonction de distribution radiale (RDF ou $N(r)$)

$$N(r) = 4\pi r^2 \rho g(r) \quad (\text{III.6})$$

$N(r)dr$ a une interprétation physique directe, défini comme le nombre d'atomes se trouvant dans une gamme ($r, r + dr$) de n'importe quel atome donné [55-60]. Le nombre d'atomes (coordinence) C existants entre les distances r_1 et r_2 est donc :

$$c = \int_{r_1}^{r_2} N(r) dr \quad (\text{III.7})$$

En fait on utilise plutôt la fonction totale de corrélation, $T(r)$, définie comme :

$$T(r) = \frac{N(r)}{r} = 4\pi r \rho g(r) \quad (\text{III.8})$$

Car les pics sont symétriques et permettent une modélisation plus facile par des gaussiennes. La coordinence est alors donnée par

$$C = \bar{r} \int_{r_1}^{r_2} T(r) dr \quad (\text{III.9})$$

\bar{r} étant la position du pic dans $T(r)$.

III.3.2.2 Diffusion des rayons X à haute énergie (HEXRD) – Mode opératoire

Les mesures de diffraction de rayons X haute énergie (HE-XRD) ont été réalisées sur le synchrotron de troisième génération Advanced Photon Source (APS - Argonne National Laboratory – Chicago - USA) en utilisant la technique de diffraction des RX durs. Advanced Photon Source est l'un de trois synchrotrons les plus puissants au monde avec l'énergie de positrons relativistes de 7 GeV. Les positrons circulent dans l'anneau de stockage avec une vitesse proche de celle de la lumière et émettent une radiation synchrotron de très haute intensité, cohérence et énergie. Pour nos expériences HE-XRD, nous avons utilisé le diffractomètre 6-ID-D avec l'énergie de RX durs de 100 keV (la longueur d'onde de 0,12 Å). A titre d'exemple, le diffractomètre de laboratoire utilise habituellement le rayonnement K_α du Cuivre de 8,9 keV correspondant à la longueur d'onde de 1,54 Å. Les expériences menées sont pilotées à partir des logiciels EPICS et SPEC. Les RX durs permettent d'avoir une résolution beaucoup plus élevée, ainsi qu'une sensibilité plus grande. L'instrumentation typique est composée de plusieurs dispositifs optiques de RX durs (monochromatisation, focalisation, etc.), système de contrôle du faisceau, système de détection, port d'échantillon motorisé. Les caractéristiques principales de 6-ID-D sont données dans le tableau III.2. Les échantillons de verres utilisés pour les mesures HE-XRD sont sous forme de pastille fine afin de réduire l'absorption et d'éviter les corrections dues à la diffusion multiple. Les échantillons sont fixés sur une trame en aluminium à l'aide de scotch Kapton puis l'ensemble est placé sur un support motorisé permettant un balayage dans les trois directions de l'espace.

Tableau. III.2 Spécificités de la ligne de lumière 6-ID-D.

Source (en amont)	3.3 Undulator (Undulator A)
Source (en aval)	SCU0
Type de monochromateur	Si(331) Bent Laue
Gamme d'énergie	70-130 keV
Résolution ($\Delta E/E$)	$1,4 \times 10^{-3}$
Flux (photons/sec)	1×10^{11} @130 keV
Taille du faisceau (HxV)	1mm x 1mm
Non focalisé	

❖ Montage expérimental

Les mesures HE-XRD ont été réalisées par transmission en utilisant un détecteur Perkin Elmer en silicium amorphe de type XRD 1621. Ce détecteur plan possède un très bon rapport signal sur bruit, une taille de pixel très petite (200 μm) et une excellente résolution (2048 × 2048). La taille du faisceau a été choisie égale à 0,5mm x 0,5mm pour permettre un bon positionnement de ce faisceau sur les différents échantillons vitreux sondés. Le spectre du scotch Kapton a aussi été enregistré pour réaliser les bonnes corrections de fond. La distance entre l'échantillon et le détecteur a été déterminée par des mesures standard CeO₂. L'énergie incidente, d'environ 100 keV, a été calibrée à l'aide de sources radioactives ayant des lignes d'émission gamma dans une gamme d'énergie correspondante.

❖ Réduction des données et analyses

Une procédure standard de réduction des données, incluant les corrections géométriques et de polarisation ainsi que la moyenne radiale en utilisant un programme d'ajustement Fit2D, a été effectuée [61]. L'intensité des photons mesurée a alors été normalisée par rapport à la somme des facteurs de forme atomiques (fonction isoélectronique) et à la diffusion Compton comme décrit par ailleurs. Les données radiales moyennées typiques $I(Q)$ et le facteur de structure correspondant sont montrés sur la figure III.14.

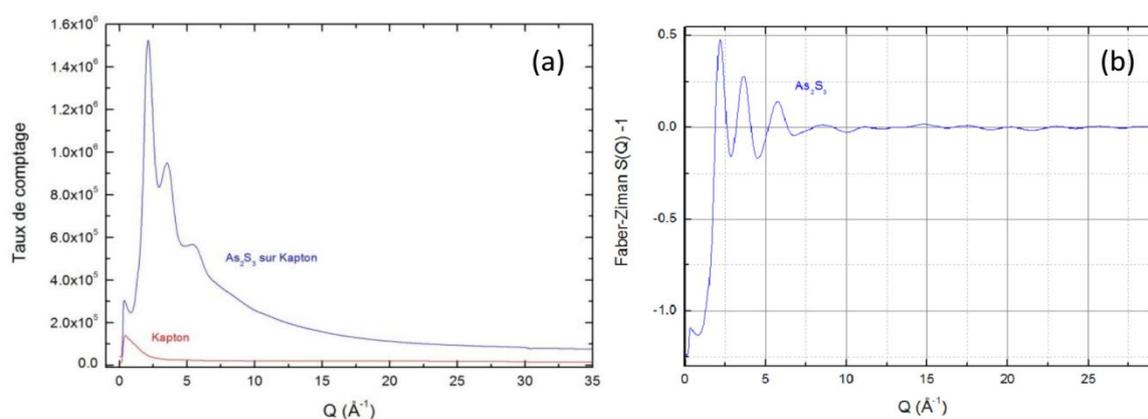


Figure III.14. (a) Intensité des photons moyennée radialement et (b) facteur de structure (Faber Ziman) du verre matrice As₂S₃.

III.3.2.3 Diffusion de neutrons – Mode opératoire

La diffusion de neutrons détermine la structure atomique d'un matériau. Cette technique peut être appliquée pour étudier des structures cristallines, des gaz, des liquides ou des matériaux amorphes. Les neutrons ont une charge nulle et un moment dipolaire négligeable ce qui leur permet d'interagir avec les noyaux des atomes. Cette technique est

similaire à la diffraction des rayons X, mais les différents types de rayonnements donnent des informations complémentaires.

Une partie des expériences de diffraction de neutrons ont été menées à « ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire, UK » en utilisant les instruments GEM et SANDALS dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau III.3, et une autre partie a été effectuée à l'aide de l'instrument NOMAD sur la source de spalation SNS à « Oak-Ridge National Laboratory, USA ».

Tableau III.3 Paramètres de l'instrument SANDALS.

Incident Wavelength	0.05 to 4.95 Å
Q-range	0.1 to 50 Å
Moderator	Liquid methane at 110 K
Incident Flight Path	11 m
Final Flight Paths	0.75 m to 4.0 m
Detectors	633 ZnS scintillators
Incident Wavelength	0.05 to 4.95 Å
Q-range	0.1 to 50 Å
Moderator	Liquid methane at 110 K

III.3.3 Discussion des résultats

Les données structurales obtenues pour les verres à cinq éléments appartenant au système ternaire AgI-HgS-As₂S₃ sont particulièrement difficiles à interpréter. En effet, la présence de cinq espèces atomiques « *i* » signifie qu'il existe $n(n+1)/2 = 15$ facteurs de structures $S_{ij}(Q)$ ou 15 fonctions de corrélations partielles $T_{ij}(r)$ qui se chevauchent partiellement à la fois dans l'espace réciproque (Q) et dans l'espace réel (r). Nous discutons donc les changements structuraux dans les deux systèmes binaires avant de nous intéresser plus particulièrement au système ternaire. Ainsi, les données de diffractions obtenues sont discutées dans l'ordre suivant :

- (i) les verres quasi-binaire (HgS)_{*y*} (As₂S₃)_{*y-1*},
- (ii) les verres quasi-binaire (AgI)_{*x*} (As₂S₃)_{*1-x*},
- (iii) les systèmes pseudo-ternaires (AgI)_{*x*}(HgS)_{*0,5-x/2*}(As₂S₃)_{*0,5-x/2*} (Série-A), et (AgI)_{*0,3*}(HgS)_{*y*}(As₂S₃)_{*0,7-y*} (Série-B).

III.3.3.1 Le système quasi-binaire HgS-As₂S₃

❖ La Fonction de corrélation dans l'espace réciproque Q

Les facteurs de structures obtenus par la diffusion de neutrons $S_N(Q)$ et la diffraction des rayons X haute énergie $S_X(Q)$ pour les verres du système quasi-binaire $(HgS)_y(As_2S_3)_{1-y}$ avec $0,0 \leq y \leq 0,5$ sont montrés sur les figures III.15 et III.16 respectivement. Afin de pouvoir réaliser une comparaison directe des facteurs de structures obtenus par ces deux techniques de ND (GEM) et HE-XRD (APS), nous avons choisi de travailler sur la gamme de vecteur de diffusion $Q_{max} = 30 \text{ \AA}^{-1}$.

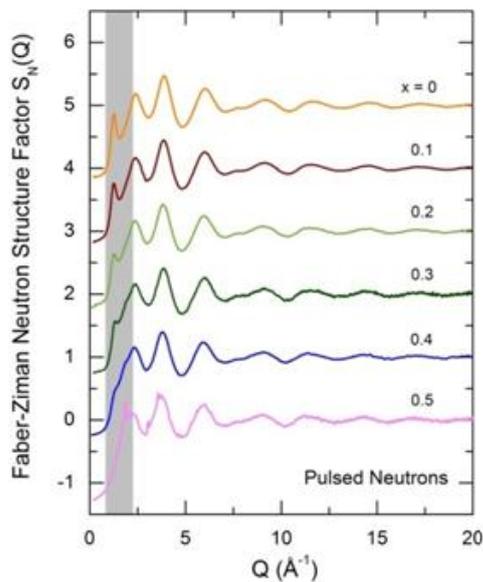


Figure III.15. Facteurs de structure Faber-Ziman obtenus par diffusion de neutrons pour les verres de système quasi-binaire $(HgS)_y(As_2S_3)_{1-y}$ ($0,0 \leq y \leq 0,5$).

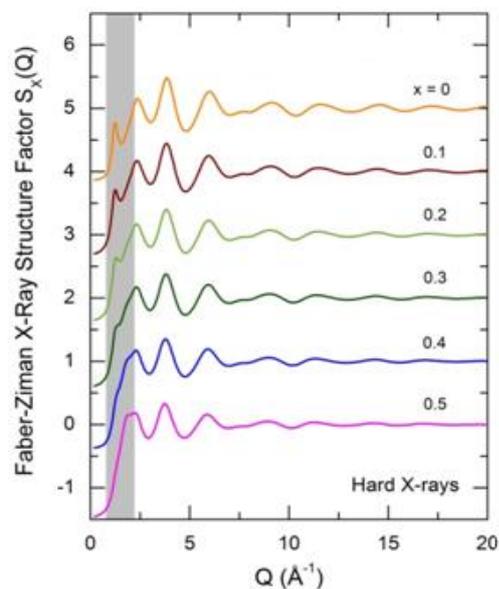


Figure III.16. Facteurs de structure Faber-Ziman obtenus par diffusion de RX-HE pour les verres de système quasi-binaire $(HgS)_y(As_2S_3)_{1-y}$ ($0,0 \leq y \leq 0,5$).

La première remarque concerne l'échantillon avec $y = 0,5$ (Figure III.15) où la présence de petits pics de Bragg indique que cet échantillon n'est pas totalement amorphe. La phase cristalline trouvée correspond au métacinabre cubique β -HgS comme cela a été mentionné ailleurs (Partie II, chapitre 1). Le facteur de structure $S(Q)$ pour la matrice vitreuse As₂S₃ ($y = 0,0$) est similaire à celui de la littérature [42]. On observe sur ce spectre des oscillations distinctes à Q élevé et un premier pic ou FSDP (acronyme anglais pour First Sharp Diffraction Peak) à $Q_{1A} \approx 1,23 \text{ \AA}^{-1}$. Ces facteurs de structures sont caractéristiques des formateurs de réseaux vitreux ayant un ordre bien défini à moyenne distance (Intermediate-Range Order, IRO) traduit par l'amplitude A_1 et la position Q_1 du FSDP [62].

Afin d'extraire les paramètres du FSDP, une fonction Voigt a été utilisée pour définir la ligne de base dans la partie des faibles Q et ainsi permettre l'isolement et l'ajustement du FSDP (Figure III.17 et III.18). L'origine du FSDP à Q_{1A} est attribuée aux corrélations As-As qu'on retrouve à une distance caractéristique $L_{1A} = 2\pi/Q_{1A} \approx 5 \text{ \AA}$.

L'addition de sulfure de mercure (HgS) à la matrice vitreuse As₂S₃ change de manière significative le facteur de structure. Les oscillations à Q élevé sont diminuées lorsque la teneur y en HgS augmente. Cependant, les changements les plus importants se produisent dans la région à faible $Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$. L'intensité de FSDP à $Q_{1A} \approx 1,23 \text{ \AA}^{-1}$ diminue en augmentant la valeur de x (Figure III.17 et III.18). Cette diminution s'explique partiellement par l'ajout des éléments lourds (Hg, $Z_{\text{Hg}} = 80$) dans le verre binaire (HgS) _{y} (As₂S₃) _{$1-y$} puisque, le facteur de pondération d'As-As (weighting factor $w_{\text{As-As}}$; $Z_{\text{As}} = 33$), diminue avec l'augmentation du numéro atomique moyen $\langle Z \rangle$. Un deuxième pré-pic ou FSDP à $Q_{1B} \approx 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ apparaît dans les verres contenant HgS. Ce pic devient plus remarquable avec l'augmentation de x et semble être lié aux corrélations Hg-Hg à l'échelle intermédiaire (IRO). Cela est plus évident pour le FSDP obtenu par HE-XRD qui est plus sensible envers les corrélations Hg-Hg, alors que la diffusion de neutrons est plus sensible aux corrélations As-As.

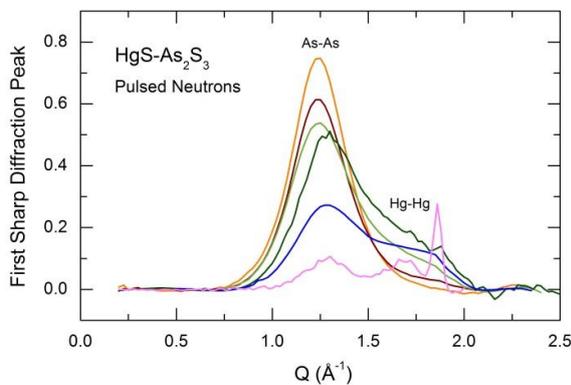


Figure III.17. Les FSDP isolés obtenus par diffraction de neutrons pulsé pour les verres binaires (HgS) _{y} (As₂S₃) _{$1-y$} ($0,0 \leq y \leq 0,5$).

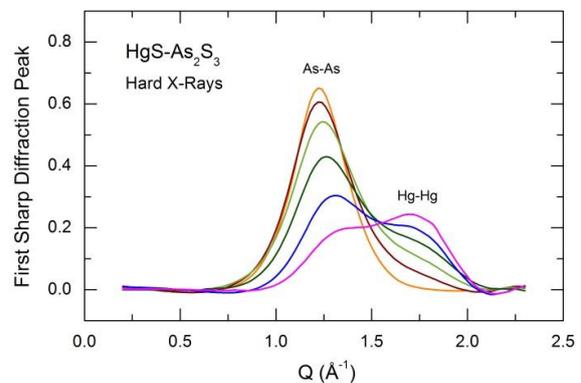


Figure III.18. Les FSDP isolés obtenus par diffraction de rayon X haute énergie pour les verres binaires (HgS) _{y} (As₂S₃) _{$1-y$} ($0,0 \leq y \leq 0,5$).

Les figures III.19 et III.20 représentent respectivement, en fonction de la fraction HgS, les amplitudes (A_{1A} et A_{1B}) et les positions (Q_{1A} et Q_{1B}) du premier pré-pic et du deuxième pré-pic de FSDP dans le système quasi-binaire (HgS) _{y} (As₂S₃) _{$1-y$} avec $0,0 \leq y \leq 0,5$. Tout d'abord, nous pouvons remarquer la diminution de A_{1A} et l'augmentation de Q_{1B} , allant du verre matrice As₂S₃ ($y=0$) jusqu'au (HgS)₅₀(As₂S₃)₅₀. Ces changements sont non monotones avec

une modification du comportement à partir du $y_0 \approx 0,3$. L'amplitude A_{1A} liée aux corrélations As-As, commence à diminuer légèrement, ensuite la diminution devient forte au dessus de $x_0 \approx 0,3$. En revanche, l'amplitude A_{1B} liée aux corrélations Hg-Hg augmente dans un premier temps et reste constante au-delà du seuil de $y_0 \approx 0,3$. Les positions de FSDP à Q_{1A} et Q_{1B} se comportent différemment (fig. III.20). Le Q_{1A} reste constant d'abord puis il augmente légèrement au dessus de $y_0 \approx 0,3$, tandis que Q_{1B} reste largement invariant sauf pour la composition de verre avec $y = 0,1$; il faut noter que le deuxième pré-pic pour cette composition est très petit ce qui rend difficile l'obtention d'ajustement précis de ce pic.

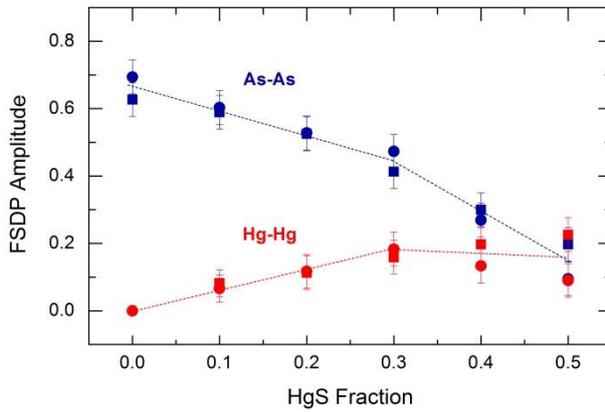


Figure III.19. L'amplitude du 1^{er} et 2^{ème} pré-pic FSDP (A_{1A} et A_{1B}) obtenus par les techniques de diffusion de neutrons et des rayons X haute énergie pour les verres binaires $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ ($0,0 \leq y \leq 0,5$).

(●●) DN, (■■) DRX-HE

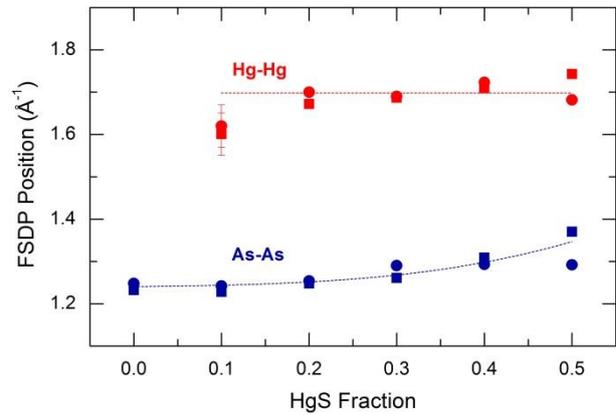


Figure III.20. La position du 1^{er} et 2^{ème} pré-pic FSDP (Q_{1A} et Q_{1B}) obtenus par les techniques de diffusion de neutrons et des rayons X haute énergie pour les verres binaires $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ ($0,0 \leq y \leq 0,5$).

(●●) DN, (■■) DRX-HE

❖ Fonction de corrélation de l'espace réel r

La transformée de Fourier des facteurs de structures obtenus donne accès, en utilisant une fonction de modification Lorch [59], aux plusieurs fonctions de corrélation dans l'espace réel (r). Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la fonction de corrélation totale $T(r)$ définie comme :

$$T(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad \text{III.10}$$

où ρ_0 est la densité, r est la distance interatomique, et $g(r)$ est la fonction de corrélation. Les pics obtenus à partir de cette fonction sont symétrique et permettent ainsi une modélisation plus facile par des gaussiennes.

Les fonctions de corrélation totale de type Faber-Ziman, $T_N(r)$ et $T_X(r)$, pour les verres de système binaire $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ avec $0,0 \leq y \leq 0,5$ sont présentées sur la figure III.21 et III.22. La fonction de corrélation, $T_N(r)$ et $T_X(r)$, pour la matrice vitreuse As_2S_3 ($y = 0$) est similaire à celle de la littérature [63] et trois pics caractéristiques sont clairement distingués pour ce verre. Le premier pic à $r = 2,27 \text{ \AA}$ correspond aux corrélations entre premiers voisins As-S dans les unités pyramidales liées par les sommets ($\text{CS-AsS}_{3/2}$).

La coordination locale de l'arsenic est trigonale, $N_{\text{As-S}} \approx 3$, en accord avec de nombreuses études structurales. Le second pic à $r \approx 3,7 \text{ \AA}$ est lié aux corrélations intra-couches des deuxièmes voisins As-As, S-S et As-S, ainsi aux contacts inter-couches qui sont plus courts ; à noter que les corrélations As-As, S-S et As-S dans la structure monoclinique d'orpiment se rapprochent de celles de verres As_2S_3 [50,64-65]. Le troisième pic à $r \approx 5,2 \text{ \AA}$ provient principalement des corrélations centre-centre du cycle As_nS_n ; la structure cristalline d'orpiment $c\text{-As}_2\text{S}_3$ [50] est organisée dans des couches, et chacune de ces couches contient des cycles à 12 membres formés par six pyramides $\text{AsS}_{3/2}$ (des anneaux As_6S_6). Il convient de noter qu'une distribution dans des anneaux est également prévue pour le $g\text{-As}_2\text{S}_3$. Une représentation schématique de la structure cristalline As_2S_3 est présentée sur la figure III.23.

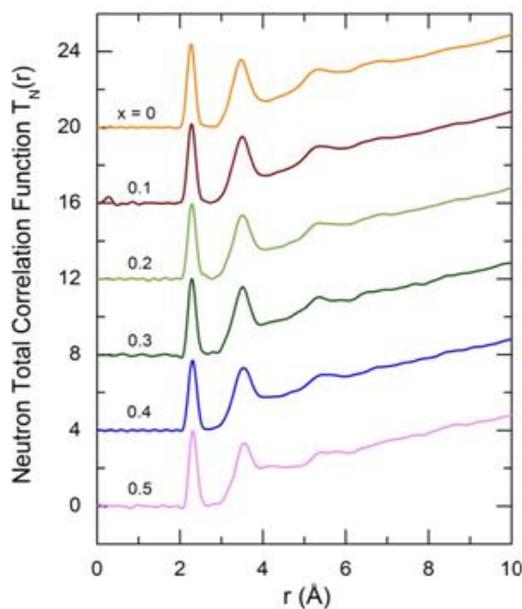


Figure III.21. Les fonctions de corrélation totale de type Faber-Ziman des verres binaires $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ ($0,0 \leq y \leq 0,5$) obtenus par la diffusion de neutrons

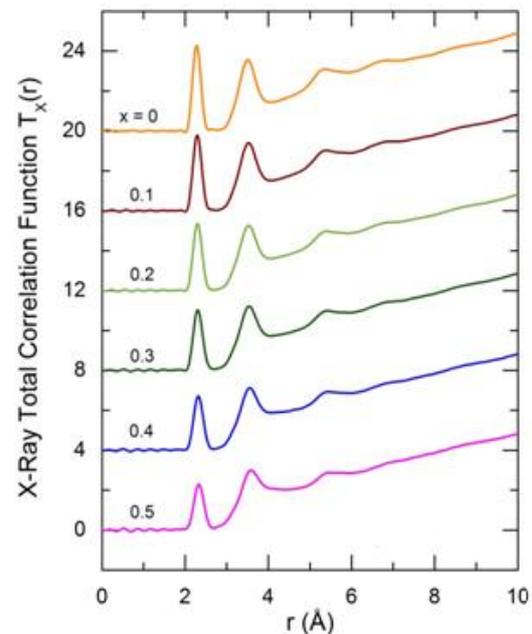


Figure III.22. Les fonctions de corrélation totale de type Faber-Ziman des verres binaires $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ ($0,0 \leq y \leq 0,5$) obtenus par la RX-HE

Les fonctions de corrélation totale du verre binaire subissent des changements systématiques avec l'augmentation de la teneur y , spécialement dans la gamme $2 \text{ \AA} \leq r \leq 5 \text{ \AA}$. Le premier pic à $2,27 \text{ \AA}$ diminue en taille et des élargissements distincts à hautes valeurs de (r) sont observés avec l'augmentation de y (Figure III.22). Cet élargissement est prévu puisque la distance Hg-S dans le cinabre trigonale α -HgS est $2,38 \text{ \AA}$ [52] et celui dans le métacinabre cubique β -HgS est $2,54 \text{ \AA}$ [53]. En revanche, en augmentant la teneur en HgS, un large domaine apparaît à $\approx 4 \text{ \AA}$, tandis que le domaine à $5,2 \text{ \AA}$ devient moins intense. Ce changement est aussi prévu puisque les corrélations du second voisin à $4 \text{ \AA} \leq r \leq 5 \text{ \AA}$ existent à la fois dans α - and β -HgS.

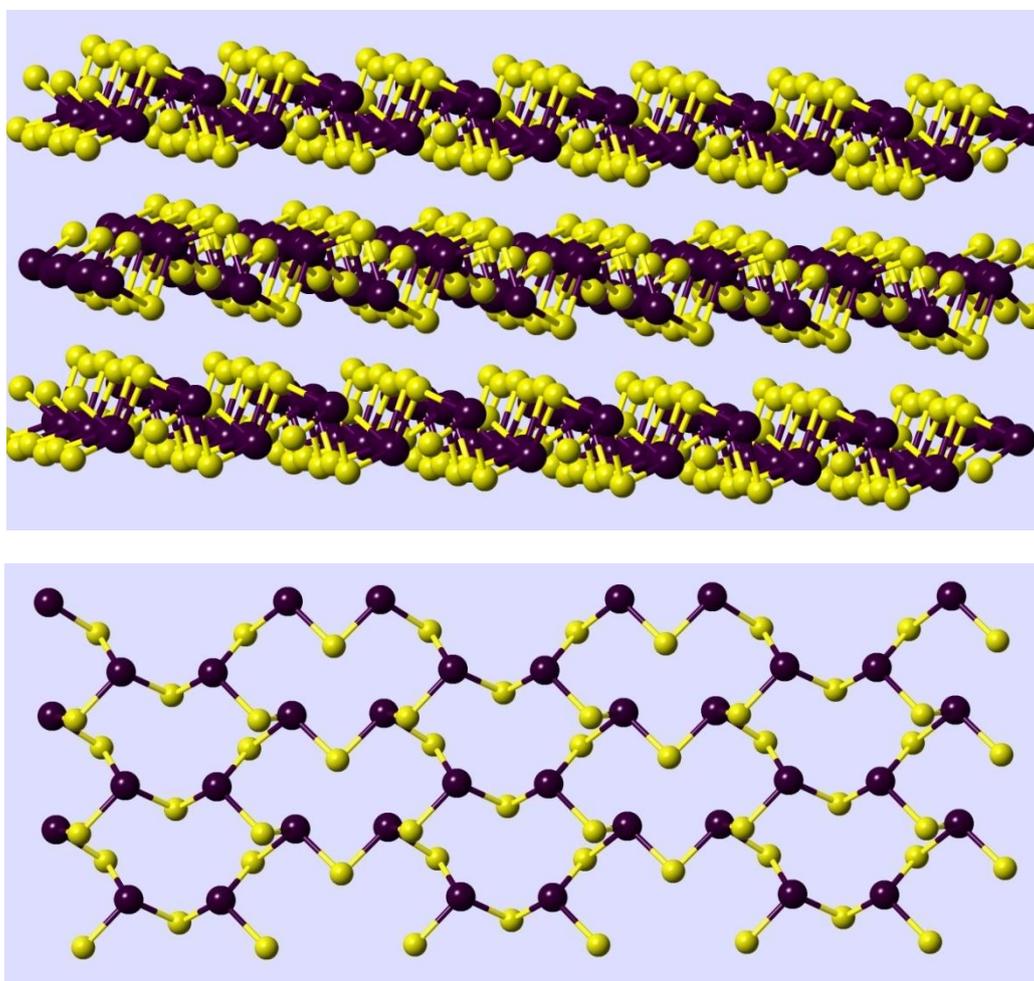


Figure III.23. La première image représente la structure couche de l'orpiment cristalline c -As₂S₃. La deuxième représente une seule couche dans c -As₂S₃ montrant des cycles à 12 membres constitués par six pyramides AsS_{3/2} (As₆S₆ cycles).

Dans un premier temps, un ajustement a été réalisé pour le premier pic à $r = 2,27 \text{ \AA}$ des fonctions de corrélation $T_N(r)$ et $T_X(r)$, à l'aide de deux fonctions de Gauss. Les spectres constatés montrent que le nombre de coordination $N_{\text{As-S}} \approx 3$ et que $N_{\text{Hg-S}} \geq 2$. L'augmentation de $N_{\text{Hg-S}}$ avec y suggère l'apparition des espèces de mercure quadruplement coordonné (Hg_{4F}-S) dans le réseau vitreux. Par conséquent, un ajustement à trois pics a été réalisé en utilisant les 3 corrélations suivantes : As-S, Hg_{2F}-S et Hg_{4F}-S. Il faut noter que la qualité de l'ajustement se détériore avec y (puisque $r(\text{Hg}_{4F}-\text{S}) > r(\text{Hg}_{2F}-\text{S})$; 2,54 Å vs. 2,38 Å dans les cristallines β-HgS et α-HgS, respectivement). Donc, l'ajustement à trois pics (Figure III.24 et III.25) est effectué avec la contrainte suivante sur les aires de pic Hg_{2F}-S et Hg_{4F}-S :

$$2 - A_{\text{Hg}}^{2F} \frac{r(\text{Hg}_{2F}-\text{S})}{w_{\text{Hg-S}}} = \frac{1}{2} A_{\text{Hg}}^{4F} \frac{r(\text{Hg}_{4F}-\text{S})}{w_{\text{Hg-S}}} \quad (\text{III. 11})$$

Où A_{Hg}^{2F} et A_{Hg}^{4F} sont des aires de pic correspondants au mercure doublement (2-fold) et quadruplement (4-fold) coordonné respectivement. $w_{\text{Hg-S}}$ est le facteur de pondération de HgS en neutron et en rayons X.

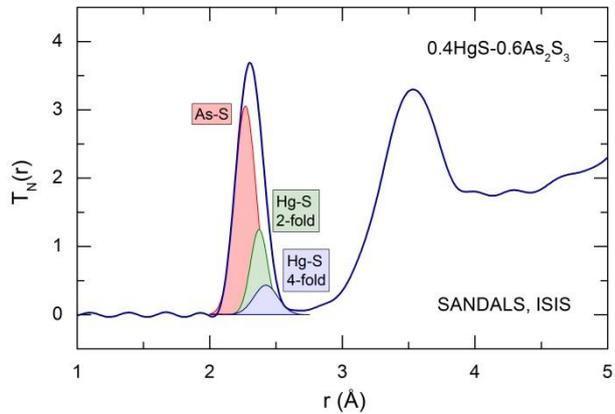


Figure III.24. Attribution des corrélations As-S et Hg-S dans les fonctions de corrélations totale obtenus par la diffusion de neutrons pour les verres $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ avec $y = 0,4$.

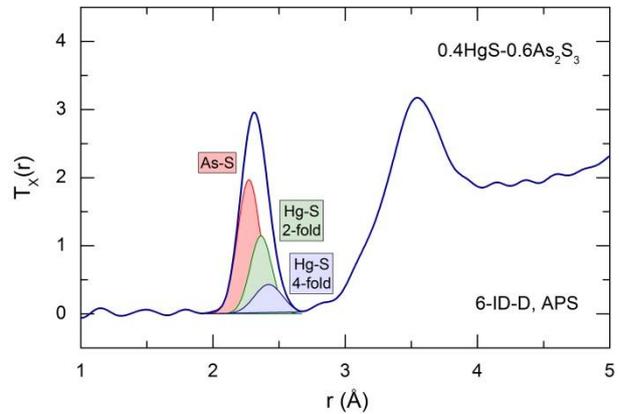


Figure III.25. Attribution des corrélations As-S et Hg-S dans les fonctions de corrélations totale obtenus par les DRX-HE pour les verres $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ avec $y = 0,4$.

Les nombres de coordination partiels obtenus $N_{\text{Hg-S}}^{2F}$ et $N_{\text{Hg-S}}^{4F}$ ont été utilisés pour calculer la fraction des espèces de mercure quadruplement coordonnés f_{Hg}^{4F} :

$$f_{\text{Hg}}^{4F} = \frac{N_{\text{Hg-S}}^{4F}}{4} = 1 - \frac{N_{\text{Hg-S}}^{2F}}{2} \quad (\text{III.12})$$

La fraction f_{Hg}^{4F} est négligeable à $x = 0,1$ (Figure III.26), mais augmente de façon monotone avec y et est égale à $f_{\text{Hg}}^{4F} \approx 0,3$ pour la composition équimolaire HgS/As₂S₃ ($y = 0,5$) (Figure III.19). La distance du plus proche voisin As-S reste invariable sur toute la gamme de composition du système binaire avec $r(\text{As} - \text{S}) \approx 2,27 \text{ \AA}$. Les deux distances de Hg-S diminuent avec l'augmentation de y : $2,36 \text{ \AA} \leq r(\text{Hg}_{2F} - \text{S}) \leq 2,38 \text{ \AA}$, et $2,42 \text{ \AA} \leq r(\text{Hg}_{4F} - \text{S}) \leq 2,49 \text{ \AA}$. En effet, la distance $r(\text{Hg}_{4F} - \text{S})$ semble être nettement plus courte que $r(\text{Hg}_{4F} - \text{S}) = 2,54 \text{ \AA}$ dans le métacinnabre cubique β -HgS [53]. Les résultats d'ajustement sont présentés dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Distances interatomiques r_{ij} et nombres des coordination N_{ij} des verres quasi-binaire $(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$, $0,0 \leq y \leq 0,5$.

Fraction d'HgS y	$r(\text{As-S})$ (\AA)	NAs-S	$r(\text{Hg}_{2F} - \text{S})$ (\AA)	$N_{\text{Hg-S}}^{2F}$	$r(\text{Hg}_{4F} - \text{S})$ (\AA)	$N_{\text{Hg-S}}^{4F}$
Diffraction de neutrons						
0.0	2,26(1)	2,92(10)	–	–	–	–
0.1	2,27(1)	2,99(10)	2,39(2)	2,02(10)	–	–
0.2	2,28(1)	2,97(10)	2,39(2)	1,90(10)	2,45(3)	0,23(10)
0.3	2,27(1)	2,99(10)	2,38(2)	1,79(10)	2,49(3)	0,44(10)
0.4	2,27(1)	3,01(10)	2,37(2)	1,61(10)	2,42(2)	0,80(10)
0.5*	2,27(1)	3,00(1)	2,36(2)	1,25(10)	2,41(2)	1,50(10)
Diffraction des rayons X haute énergie						
0.0	2,27(1)	2,91(10)	–	–	–	–
0.1	2,28(1)	3,02(10)	2,38(1)	2,03(10)	–	–
0.2	2,27(1)	2,99(10)	2,38(2)	1,90(10)	2,47(2)	0,22(10)
0.3	2,27(1)	3,00(10)	2,37(1)	1,65(10)	2,45(2)	0,73(10)
0.4	2,27(1)	3,00(10)	2,36(2)	1,69(10)	2,42(2)	0,63(10)
0.5	2,27(1)	2,97(10)	2,35(2)	1,59(10)	2,46(2)	0,80(10)

* L'échantillon partiellement cristallisé

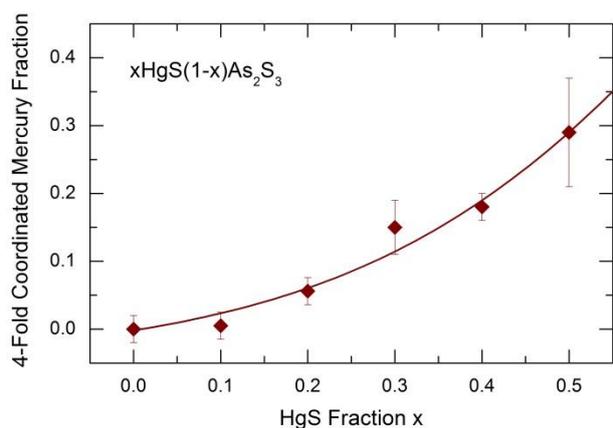


Figure III.26. La fraction $f_{\text{Hg}}^{4\text{F}}$ du mercure quadruplement coordonné pour les verres HgS-As₂S₃ tracée en fonction de la teneur d'HgS. Les points expérimentaux représentent les données moyennes pour les diffractions de neutrons et en rayons X haute énergie. L'échantillon à $y = 0,5$ est caractérisé par une différence n/X assez grande probablement en raison de la cristallisation partielle de l'échantillon de neutrons

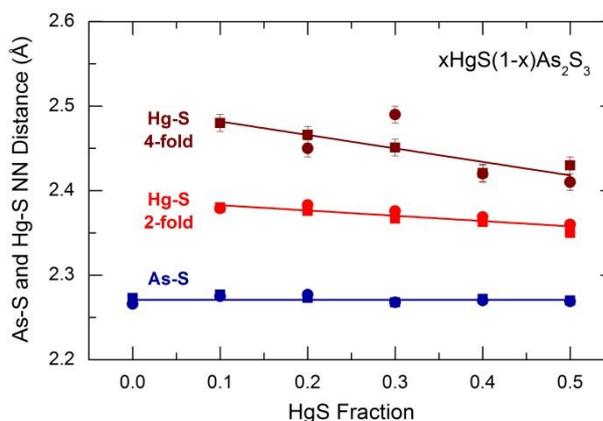


Figure III.27. La distance des proches voisins pour le As-S, Hg_{2F}-S et Hg_{4F}-S dans les verres du système quasi-binaire (HgS)_x(As₂S₃)_{1-y}, $0,0 \leq y \leq 0,5$.

❖ Le rôle structural du mercure dans les verres HgS-As₂S₃

Une analyse approfondie des pics de FSDP des deux facteurs de structures $S_N(Q)$ et $S_x(Q)$ révèle un changement non-monotone avec une concentration seuil $y_0 \approx 0,3$ (Fig. III.19 et III.20). Les deux domaines de composition (i) au-dessous de y_0 (pauvre en HgS) et (ii) au-dessus de y_0 (riches en HgS), trouvés en utilisant des études de diffraction, sont en cohérence avec les données des propriétés thermiques et de transport vue précédemment pour le système quasi-binaires vitreux (HgS)_y(As₂S₃)_{y-1}. Nous rappelons que les études de la DSC ont révélées l'absence des caractéristiques de cristallisation pour $y \leq 0,3$, tandis que les mesures électriques ont montrées des changements non-monotones des paramètres de conductivité avec un seuil de $y_0 \approx 0,3$. Il a été suggéré que la nature polymorphe diélectrique de HgS (α - et β -HgS) est responsable de la non monotonie de la conductivité.

En ce qui concerne les verres pauvres en HgS, nous pouvons supposer que les propriétés macroscopiques et la structure atomique sont totalement gouvernées par le sulfure de mercure Hg_{2F}-S doublement coordonné. L'apparition du deuxième pré-pic à $Q_{1B} \approx 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ semble être liée aux corrélations Hg-Hg dans des chaînes sous forme de zig-zag (HgS_{2/2})_m. La périodicité

spatiale liée au 2^{ème} pré-pic, c'est-à-dire une échelle de longueur caractéristique $L_{1B} = 2\pi/Q_{1B} \approx 3,7\text{\AA}$, est similaire à la distance Hg-Hg intra-chaine du second voisin dans α -HgS (3,75 Å) ; elle est nettement plus courte que les proches corrélations Hg-Hg inter-chaines (4,10-4,15 Å), ou les contacts entre le second voisin dans β -HgS (4,14 Å).

L'amplitude du deuxième pré-pic $A_{1B}(y)$ augmente de façon monotone avec y jusqu'à $y_0 \approx 0,3$. Cependant et comme discuté précédemment, le premier pré-pic est lié aux corrélations As-As dans l'ordre intermédiaire (IRO), c'est-à-dire à l'intérieur et entre les anneaux de type As_nS_n . La tendance de la composition du 1^{er} pré-pic montre que les chaînes hélicoïdales $(HgS_{2/2})_m$ ne modifient pas significativement la distribution des cycles au niveau de la taille et de la population. Une diminution presque linéaire de l'amplitude $A_{1A}(y)$ du 1^{er} pré-pic est tout simplement liée à une fraction d'As₂S₃ ($f_{As_2S_3}$) qui diminue avec l'augmentation de la teneur en sulfure de mercure; $A_{1A}(y)$ tend vers 0 quand $y \rightarrow 1$.

Pour les verres riches en HgS ($y \geq y_0$), les tendances discutées ci-dessus tendent à changer. Le premier pré-pic à $Q_{1A} \approx 1,23\text{\AA}^{-1}$ commence à disparaître rapidement quand $y \geq 0,3$ (Fig. III.17 et III.18), et $A_{1A}(y)$ devrait être zéro juste au-dessus de la limite de formation du verre. En parallèle, on observe une augmentation distincte de $Q_{1A}(y)$ impliquant un changement de la taille des anneaux As_nS_n vers des plus petits anneaux ; c'est-à-dire la fragmentation du réseau As-S. Ce processus semble existé partiellement dans les verres pauvres en mercure mais à un taux réduit. Le deuxième pré-pic à $Q_{1B} \approx 1,7\text{\AA}^{-1}$ cesse d'évoluer à $y \geq 0,3$, indiquant un rôle limitant des chaînes hélicoïdales $(HgS_{2/2})_m$ dans une nouvelle transformation du réseau. Ces changements semblent liés au dimorphisme du sulfure de mercure. L'hypothèse sous-jacente sur la structure propose une distribution aléatoire des tétraèdres HgS_{4/4} au dessous de x_0 quand $f_{Hg}^{4F} < 0,1$, et une formation de groupes tétraédriques HgS_{4/4} agglomérés lorsque $x > x_0$ ($f_{Hg}^{4F} > 0,1$).

Le dimorphisme du sulfure de mercure observé dans les verres, implique un rôle structural différent du mercure doublement coordonné (2-fold) et du mercure quadruplement coordonné (4-fold) dans le réseau vitreux. Selon notre opinion, le mercure doublement coordonné se comporte comme un formateur de réseau, par contre le mercure quadruplement coordonné joue un rôle de modificateur du réseau. En conséquence, la question de la raison de dimorphisme de sulfure de mercure dans les verres, se pose. En tenant compte que la stabilité thermique est différente entre α -HgS (stable au-dessous de 344 °C) et β -HgS (stable à haute

température), on suppose que dans le fondu à haute température, les espèces de mercure existent sous forme des unités tétraédriques HgS_{4/4} (aucune information structurale est disponible pour HgS à l'état liquide). Donc, lors de la trempe du fondu, les tétraèdres HgS_{4/4} se transforment entièrement ou partiellement en fragments de chaînes (HgS_{2/2})_m et le taux de transformation semble être dépendant de la relation stœchiométrique HgS/As₂S₃ = y/(1-y) qui augmente avec la diminution de y. Des études sur les liquides HgS-As₂S₃ sont nécessaires pour expliquer cette situation.

III.3.3.2 Le système quasi-binaire AgI-As₂S₃

❖ La Fonction de corrélation dans l'espace réciproque Q

Les facteurs de structure Faber-Ziman $S_N(Q)$ et $S_X(Q)$ obtenus pour les verres du système quasi-binaire (AgI)_x (As₂S₃)_{x-1} avec $0,0 \leq x \leq 0,2$ sont présentés sur les figures III.28 et III.29, respectivement. Les facteurs de structure sont assez similaires pour les deux techniques. Ils présentent des oscillations à Q élevé dont l'amplitude diminue légèrement avec une teneur croissante en AgI. Le FSDP est observé à $Q_1 \approx 1,24 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui est caractéristique d'un ordre intermédiaire dans les verres de chalcogénures et d'oxydes [62]. Le FSDP diminue en intensité en augmentant la teneur en AgI; ce qui est commun pour les verres de chalcogénures dopés en argent [60,66-68]. On peut noter aussi un élargissement du deuxième pic à $S_X(Q) \approx 2,5 \text{ \AA}^{-1}$ avec un épaulement distinct pour le verre à $x = 0,2$. Ces changements sont à peine visibles dans le facteur de structure par diffusion de neutrons, par contre ils sont plus visibles pour les $S_X(Q)$ à cause de la sensibilité élevée des rayons X aux éléments lourds ($z_{Ag} = 47$ et $z_I = 53$ comparés à $z_{As} = 33$ et $z_S = 16$).

Les FSDP isolés en utilisant une fonction Voigt sont présentés sur les figures III.30 et III.31. La position de FSDP correspondant à la longueur de corrélation $L_1 \approx 5 \text{ \AA}$ se déplace légèrement vers les faibles valeurs de Q lorsque x augmente; de $Q_1 = 1,239 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$ (pour l'As₂S₃ pur, résultats moyens DN/ DRX-HE) à $Q_1 = 1,232 \pm 0,005 \text{ \AA}^{-1}$ pour $x = 0,2$. La largeur à mi-hauteur est également en légère diminution (-6% pour le $x = 0,2$ verre). L'évolution la plus significative a été observée pour l'amplitude $A_1(x)$ du FSDP: -30 % à $x = 0,2$.

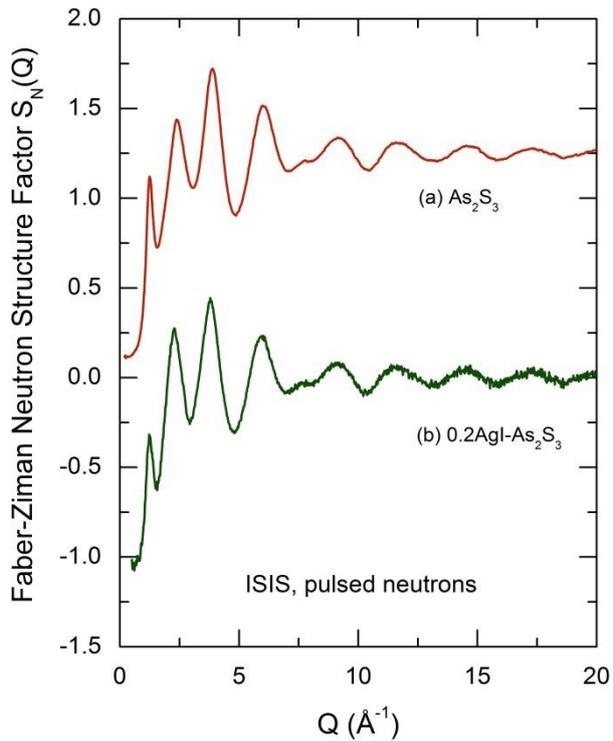


Figure III.28. Les facteurs de structures obtenus par la diffusion de neutrons pour les verres quasi-binaire (AgI)_x(As₂S₃)_{1-x} $x = 0,0$ et $0,2$.

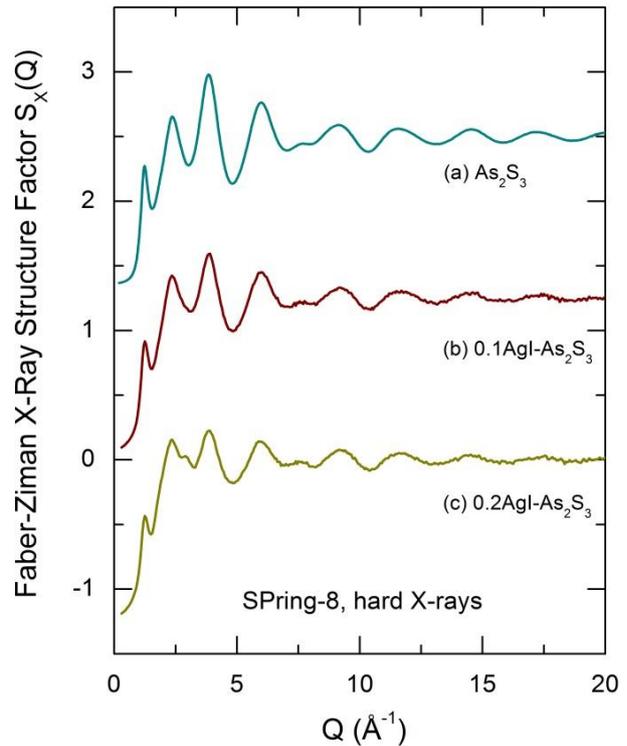


Figure III.29. Les facteurs de structures obtenus par les DRX-HE pour les verres quasi-binaire (AgI)_x(As₂S₃)_{1-x} $0,0 \leq x \leq 0,2$.

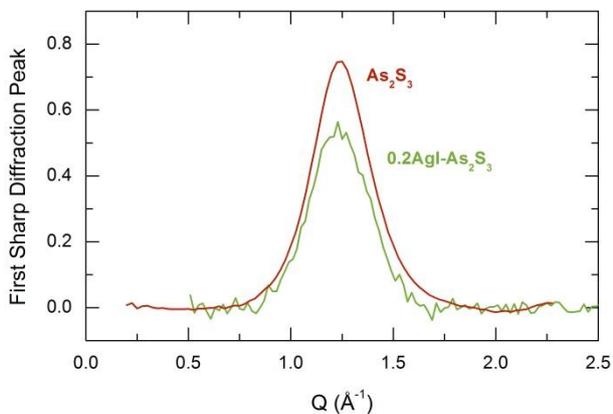
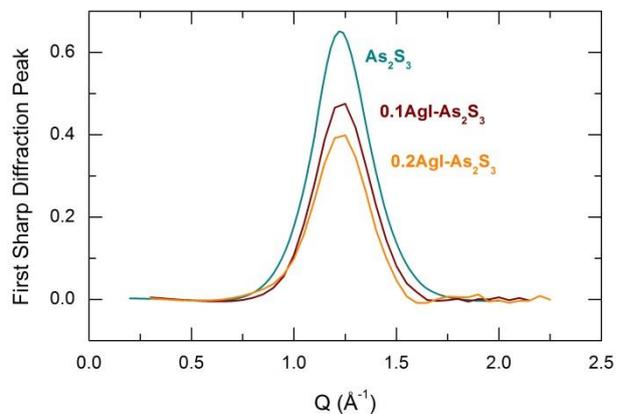


Figure III.30. Les FSDPs isolés obtenus par la technique de diffraction de neutrons pulsés pour les verres quasi-binaire (AgI)_x(As₂S₃)_{1-x} $0,0 \leq x \leq 0,2$.



Figures III.31. Les FSDPs isolés obtenus par la technique DRX-HE pour les verres quasi-binaire (AgI)_x(As₂S₃)_{1-x} $0,0 \leq x \leq 0,2$.

❖ Fonction de corrélation de l'espace réel r

Les fonctions de corrélation totales $T_N(r)$ et $T_X(r)$ des verres (AgI)_x(As₂S₃)_{1-x} avec $0,0 \leq x \leq 0,2$ sont montrés sur les figures III.32 et III.33. Elles présentent des changements

systématiques en augmentant la teneur en AgI surtout dans la gamme $2 \text{ \AA} \leq r \leq 6 \text{ \AA}$. Comme pour les verres HgS-As₂S₃, nous observons trois pics caractéristiques à $r_1 \approx 2,3 \text{ \AA}$, $r_2 \approx 3,5 \text{ \AA}$ and $r_3 \approx 5,2 \text{ \AA}$. Le premier pic $T(r)$ à $r_1 \approx 2,3 \text{ \AA}$ correspond à la distance As-S des plus proches voisins, et la coordination trigonal d'As avec les espèces de soufre doublement coordonné reste intacte avec $r(\text{As-S}) = 2,27 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (Tableau III.5). Le deuxième pic à $r_2 \approx 3,5 \text{ \AA}$ diminue en intensité lorsqu'on augmente x. Cela est lié aux corrélations des seconds voisins des intra-couches As-As, S-S, et As-S puis aux contacts plus courts des inter-couches, ainsi qu'aux corrélations Ag-Ag en deuxième voisin. Nous pouvons également observer l'élargissement et la diminution de la corrélation centre-centre de l'anneau As_nS_n à $r_3 \approx 5,2 \text{ \AA}$. Toutefois, la différence la plus marquée par rapport au verre hôte As₂S₃ est les corrélations supplémentaires entre 2,5 et 3,0 Å qui sont en nette augmentation avec la teneur en AgI. Cette région correspond aux corrélations de premiers voisin M-Y, où M = Ag et Y = I, S. Deux types de distances liées au Ag du proche voisin, Ag-S (2,45-2,55Å) et Ag-I (2,75-2,85Å), sont connus pour exister dans cette gamme de l'espace réel.

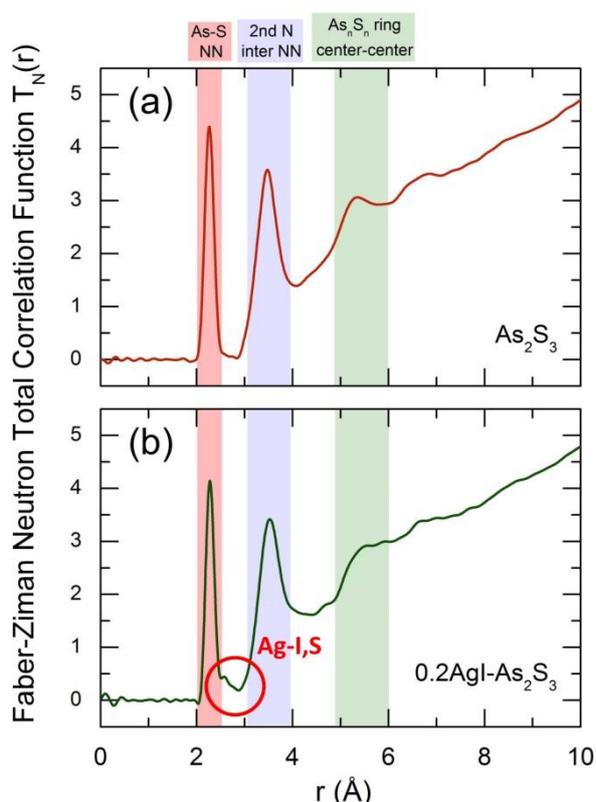


Figure III.32. Les fonctions de corrélations totale de type Faber-Ziman obtenus par la diffusion neutrons pour les verres quasi-binaires $(\text{AgI})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0,0 \leq x \leq 0,2$.

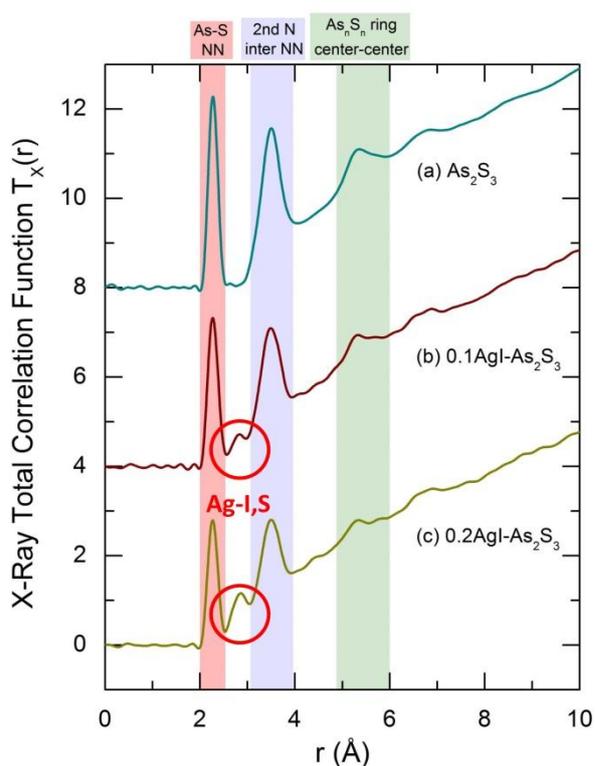


Figure III.33. Les fonctions de corrélations totale de type Faber-Ziman obtenus par DRX-HE pour les verres quasi-binaires $(\text{AgI})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0,0 \leq x \leq 0,2$.

L'utilisation de deux ensembles de données complémentaires semblent être avantageuses dans le cas actuel pour l'ajustement $T(r)$ des verres $(AgI)_x(As_2S_3)_{1-x}$. Cela se justifie par le fait que le facteur de pondération W_{ij} en neutron et rayon X est nettement différent pour ces verres. Dans le cas particulier des verres $AgI_{0,2}As_2S_{3(0,8)}$ (Fig. III.34), les sensibilités aux corrélations Ag-S des neutrons et rayons X semblent être similaire ($W_{Ag-S}^X/W_{Ag-S}^N = 1,31$), alors que les rayons X sont plus sensibles aux corrélations Ag-I ($W_{Ag-I}^X/W_{Ag-I}^N = 3,53$) et Ag-Ag ($W_{Ag-Ag}^X/W_{Ag-Ag}^N = 2,65$). Ainsi, les contacts d'Ag-I au proche voisin sont clairement visibles dans $T_X(r)$, alors que le pic Ag-S n'est pas masqué par le pic moins intense d'Ag-I dans $T_N(r)$. L'analyse combinée des deux ensembles de données permet de déterminer d'une manière fiable l'environnement mixte tétraédrique aux espèces d'Ag (table III.5) : deux sulfures proches voisins à $2,51 \pm 0,05$ Å et deux espèces d'iodes à $2,81 \pm 0,02$ Å. L'ajustement des multi-pics gaussiens de $T(r)$ permet d'identifier un quatrième pic à $\approx 3,2$ Å qui correspond aux corrélations Ag-Ag. Une corrélation similaire a été trouvée auparavant pour les verres de chalcogénures ou d'oxydes riches en Ag [60,68-72].

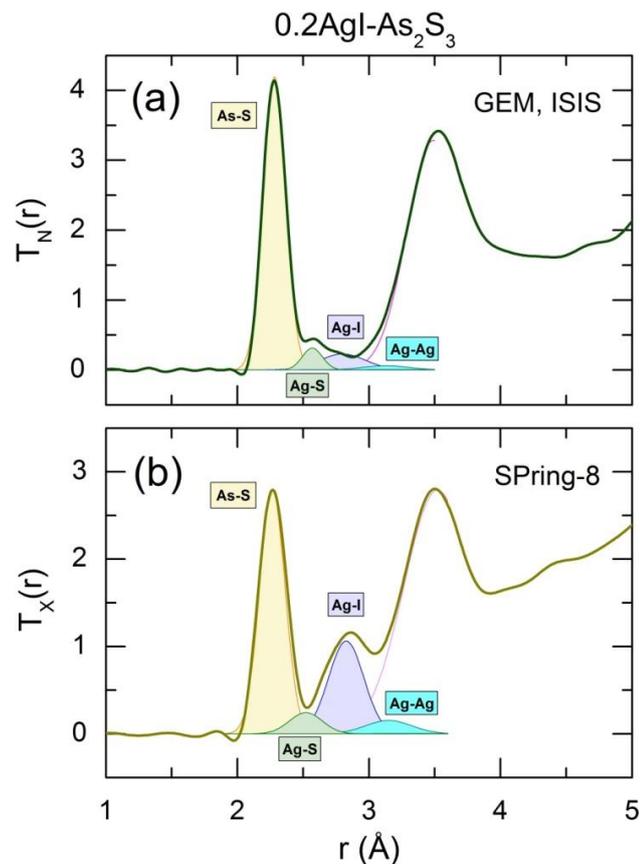


Figure III.34. L'attribution des corrélations dans les fonctions de corrélations totales obtenues par la diffusion de neutrons et DRX-HE pour les verres quasi-binaires $(AgI)_x(As_2S_3)_{1-x}$ avec $x = 0,2$.

Tableau III.5. Distances interatomiques r_{ij} et nombres des coordination N_{ij} des verres As₂S₃ et (AgI)_x(As₂S₃)_{1-x} avec $x = 0,1$ et $0,2$.

Fraction x d'AgI	r(As-S) (Å)	N _{As-S}	r(Ag-S) (Å)	N _{Ag-S}	r(Ag-I) (Å)	N _{Ag-I}
Diffraction de neutrons						
0,0	2,26(1)	2,92(10)	–	–	–	–
0,2	2,28(1)	2,97(10)	2,57(2)	1,99(10)	2,80(3)	1,96(10)
Diffraction de X-HE						
0,0	2,27(1)	2,91(10)	–	–	–	–
0,1	2,27(1)	2,99(10)	2,50(3)	1,96(10)	2,80(2)	2,03(10)
0,2	2,27(1)	2,92(10)	2,46(3)	1,97(10)	2,82(2)	1,99(10)

❖ **Connectivité du tétraèdre mixte d'AgI₂S₂**

Les résultats ci-dessus confirment l'environnement tétraédrique mixte soufre/iode des espèces d'Ag dans les verres AgI-As₂S₃. Cependant, la question de la connectivité des tétraèdres d'AgI₂S₂ reste posée. Les paramètres structuraux clé qui permettent l'identification de la connectivité liée aux espèces Ag dans le sous-réseau AgI₂S₂ sont (i) la distance Ag-Ag et (ii) le nombre de coordination Ag-Ag. Les références existantes dans les cristaux et dans les matrices polymères coordonnées au MY où M = Cu, Ag; Y = Cl, Br, proposent trois scénarios possibles :

- ❖ des dimères isolés ES-AgI_{2/2}S_{2/2} reliés par arêtes (ES = edge-sharing),
- ❖ des chaînes tétraédriques formées par les unités CS-AgI_{2/2}S_{2/2} reliés par sommet (CS = corner-sharing), et/ou
- ❖ des chaînes tétraédriques formées par les unités ES-AgI_{2/2}S_{2/2} reliés par les arêtes.

Les dimères isolés ES-AgI_{2/2}S_{2/2} sont caractérisés par $3,10 \text{ \AA} \leq r(\text{Ag-Ag}) \leq 3,25 \text{ \AA}$ et $N_{\text{Ag-Ag}} = 1$. Par contre, les chaînes tétraédriques CS-AgI_{2/2}S_{2/2} donnent $4,5 \text{ \AA} \leq r(\text{Ag-Ag}) \leq 5,0 \text{ \AA}$ et $N_{\text{Ag-Ag}} \geq 2$. Le nombre de coordination intra-chaîne Ag-Ag doit être égal à 2, toutefois, sur la gamme $r(\text{Ag-Ag})$ ci-dessus, les corrélations Ag-Ag inter-chaîne devraient également être présentes, comme l'on observe pour les polymères coordonnées au AgI. Finalement, les

chaines ES-AgI_{2/2}S_{2/2} ont une distance de $3,0 \text{ \AA} \leq r(\text{Ag-Ag}) \leq 3,1$ et une coordinance $N_{\text{Ag-Ag}} = 2$.

Comme il a été montré précédemment, un ajustement direct $T(r)$ montre une caractéristique structurale à $\approx 3,2 \text{ \AA}$ attribuée aux corrélations des seconds voisins Ag-Ag. D'ailleurs, l'amplitude exacte de ce pic peut difficilement être estimée directement, parce que les corrélations Ag-Ag sont assez petites et interfèrent avec les corrélations intenses du second voisin et avec les corrélations courtes des inter-couches. D'autres détails structuraux auront besoin d'un fractionnement de $T(r)$ en deux fonctions de différence: (1) la partie liée à As₂S₃, $\Delta_{\text{As}_2\text{S}_3}T(r)$, et (2) le complément lié à AgI ; $\Delta_{\text{AgI}}T(r)$ [73]. La fonction de différence $\Delta_{\text{As}_2\text{S}_3}T(r)$ est tout simplement une mise à l'échelle de $T(r)$ pour la matrice vitreuse g-As₂S₃. La fonction de corrélation totale différentielle $\Delta_{\text{AgI}}T(r)$ est obtenue en soustrayant le terme $\Delta_{\text{As}_2\text{S}_3}T(r)$ ou le terme d'un membre inférieure de la famille ($x = 0,1$) à la fonction de corrélation totale $T(r)$ de l'échantillon concerné, $(\text{AgI})_{0,2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,8}$. Une fonction $\Delta T_{x(r)}$ typique pour le verre $x = 0,2$ est présentée sur la figure III.34. Les résultats obtenus pour les deux différentes soustractions sont raisonnables. Les fonctions $\Delta T_{x(r)}$ pour les deux composés AgI et As₂S₃ semblent être pareilles, mais bruyantes. La région problématique est liée aux corrélations Ag-S à $2,5 \text{ \AA}$. Leur faible amplitude et les changements dans la forme du pic ont conduit à des oscillations positives et négatives qui gênent les analyses des données. Les caractéristiques des corrélations d'Ag-I et des corrélations à (r) plus élevé ne sont pas dégradés par la soustraction.

Les résultats des ajustements sont présentés sur la figure III.36. Le résultat important est obtenu pour les corrélations du second voisin Ag-Ag. Leur distance $r(\text{Ag-Ag}) = 3,22 \pm 0,03 \text{ \AA}$ et leur nombre de coordination $N_{\text{Ag-Ag}} = 0,9 \pm 0,2$ sont cohérents aux paramètres structuraux attendus pour les dimères ES-AgI_{2/2}S_{2/2}. Ces dimères liés par arêtes semblent être distribués de façon aléatoire dans le réseau vitreux. Cette conclusion est cohérente en tenant compte la concentration assez faible d'Ag (4,55 at.%) dans le verre lorsque $x = 0,2$. Il est difficile d'imaginer l'existence des longues chaines tétraédriques $(\text{AgI}_{2/2}\text{S}_{2/2})_n$ dans ces verres dilués en Ag. En outre, la conductivité des verres AgI-As₂S₃ est assez faible et appartient au domaine de percolation critique. Le mécanisme de transport d'ions et les données expérimentales rapportées en utilisant les techniques de la diffraction et de la diffusion aux petits angles aussi bien que les expériences de diffusion de traceur, suggèrent une distribution

aléatoire de cations mobiles dans la région de cette composition, montrant une cohérence avec les paramètres structuraux déduites.

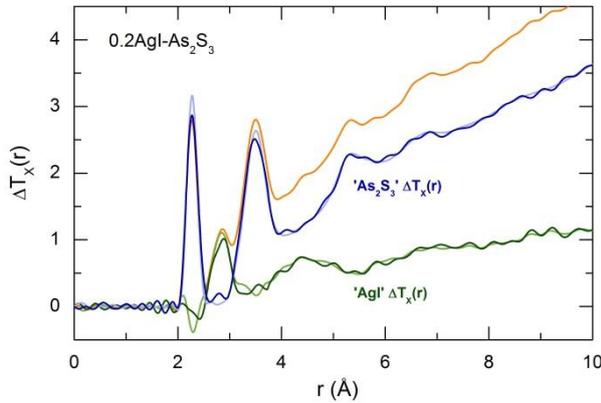


Figure III.35. Différences des fonctions en rayon X de corrélations totales $\Delta T_x(r)$ pour les verres $x = 0.2$ obtenus soit par la soustraction de l'échelle $g\text{-As}_2\text{S}_3$ (le vert claire pour AgI et le bleu claire pour As_2S_3 ou par la soustraction de l'échelle des verres $x = 0,1$ (le vert foncé pour AgI et le Bleu foncé pour As_2S_3). Fonctions de différences sont normalisées pour la composition $x = 0,2$.

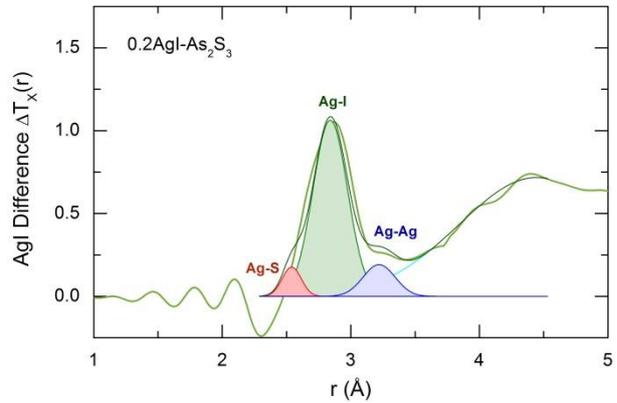


Figure III.36. Différences des fonctions AgI de corrélations $\Delta T_x(r)$ pour les verres $x = 0,2$ obtenus en utilisant la moyenne de deux différentes fonctions calculées, en utilisant la soustraction des verres soit $g\text{-As}_2\text{S}_3$ ou $x = 0,1$. L'ajustement des corrélations Ag-S n'est pas fiable. Pourtant, les paramètres structuraux des contacts Ag-I et Ag-Ag semblent être corrects.

III.3.3.3 Le système ternaire AgI-HgS-As₂S₃

Les études de diffraction des rayons X haute énergie ont été effectuées sur deux séries dans les verres pseudo-ternaires AgI-HgS-As₂S₃: (i) la série A $(\text{AgI})_x(\text{HgS})_{0,5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5-x/2}$, et (ii) la série B $(\text{AgI})_{0,3}(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,7-y}$.

❖ série A $(\text{AgI})_x(\text{HgS})_{0,5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5-x/2}$

Les facteurs de structure de type Faber-Ziman obtenus par DRX-HE des verres dans le système pseudo-ternaire $(\text{AgI})_x(\text{HgS})_{0,5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5-x/2}$, $0,0 \leq x \leq 0,6$ sont présentés sur la (Figure III.37). On observe facilement trois changements systématiques avec l'augmentation de la teneur en iodure d'argent (x). Premièrement, les oscillations aux valeurs moyennes et élevées de Q se déplacent vers des valeurs de Q inférieures, indiquant ainsi une augmentation des distances interatomiques moyennes. Ensuite, les amplitudes des pics à $\approx 3,7$ et $5,9 \text{ \AA}^{-1}$ augmentent systématiquement, tandis que celles des pics à $\approx 3,0$ et $4,8 \text{ \AA}^{-1}$ typiquement décroissent de façon monotone. Finalement, les premier et deuxième pré-pics du FSDP à $Q_{1A} \approx 1,35 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q_{1B} \approx 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à la matrice vitreuse HgS-As₂S₃ équimolaire ($x = 0$) disparaissent presque complètement avec l'augmentation d'AgI.

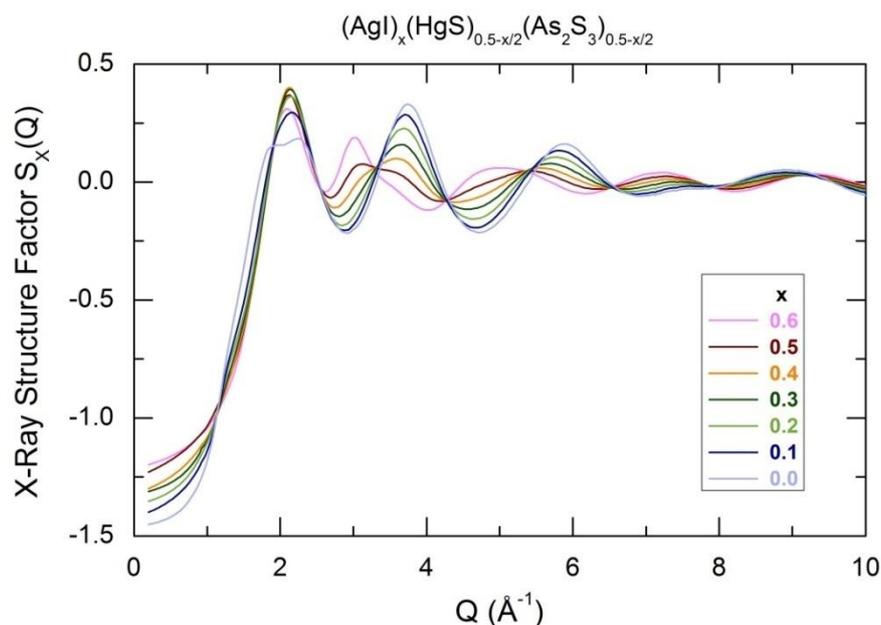


Figure III.37. Les facteurs de structures de type Faber-Ziman obtenus par les DRX-HE pour les verres pseudo-ternaires $(AgI)_x(HgS)_{0.5-x/2}(As_2S_3)_{0.5-x/2}$, $0,0 \leq x \leq 0,6$.

Les fonctions de corrélation totales $T_X(r)$ obtenues par diffraction de rayon X présentent également des évolutions caractéristiques et systématiques en fonction de la composition des verres (Figure III.38). Avec l'augmentation de la teneur en AgI, on observe que le premier pic large non résolu à 2,3 Å diminue en amplitude, et se décale vers des distances interatomiques plus élevées avec un élargissement asymétrique simultané vers les valeurs élevées de r . Ensuite, une nouvelle caractéristique structurale apparaît à $\approx 2,82$ Å et augmente de façon monotone avec l'augmentation de x . Les corrélations des seconds voisins à $\approx 3,6$ Å diminuent également, montrant un élargissement aux hautes valeurs de r et enfin une large caractéristique supplémentaire à $\approx 4,3$ Å est développée, clairement visible pour les verres riches en AgI ($x = 0,6$).

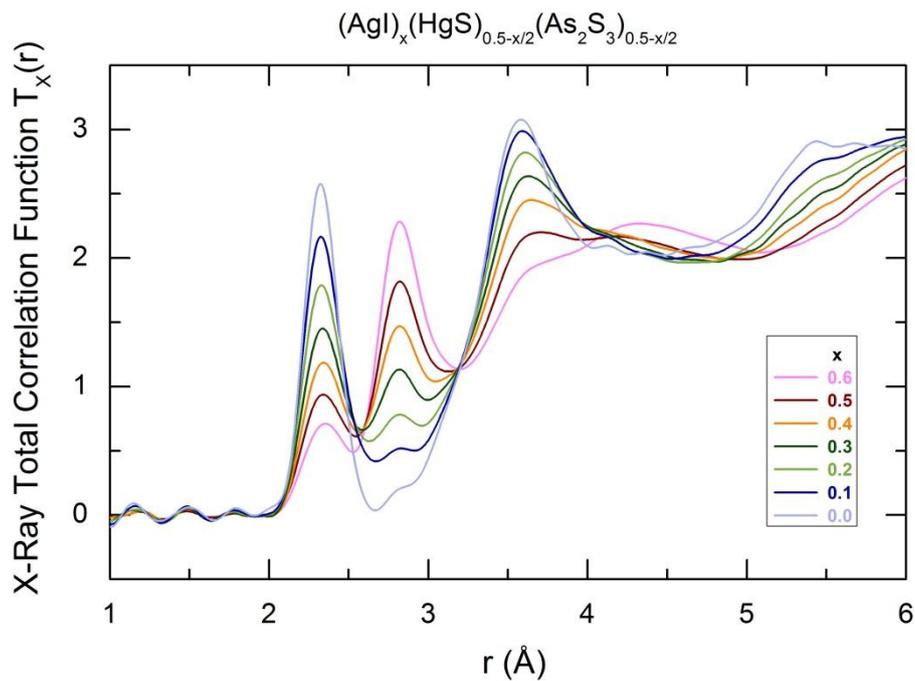


Figure III.38. Les fonctions de corrélation totale de type Faber-Ziman obtenues par les DRX-HE pour les verres pseudo-ternaires $(AgI)_x(HgS)_{0.5-x/2}(As_2S_3)_{0.5-x/2}$, $0,0 \leq x \leq 0,6$.

Malgré la complexité apparente des corrélations du second voisin pour les verres pseudo-ternaires à 5 composés, la connaissance structurale des systèmes parents quasi-binaires permet de réaliser leur analyse structurale. Premièrement, les données issues des spectres Raman pour les verres du système pseudo-ternaire AgI-HgS-As₂S₃, ainsi que les études de diffraction des systèmes vitreux quasi-binaires AgI-As₂S₃ et HgS-As₂S₃ proposent que la coordination arsenic trigonale reste intacte sur tout le domaine de formation de verre. De plus, les corrélations du plus proche voisin Hg-S apparaît à environ $\approx 2,38$ Å et le nombre de coordination d'Hg-S est doit être $N_{Hg-S} \geq 2$.

Ensuite, les espèces d'Ag forment l'AgI₄ pur ou des tétraèdres AgI_nS_{4-n} mixtes qui sont caractérisés par les distances Ag-I et Ag-S égales à $r(Ag-I) \approx 2,8$ Å et $r(Ag-S) \approx 2,5$ Å. En prenant en compte cette hypothèse structurale comme une base d'ajustement de $T_x(r)$, nous avons obtenu des résultats d'ajustement cohérents, caractérisés par une excellente qualité de l'ajustement des paramètres (Figure III.39).

Sur la gamme de composition $0,1 \leq x \leq 0,5$, l'ordre à courte distance (Short-Range Order, SRO) des verres $(AgI)_x(HgS)_{0.5-x/2}(As_2S_3)_{0.5-x/2}$ est formé par des pyramides trigonales d'AsS_{3/2}, des chaînes (HgS_{2/2})_n, et des tétraèdres AgI_{2/2}S_{2/2} et HgS_{4/4} (Tableau III.6). L'ajustement direct des verres quasi-ternaires ne permet pas de faire la distinction entre le

mercure doublement (2-fold) et quadruplement (4-fold) coordonnés. Au lieu de ça, une caractéristique structurale moyenne est obtenue, dont la surface du pic reflète la fraction de mercure quadruplement coordonné $f_{\text{Hg}}^{4\text{F}}$, si $N_{\text{Hg-S}} > 2$. Nous avons rapporté précédemment dans le système quasi-binaire (HgS)_y(As₂S₃)_{1-y} l'augmentation de $f_{\text{Hg}}^{4\text{F}}$ avec y ($f_{\text{Hg}}^{4\text{F}} \approx 0.3$ pour la composition équimolaire HgS/As₂S₃ avec ($y = 0,5$) et suggéré la formation des groupes d'agrégats de tétraèdres HgS_{4/4} pour les verres riches en HgS à $y > 0,3$ ($f_{\text{Hg}}^{4\text{F}} > 0,1$).

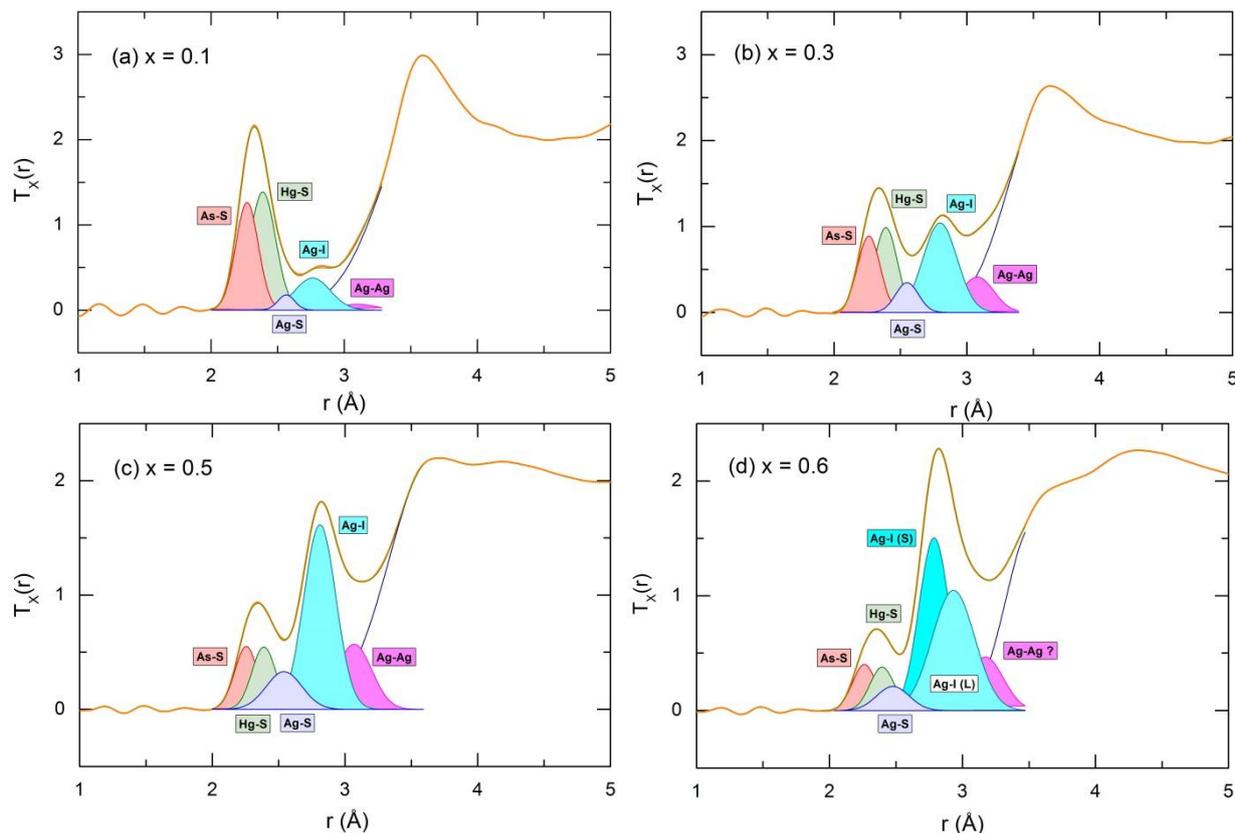


Figure III.39. Attribution des corrélations issues des expériences de DRX-HE pour les verres pseudo-ternaires (AgI)_x(HgS)_{0.5-x/2}(As₂S₃)_{0.5-x/2} avec (a) $x=0,1$, (b) $x=0,3$, (c) $x=0,5$, et (d) $x=0,6$.

Tableau III.6. Distances interatomiques r_{ij} et nombres de coordination N_{ij} pour les verres de la série A (AgI)_x(HgS)_{0.5-x/2}(As₂S₃)_{0.5-x/2} glasses, $0,0 \leq x \leq 0,6$.

AgI Fraction	$r(\text{As-S})$ (Å)	$N_{\text{As-S}}$	$r(\text{Hg-S})^*$ (Å)	$N_{\text{Hg-S}}^*$	$r(\text{Ag-S})$ (Å)	$N_{\text{Ag-S}}$	$r(\text{Ag-I})$ (Å)	$N_{\text{Ag-I}}$
0.1	2,27(1)	2,99(10)	2,39(2)	2,53(10)	2,56(2)	2,03(20)	2,76(1)	1,97(10)
0.2	2,26(1)	2,96(10)	2,39(2)	2,49(10)	2,55(2)	2,01(20)	2,79(1)	1,99(10)
0.3	2,26(1)	2,98(10)	2,39(2)	2,31(10)	2,55(2)	1,99(20)	2,80(1)	1,98(10)

0.4	2,26(1)	2,95(10)	2,39(2)	2,19(10)	2,54(2)	1,99(15)	2,81(1)	1,97(10)
0.5	2,26(1)	2,96(10)	2,39(2)	2,05(10)	2,54(2)	2,01(15)	2,81(1)	1,99(10)
0.6	2,26(1)	2,93(10)	2,40(2)	1,95(10)	2,48(2)	0,99(20)	2,79(1)	1,51(10)
							2,93(2)**	1,57(15)**

* Les données moyennes pour le mercure doublement et quadruplement coordonnés

** des distances Ag-I plus longs

D'autre part, une différence est observée pour le verre $x = 0,6$; c'est-à-dire la limite du domaine vitreux. Dans ce verre riche en AgI, le modèle tétraédrique mixte d'AgI_{2/2}S_{2/2} est inadapté. En effet, si on suppose un nombre de coordination partielle $N_{Ag-S} > 1$, l'ajustement ne produit pas le résultat satisfaisant. D'autre part, la valeur maximale de nombre de coordination partielle d'AgI semble être $N_{Ag-I} \approx 3$. De plus la littérature sur AgI indique une coordination tétraédrique de l'argent. Les restrictions ci-dessus suggèrent la présence d'unités tétraédriques mixtes d'AgI_{3/3}S_{1/2}, dont la formation a déjà été rapportée pour des polymères de coordination MY riche en cation d¹⁰ d'halogénures CuY/AgY [74-75]. En outre, deux distances Ag-I légèrement différentes (2,79 Å et 2,93 Å) ont été trouvées, ce qui est typique pour les composés riches en MY. Leurs numéros de coordination partielle sont très semblables, $N_{Ag-I}^{short} \approx N_{Ag-I}^{long} \approx 1,5$. Le verre avec $x = 0,6$ semble avoir des phases séparées, comme l'attestent les deux valeurs de T_g ont été trouvées pour cette composition. Contrairement aux verres de faible teneur en AgI ($x \leq 0,5$), les traces de DSC présentent des pics de cristallisation exothermique, absents pour $x \leq 0,5$. Après l'identification de l'ordre à courte distance (Short-Range Order, SRO), la prochaine question concerne la connectivité des unités liés au AgI.

Dans le système quasi-binaire (AgI)_x(As₂S₃)_{1-x} ($x \leq 0,2$), les tétraèdres mixtes AgI_{2/2}S_{2/2} forment des dimères reliés par leurs arêtes (ES- AgI_{2/2}S_{2/2}) répartis plus ou moins aléatoirement dans le réseau de verre.

Pour les verres pseudo-ternaires (AgI)_x(HgS)_{0,5-x/2}(As₂S₃)_{0,5-x/2} avec $x \leq 0,2$ (pauvre en AgI), nous ne pouvons pas identifier clairement la connectivité des unités AgI_{2/2}S_{2/2}, puisque l'amplitude de la corrélation Ag-Ag à 3,1-3,2 Å, un paramètre clé pour la connectivité liée à AgI, est fortement affectée par les corrélations du second voisin liée au Hg. Les ajustements avec $N_{Ag-Ag} = 1$ (les dimères d'Ag₂I₂S_{4/2}) et $N_{Ag-Ag} = 2$ (chaines reliée à AgI_{2/2}S_{2/2}) sont

statistiquement identiques. Des résultats avec une incertitude similaire ont été également obtenus pour les fonctions de corrélations différentielles $\Delta T_X(r)$ ce qui contraste avec les résultats du verre du quasi-binaire AgI-As₂S₃ (Figure III.40). D'autres mesures de diffusion de neutrons sont nécessaires pour résoudre cette situation. En effet, la sensibilité différente de diffusion de neutrons et de la diffraction de rayon X haute énergie donnent la possibilité de soustraire sélectivement les différentes corrélations de second voisin et dévoilent les corrélations cachées d'Ag-Ag.

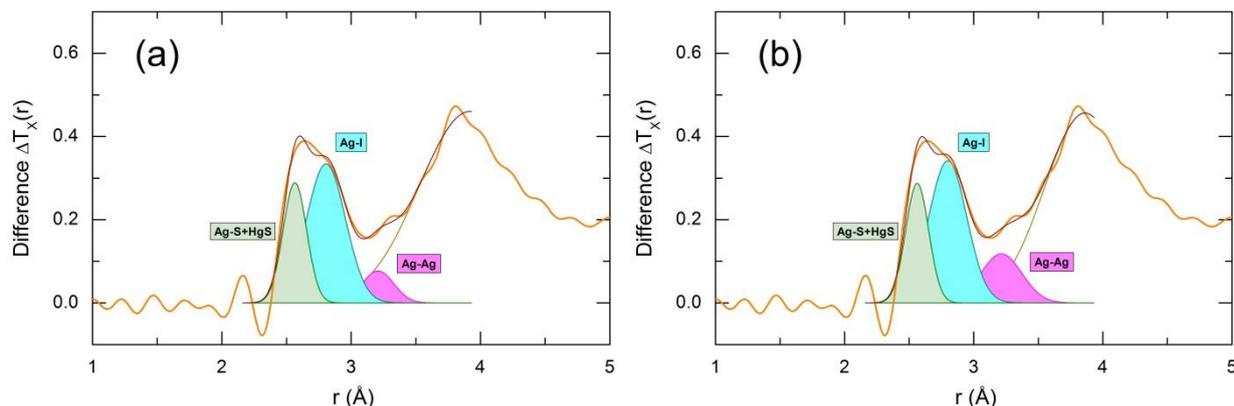


Figure III.40. L'ajustement des différentes fonctions totale de corrélation $\Delta T_X(r)$ pour le verre pseudo-ternaire pauvre en AgI ($x = 0,1$) imposant des contraintes sur le nombre de coordination Ag-Ag (a) $N_{Ag-Ag} = 1$, (b) $N_{Ag-Ag} = 2$. La qualité des paramètres d'ajustement ne sont pas statistiquement différente dans les deux cas.

Cependant, les verres ternaires riches en AgI ($x \geq 0.3$) sont mieux ajustés avec $N_{Ag-Ag} = 2$ que avec $N_{Ag-Ag} = 1$. Autrement dit, les tétraèdres mixtes d'AgI_{2/2}S_{2/2} précédemment isolés forment des chaînes connectées AgI_{2/2}S_{2/2} pour des valeurs de $x > 0,2$. Les mesures de la conductivité électrique des systèmes vitreux quasi-binaires et ternaires aussi bien que les régimes de transport confirment notre conclusion. En effet, les verres pauvres en AgI ($x \leq 0,2$) dans les deux systèmes appartiennent au domaine de percolation critique. Du point de vue structural, le régime de percolation critique est caractérisé par une distribution aléatoire du cation mobile, et les données de diffraction pour les verres AgI-As₂S₃ (dimères isolées ES-Ag₂I₂S_{4/2}) sont compatibles avec les propriétés de transport ioniques. Pour les verres avec une valeur de x plus élevée ($x > 0,2$), la dépendance de la conductivité ionique avec la composition suivant la loi, $\sigma_i(x) \propto x^{t(T)}$, change vers une loi exponentielle, $\sigma_i(x) \propto \exp(x)$, et un régime contrôlé par modificateur. Ce régime est caractérisé par une distribution non aléatoire du cation mobile. Les chaînes reliées AgI_{2/2}S_{2/2}, formant des chemins préférentiels de conduction, semblent être une explication structurale claire de ce régime de transport.

❖ **série B (AgI)_{0,3}(HgS)_y(As₂S₃)_{0,7-y}.**

Les facteurs de structure de type Faber-Ziman obtenus par DRX-HE dans la série B (AgI)_{0,3}(HgS)_y(As₂S₃)_{0,7-y}, 0,05 ≤ y ≤ 0,5 sont présentés sur la figure III.41. Les facteurs de structures S_x(Q) présentent plusieurs tendances caractéristiques de la composition comme dans le cas des verres de la série A. Avec l'augmentation de la teneur (y) en HgS, on distingue (i) un décalage systématique des oscillations de S_x(Q) vers des valeurs de Q plus bas, puis (ii) une augmentation monotone de l'amplitude des pics à ≈ 2,2 Å⁻¹ et ≈ 3,6 Å⁻¹ ainsi, à une diminution progressive jusqu'à la disparition du pic à ≈ 3,0 Å⁻¹, ensuite (iii) une disparition complète de FSDP à Q_{1A} = 1,22-1,25 Å⁻¹. En d'autre terme, les verres de la série B montrent une profonde transformation structurale avec l'augmentation de la concentration en HgS de 5 à 50 mol.%. Cette transformation est également bien visible sur les fonctions de corrélations totales T_x(r) après le calcul des transformées de Fourier (Figure III.42).

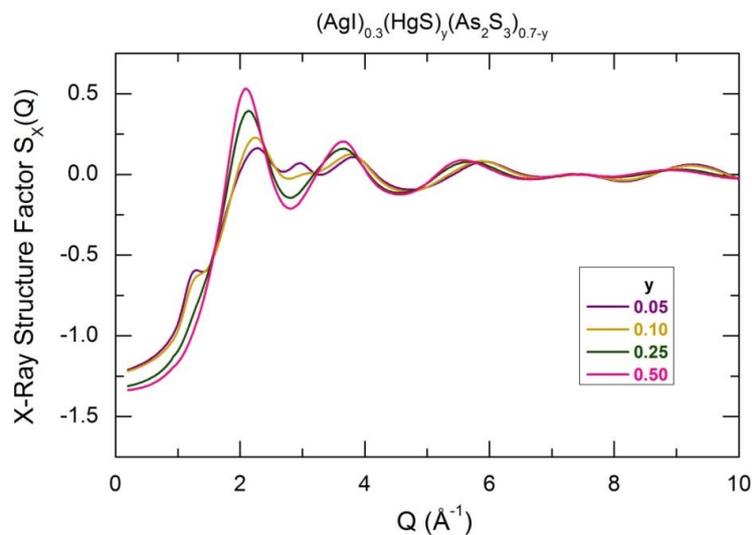


Figure III.41. Les facteurs de structures de type Faber-Ziman obtenus par les DRX-HE pour les verres pseudo-ternaires (AgI)_{0,3}(HgS)_y(As₂S₃)_{0,7-y}, 0,05 ≤ y ≤ 0,5.

❖ **Les fonctions de l'espace réel dans la série B**

La figure III.42 montre que le premier pic à 2,27 Å (essentiellement le premier voisin d'As-S pour le verre y = 0,05) diminue en intensité avec l'augmentation de y et s'élargit d'une manière asymétrique vers les valeurs les plus élevées de r. Ceci est essentiellement dû à l'augmentation des corrélations du premier voisin d'Hg-S à r ≥ 2,38 Å. L'augmentation observée des distances moyennes interatomiques est cohérente avec le décalage des oscillations S_x(Q) vers les valeurs de Q les plus basses. De plus, le deuxième pic à ≈ 2,8 Å qui

est lié aux voisins d'Ag-I les plus proches, diminue également en intensité. Puisque la concentration d'AgI reste constante (30 mol. %), et les fractions atomiques d'Ag et I augmentent légèrement avec y , l'amplitude apparente de pic à 2,8 Å dans le formalisme de Faber-Ziman diminue à cause de l'augmentation des partielles liées au Hg avec des pondérations (z_i) plus élevées ($Z_{\text{Hg}} = 80$ vs. $Z_{\text{Ag}} = 47$ and $Z_{\text{I}} = 53$). Le pic du second voisin à ≈ 3.5 Å est élargi de manière asymétrique vers r plus élevé, ainsi qu'à 3,7 Å, et diminue son amplitude. Ces changements sont reliés aux corrélations du second voisin dans les unités contenant Hg, également étaient discutés pour les systèmes binaires HgS-As₂S₃. Finalement, les faibles corrélations centre-centre de l'anneau As_{*n*}S_{*n*} à $\approx 5,2$ Å disparaissent complètement avec l'augmentation de y , indiquant que la structure caractéristique de réseau intermédiaire pour le verre As₂S₃ n'existe plus, ce qui est compatible avec les petites concentrations d'As₂S₃ (20 mol.% pour le verre $y = 0,5$).

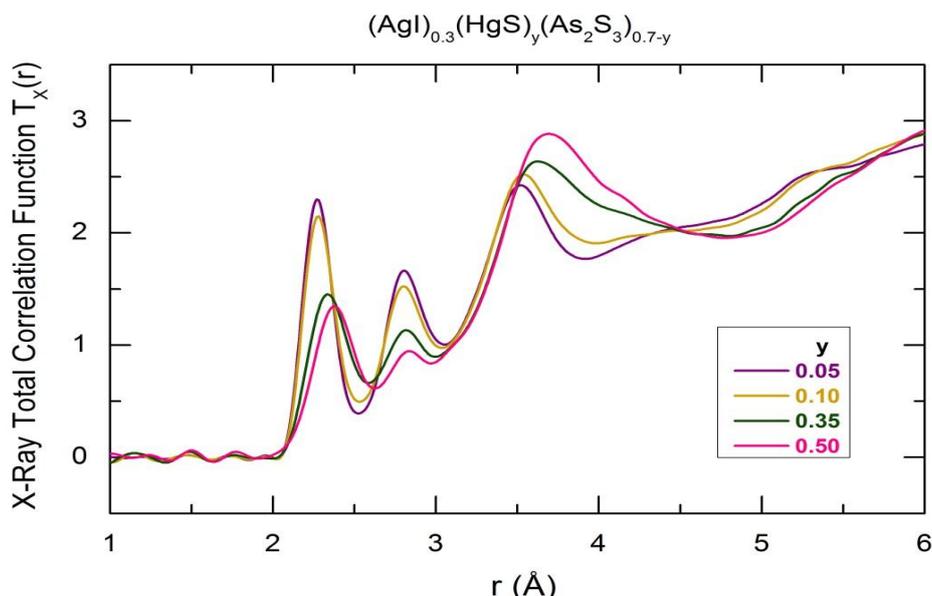


Figure III.42. Les fonctions de corrélation totale de type Faber-Ziman obtenues par les DRX-HE pour les verres pseudo-ternaires $(\text{AgI})_{0.3}(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7-y}$, $0,05 \leq y \leq 0,5$.

Tableau III.7. Distances interatomiques r_{ij} et nombres de coordination N_{ij} pour les verres de la série B $(\text{AgI})_{0.3}(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7-y}$, $0,05 \leq y \leq 0,5$.

HgS Fraction	$r(\text{As-S})$ (Å)	$N_{\text{As-S}}$	$r(\text{Hg-S})^*$ (Å)	$N_{\text{Hg-S}}^*$	$r(\text{Ag-S})$ (Å)	$N_{\text{Ag-S}}$	$r(\text{Ag-I})$ (Å)	$N_{\text{Ag-I}}$
0,05	2,27(1)	2,93(10)	2,38(3)	1,99(20)	2,54(2)	1,92(20)	2,81(1)	1,97(10)
0,10	2,27(1)	2,98(10)	2,39(2)	2,02(20)	2,53(2)	2,02(15)	2,81(1)	1,98(10)

0,35	2,26(1)	2,98(10)	2,39(2)	2,31(10)	2,55(2)	1,99(15)	2,80(1)	1,98(10)
0,5	2,25(1)	2,96(15)	2,39(2)	2,58(10)	2,55(2)	1,98(15)	2,81(1)	1,99(10)

* Les données moyennes pour le mercure doublement et quadruplement coordonné

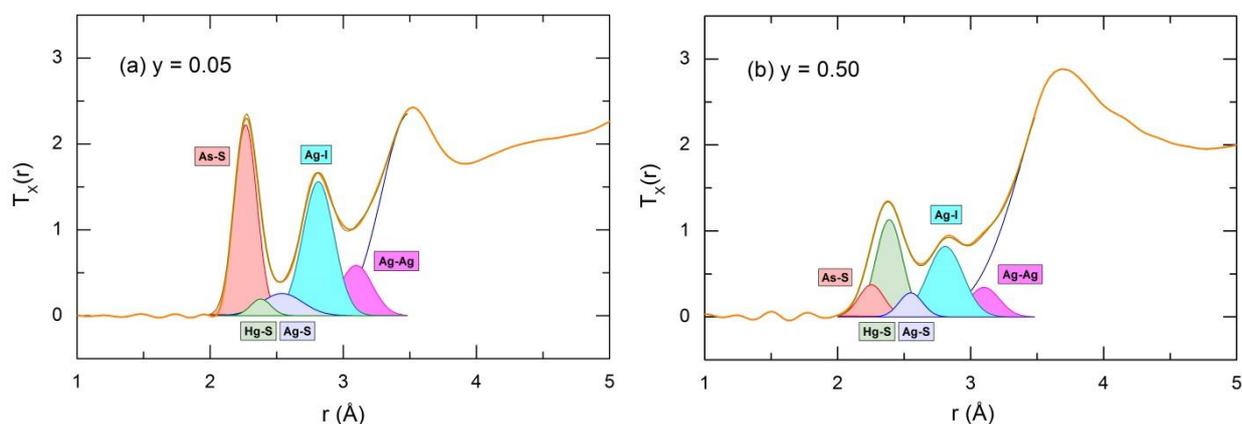


Figure III.42. Attribution des corrélations des fonctions de corrélations totales issues des expériences de DRX-HE pour les verres pseudo-ternaires (AgI)_{0,3}(HgS)_y(As₂S₃)_{0,7-y} avec (a) y=0,1 et (b) y=0,5.

Un ajustement direct de $T_x(r)$ montre la présence des mêmes unités structurales (des pyramides AsS_{3/2}, des chaînes (HgS_{2/2})_n, des tétraèdres HgS_{4/4} et AgI_{2/2}S_{2/2}) que pour les verres de la série A riche en AgI ($x \geq 0.3$) avec des distances interatomiques similaires (Tableau III.7 et Figure III.42). On observe également que dans la série B la fraction de mercure quadruplement coordonnés (4-fold) f_{Hg}^{4F} augmente avec l'augmentation de la fraction (y) d'HgS. En fait, dans les trois séries (quasi-binaire HgS-As₂S₃, séries A et B des verres pseudo-ternaire), la dépendance de f_{Hg}^{4F} en fonction de y est assez similaire (Figure III.43).

La connectivité des tétraèdres mixtes d'Ag central semble être intacte et correspond aux chaînes AgI_{2/2}S_{2/2} reliées. Ce résultat est cohérent avec une légère augmentation de la concentration en Ag et des légers changements dans la conductivité ionique des verres de la série B.

Cependant, nous observons que les ajustements des corrélations éloignées deviennent délicats pour les verres riches en HgS en raison de l'amplitude décroissante des corrélations Ag-Ag et de l'intensité croissante des contacts du second voisin lié au mercure (Figure III.42 (b) pour le verre y = 0,5).

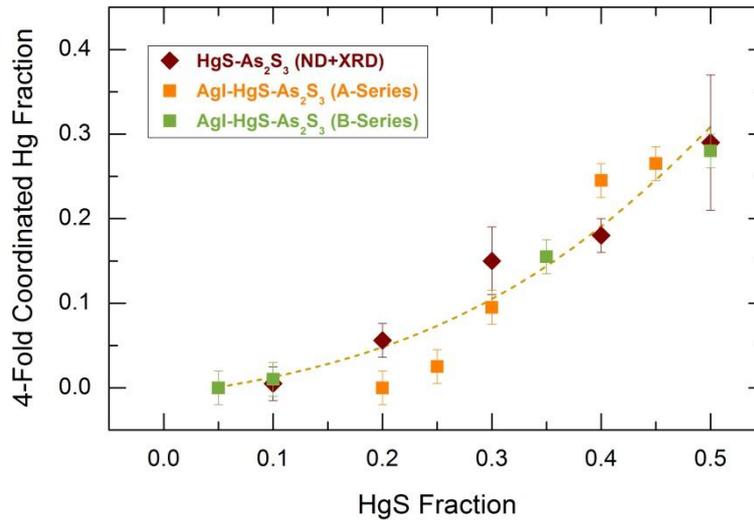


Figure III.43. Dépendance en composition de la fraction f_{Hg}^{4F} du mercure quadruplement coordonné pour les verres des deux systèmes de quasi-binaire HgS-As₂S₃ et le pseudo-ternaire (AgI)_{0.3}(HgS)_y(As₂S₃)_{0.7-y}

III.4 Relation entre la composition, le transport ionique, et le domaine d'ordre local et intermédiaire dans le réseau vitreux.

Deux régimes de transports sont observés dans les verres AgI-HgS-As₂S₃ au-dessous et au-dessus de $c_{Ag}^0 \approx 3-6$ at.% Ag, ou la concentration d'AgI ≈ 20 mol.% :

- (i) un régime de percolation critique à $[Ag] < c_{Ag}^0$ dont la diffraction de neutrons et de RX haute énergie, les diffusions des neutrons aux petits angles et les expériences de diffusion de traceur ont montré que dans ce domaine la distribution des cations mobiles est aléatoire et les chemins de conduction préférentiels ne sont pas encore formés.
- (ii) un régime contrôlé par modificateur à $[Ag] > c_{Ag}^0$ caractérisé par une distribution non-aléatoire du cation mobile où les chemins de conduction préférentiels interconnectés assurent la mobilité ionique élevée de porteurs de charges.

Ces deux régimes sont supposés être accompagnés par différents ordres à courtes et moyennes distances dans le réseau vitreux.

❖ **Domaine de percolation critique $x \leq 0,2$**

Nos mesures de diffraction neutrons pulsés et de diffraction des rayons X haute énergie montrent que dans les verres quasi-binaire (AgI)_x(As₂S₃)_{1-x} pauvre en AgI avec $x \leq 0,2$, les unités structurales liées à l'argent sont des dimères ES-Ag₂I₂S_{4/2} liés par les arrêts. Ces dimères sont censés être distribués plus ou moins aléatoirement dans le réseau vitreux, ce qui est compatible avec les exigences essentielles pour le régime de percolation critique. La conductivité ionique des verres quasi-binaires (AgI)_x(As₂S₃)_{1-x} semble présenter un comportement avec la composition typique de la percolation critique. Ce comportement est également visible pour les verres quasi-ternaires (AgI)_x(HgS)_{0,5-x/2}(As₂S₃)_{0,5-x/2} sur la même gamme de concentration $x \leq 0,2$. Les mesures de diffraction des rayons X haute énergie pour les verres pauvres en AgI de la série A montrent que l'argent a un environnement tétraédrique mixte avec 2 plus proches voisins d'iodes et de soufre. Cependant, l'utilisation des rayons X durs seuls, ne permet pas de conclure si les tétraèdres mixtes AgI_{2/2}S_{2/2} forment des dimères isolés ES-Ag₂I₂S_{4/2} ($N_{Ag-Ag} = 1$) ou des chaînes étendues (AgI_{2/2}S_{2/2})_n, $N_{Ag-Ag} = 2$, qui servent de chemins de conduction préférentiels dans le réseau hôte. Les pics intenses de corrélation en second voisin du mercure, masquent les contacts Ag-Ag ce qui est la raison principale de cette incertitude. D'abord, pour répondre à cette question, des mesures de diffractions de neutrons pulsés sont nécessaires. Néanmoins, la similitude des paramètres de conductivité ionique pour les deux séries de verre sur la même gamme de composition suggère plutôt des ES-dimères isolés comme un motif principal lié à Ag dans les deux systèmes à $x \leq 0,2$.

❖ **Domaine de modificateur contrôlé $0,2 < x \leq 0,5$**

Le régime de modificateur contrôlé suggère une distribution de cations mobiles non aléatoire dans le réseau vitreux. Autrement dit, les chaînes (AgI_{2/2}S_{2/2})_n interconnectées avec une distance moyenne Ag-Ag ($r_{Ag-Ag}^{experm} = 3-4 \text{ \AA}$) inférieure à la valeur aléatoire attendue ($r_{Ag-Ag}^{random} = 6-7 \text{ \AA}$), sont un motif structural approprié assurant une haute mobilité d'Ag⁺ dans le verre. L'ajustement des fonctions de corrélation totale $T_X(r)$ des verres riche en AgI avec $0,2 < x \leq 0,5$ montre que la coordination d'Ag-Ag semble être $N_{Ag-Ag} \approx 2$. Dans ce cas, la qualité d'ajustement des paramètres est meilleure que celle obtenue lorsque on impose $N_{Ag-Ag} = 1$.

De plus, une autre indication de la présence des chaînes $(\text{AgI}_{2/2}\text{S}_{2/2})_n$ est obtenue en spectroscopie Raman. Les verres AgI-HgS-As₂S₃ riches en argent ($x > 0,2$) présentent un mode de vibration supplémentaire à $\approx 226 \text{ cm}^{-1}$, absent dans les alliages vitreux pauvres en AgI $x \leq 0,2$ (Figure III.8).

L'amplitude de ce mode change de façon non monotone avec la teneur en HgS ou AgI pour les verres de la série A et B, et révèle un maximum pour une quantité équimolaire $[\text{Hg}]/[\text{Ag}] \approx 1$ (Figure III.13). Ce résultat suggère que le mode à $\approx 226 \text{ cm}^{-1}$ est lié à un motif structural dans le verre concernant deux espèces d'Ag et Hg. Les mesures sur les structures cristallines dans le système d'AgI-HgS révèlent des détails structuraux intéressants. La structure orthorhombique α -AgHgSI (groupe d'espace $P2_12_12_1$) est stable au-dessus de 273°C , et elle se compose d'un tétraèdre $\text{AgI}_{2/2}\text{S}_{2/2}$ mixte formant des chaînes via des espèces d'iode pontant (Figure III.44). En fait, les chaînes tétraédriques $(\text{AgI}_{2/2}\text{S}_{2/2})_n$ sont liées à des chaînes $(\text{HgS}_{2/2})_n$ sous forme une succession de zig-zag, via des espèces de soufre quadruplement coordonnées similaires à celles de cinabre triclinique α -HgS (Figure III.45). Donc, nous distinguons la coordination partielle et totale du soufre à deux espèces métalliques $N_{\text{S-M}} = N_{\text{S-Ag}} + N_{\text{S-Hg}} = 2 + 2 = 4$, c'est-à-dire $(\text{AgI}_{2/2}\text{S}_{2/2})$ et $(\text{HgS}_{2/2})$ et non $(\text{AgI}_{2/2}\text{S}_{2/4})$ et $(\text{HgS}_{2/4})$.

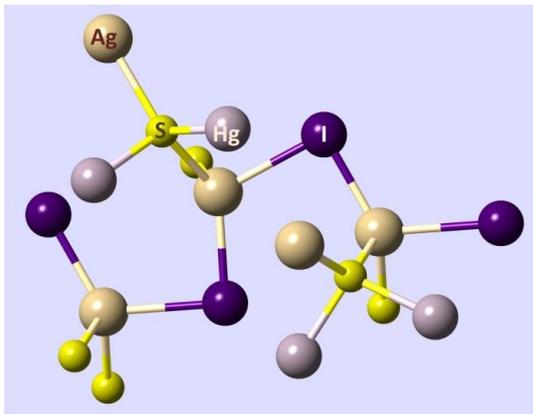


Figure III.44. Le motif AgI relié dans α -AgHgSI. Les différentes distances d'Ag-I : $2,75 \text{ \AA}$ et $2,98 \text{ \AA}$. Les distances Ag-S sont également différentes et assez longue : $2,56 \text{ \AA}$ et $2,64 \text{ \AA}$. Les contacts Ag-Hg du deuxième voisins sont $3,64 \text{ \AA}$ et $4,08 \text{ \AA}$.

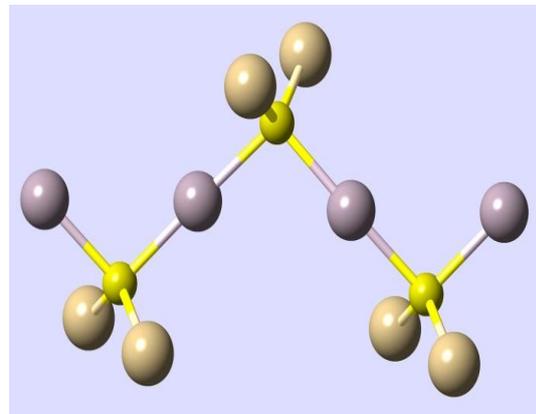


Figure III.45. Le motif Hg-S relié dans α -AgHgSI. L'ordre locale de mercure est assez similaire à celui du cinabre trigonal α -HgS, formant des successions de chaîne $(\text{HgS}_{2/2})_n$ sous forme de zig-zag : les distances Hg-S sont $2,35 \text{ \AA}$, $\angle \text{S-Hg-S} = 172^\circ$, $\angle \text{Hg-S-Hg} = 98^\circ$.

Par conséquent, le mercure apparaît dans la seconde sphère de coordination de l'argent de rayon 3.8 Å et affecte les propriétés électroniques et vibrationnelles. En particulier, les spectres Raman de α -AgHgSI montre plusieurs modes de vibration caractéristiques:

- ✓ Élongation d'Hg-S symétrique à 297 cm⁻¹ (291-309 cm⁻¹ pour les verres AgI-HgS-As₂S₃ et HgS-As₂S₃),
- ✓ Élongation d'Hg-S asymétrique à 345 cm⁻¹ (\approx 375 cm⁻¹ pour nos verres),
- ✓ Élongation d'Ag-I à 211 et 124 cm⁻¹ [76].

L'élongation d'AgI à 211 cm⁻¹ est significativement plus élevée que dans le β -AgI à température ambiante (large fonctionnalité mal résolue à \approx 110 cm⁻¹ composée des modes A₁ et E₁ [77-78]). Une fréquence plus élevée d'élongation d'Ag-I dans le α -AgHgSI est certainement liée à deux facteurs, affectant la masse effective de l'oscillateur et les constantes de force :

- tétraèdre mixte AgI_{2/2}S_{2/2} au lieu de pur AgI_{4/4} dans le β -AgI
- la présence d'espèces d'Hg dans la seconde sphère de coordination d'Ag.

De plus, les modes observés à 226 cm⁻¹ dans les verres AgI-HgS-As₂S₃ riches en Ag (0,2 < x ≤ 0,5) correspondent donc à l'élongation d'AgI dans les chaînes (AgI_{2/2}S_{2/2})_n ayant des atomes de Hg voisins de la seconde sphère de coordination.

Il faut noter que le mode d'élongation en haute fréquence d'Ag-I autour de 210 cm⁻¹ est uniquement observé dans α -AgHgSI ([Hg]/[Ag] = 1) et composé des chaînes tétraédriques (AgI_{2/2}S_{2/2})_n. Le spectre Raman de l'autre composé cristallin Ag₂HgSI₂, ([Hg]/[Ag] = 0.5 [79]) ne présente qu'une large bande non résolue à 295 cm⁻¹ correspondant à l'élongation symétrique d'Hg-S. De plus, nos calculs préliminaires de DFT pour les dimères ES-Ag₂I₂S_{4/2} montrent une faible élongation symétrique et asymétrique à 114 et 133 cm⁻¹ respectivement.

❖ **Domaine contrôlé par modificateur à x > 0,5**

Une nouvelle augmentation en teneur d'iode d'argent dans les verres d'AgI-HgS-As₂S₃ change l'ordre local et intermédiaire autour de l'argent. Au lieu des chaînes (AgI_{2/2}S_{2/2})_n formées par des tétraèdres mélangés avec deux plus proches voisins d'iode et de soufre, un nouveau tétraèdre mixte apparaît donnant lieu à des couches 2D ou des sous-réseaux 3D. Ces derniers ont des analogues cristallins.

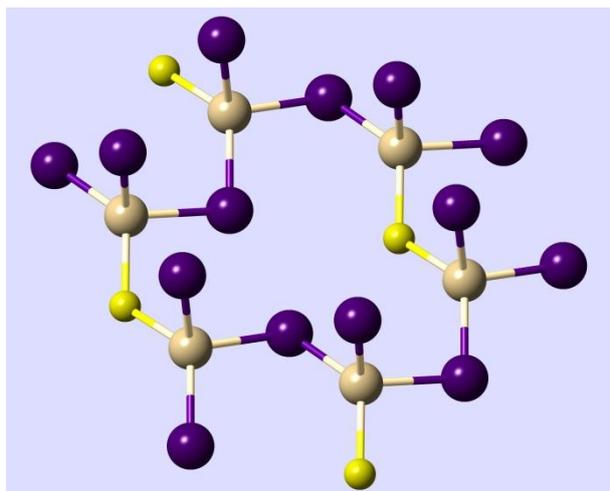


Figure III.46. L'anneau Ag₆I₄S₂ dans l'Ag₂HgSI₂. L'anneau est formé par 6 tétraèdres CS-AgS_{1/2}I_{3/3} déformés. Les trois distances d'Ag-I sont : 2,78, 2,89 et 2,95 Å. Tous les espèces de l'iode sont triplement coordonnées par l'argent et vice versa. Ils sont aussi des petits anneaux (Ag₃I₃ ou Ag₅I₃S₂).

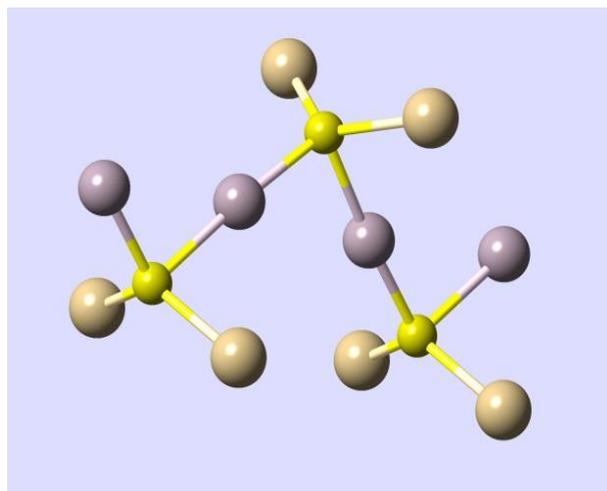


Figure III.47. Les successions des chaînes (HgS_{2/2})_n sous forme de zig-zag dans l'Ag₂HgSI₂. La chaîne est interconnectée au tétraèdre CS-AgS_{1/2}I_{3/3} via les espèces de sulfures quadruplement coordonnées. Les distances Hg-S sont différentes 2,38 et 2,52 Å. Les angles S-Hg-S (176°) et Hg-S-Hg (93°) sont similaires à ceux dans le cinabre α-HgS.

Les composés Ag₂HgSI₂ = 2AgI-HgS riche en AgI présente un réseau 3D formé par des tétraèdres mixtes d'AgI_{3/3}S_{1/2} qui partagent leurs sommets (Figures III.46 et 47 [79]). Toutes les espèces d'Ag et d'I ont trois plus proches voisins d'iodes et d'argents respectivement. Le quatrième voisin de soufre relie à la fois les deux tétraèdres AgI_{3/3}S_{1/2} et les chaînes cinabres (HgS_{2/2})_n. Ainsi il a deux atomes Ag et Hg dans la seconde sphère de coordination.

Une couche alternative 2D est formée par des tétraèdres mixtes d'AgI_{3/3}L comme CuI_{3/3}L dans de nombreux polymères de coordinations. Par exemple, la figure III.48 montre une couche 2D formée par des tétraèdres mixte d'AgI_{3/3}N dans les polymères C₆H₈N₂AgI de coordination hybride d'AgI avec des ligands N-donneurs (2-ethylpyrazine) [80]. Les tétraèdres mixtes sont organisés dans les anneaux Ag₃I₃. Chaque espèce d'Ag et d'I participent dans trois anneaux voisins, tandis que les ligands 2-ethylpyrazine sont situés au-dessus et au-dessous des couches (Ag_{3/3}I_{3/3})_n et coordonnés à Ag via l'atome d'azote pontant.

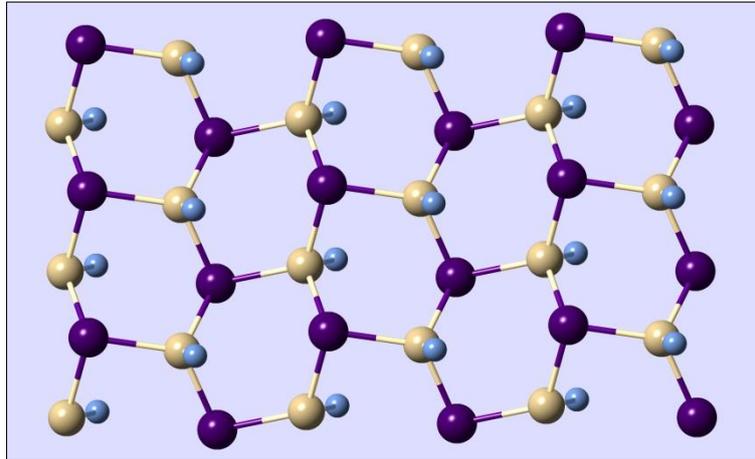


Figure III.48. La couche 2D dans les polymères C₆H₈N₂AgI coordonnés par les hybrides AgI avec les ligands N-donneur (2-ethylpyrazine) [80]. Les distances Ag-I changent dans une échelle de 2,80-2,86 Å. Les contacts des plus proches voisins semble être 2,36 Å. Les tétraèdres AgI₃N mixtes sont déformés $106^\circ \leq \angle I-Ag-I \leq 120^\circ$; $98^\circ \leq \angle N-Ag-I \leq 123^\circ$.

Nos résultats de diffractions des rayons X haute énergie ne permettent pas de distinguer entre les sous réseaux 2D et 3D liés à AgI. D'autres études de diffraction de neutrons sont nécessaires, accompagnées d'une modélisation de Monte-Carlo inverse des données de diffraction et de la modélisation DFT des propriétés vibrationnelles, pour choisir entre ces deux scénarios structuraux alternatifs. Les chemins de conductions préférentiels 1D, 2D et 3D pourraient également être résolus en utilisant les études de diffusion du traceur d'Ag et en analysant la dépendance avec la composition du rapport de Haven. Nous prévoyons de réaliser des expériences de diffractions du traceur ^{108m}Ag dans le futur proche.

❖ Récapitulatif des résultats structuraux

Le système quasi-ternaire AgI-HgS-As₂S₃ étudié et ses systèmes quasi-binaires de base AgI-As₂S₃ et HgS-As₂S₃ montrent plusieurs tendances caractéristique de composition dépendant de la teneur en HgS et AgI.

❖ L'effet d'HgS

Le sulfure de mercure dans les verres HgS-As₂S₃ et AgI-HgS-As₂S₃ semble être un dimorphe. La forme dominante dans le verre est liée au cinabre trigonale α-HgS, et elle se compose d'une succession des chaînes (HgS_{2/2})_n hélicoïdal sous forme de zig-zag avec une distance typique de 2,37±0,01 Å des plus proches voisins d'Hg-S et des angles caractéristiques $\angle S-Hg-S \approx 177^\circ$ et $\angle Hg-S-Hg \approx 100^\circ$. Le mercure doublement coordonné est un formateur de réseau qui diminue la capacité de cristallisation et la température de transition vitreuse du

réseau vitreux pyramidale/chaine. L'HgS sous forme de chaine est un isolant électronique qui diminue la conductivité électronique et augmente l'énergie d'activation de la conductivité.

Par contre, le polymorphe de sulfure de mercure quadruplement coordonnée est lié au métacinabre cubique β -HgS, et il consiste en des tétraèdres HgS_{4/4} partageant leur sommets avec une distance typique HgS en plus proche voisin de $2,46 \pm 0,04$ Å. Le mercure coordonné 4 fois est une espèce minoritaire absente à basse teneur en HgS et qui augmente avec y . Cependant, même pour les verres riche en HgS à la limite de formation de verre ($y \approx 0,5$), la fraction de mercure quadruplement coordonné est en-dessous de 30%. Ce type de sulfure de mercure est un modificateur de réseau, augmentant la capacité de la cristallisation et limitant la gamme de formation de verre. L'HgS tétraédrique est un semi-conducteur augmentant la conductivité électronique de verre et diminue son énergie d'activation. Le mercure quadruplement coordonné commence à se regrouper dans le réseau vitreux en dessus de $y \approx 0,3$ et il contrôle au moins partiellement les propriétés de verre.

❖ L'effet d'AgI

Les verres contenant AgI sont des conducteurs ioniques d'Ag⁺. Selon la teneur x d'AgI, les verres appartiennent soit au domaine de percolation critique ($x \leq 0,1-0,2$) ou au domaine contrôlé par modificateur ($x > 0,2$). Les comportements de la conductivité ionique et des paramètres de transports associés, sont très différents dans les deux régimes. L'organisation structurale au niveau d'ordre local et intermédiaire liée à AgI est différente dans les deux domaines de composition, en cohérence avec les propriétés de transport observées et les différents résultats de diffraction de neutrons et des rayons X haute énergie, ainsi que la diffusion du traceur pour les systèmes similaires de chalcogénures et chalcogène.

Les entités structurales dominantes dans les verres pauvres en AgI ($x \leq 0,1-0,2$) sont des dimères ES-Ag₂I₂S_{4/2} isolés (Figure III.49a), réparties plus ou moins aléatoirement dans le réseau hôte. Elles sont responsables du régime de percolation critique observé. Des distances typiques des plus proches voisins d'Ag-I et d'Ag-S dans les ES-dimères sont de $2,79 \pm 0,03$ Å et $2,50 \pm 0,05$ Å. Les contacts des seconds voisins d'Ag-Ag sont à $3,25 \pm 0,05$ Å. Les verres riches en AgI appartenant au domaine de modificateur contrôlé ($x > 0,2$) montrent deux types d'environnement d'argent locale (I) $0,2 < x \leq 0,5$ (c'est-à-dire la majorité des alliages vitreux dans ce domaine et (II) et pour $x > 0,5$ (les verres riche en AgI se trouvant à la limite de la gamme de formation de verre). Les deux types d'environnement local pour Ag observés ont

une caractéristique commune : les espèces d'argent sont distribuées de façon non aléatoire dans le réseau vitreux formant des chemins de conduction préférentiels et assurant la mobilité élevée des ions d'Ag⁺. Le premier groupe de verres ($0,2 < x \leq 0,5$) est caractérisé par des chaînes tétraédriques (AgI_{2/2}S_{2/2})_n formées par des tétraèdres mixtes, dans lequel l'atome central Ag a deux proches voisins d'iode à 2,81±0,02 Å et deux espèces de sulfures à 2,54±0,02 Å (Figure III.49b). Dans les verres avec un rapport équimolaire Hg/Ag, des espèces de mercures sous forme d'une chaîne semblent apparaître dans le centre de deuxième coordination d'Ag avec une distance prévue du deuxième voisin d'Hg-Ag de ≈4 Å.

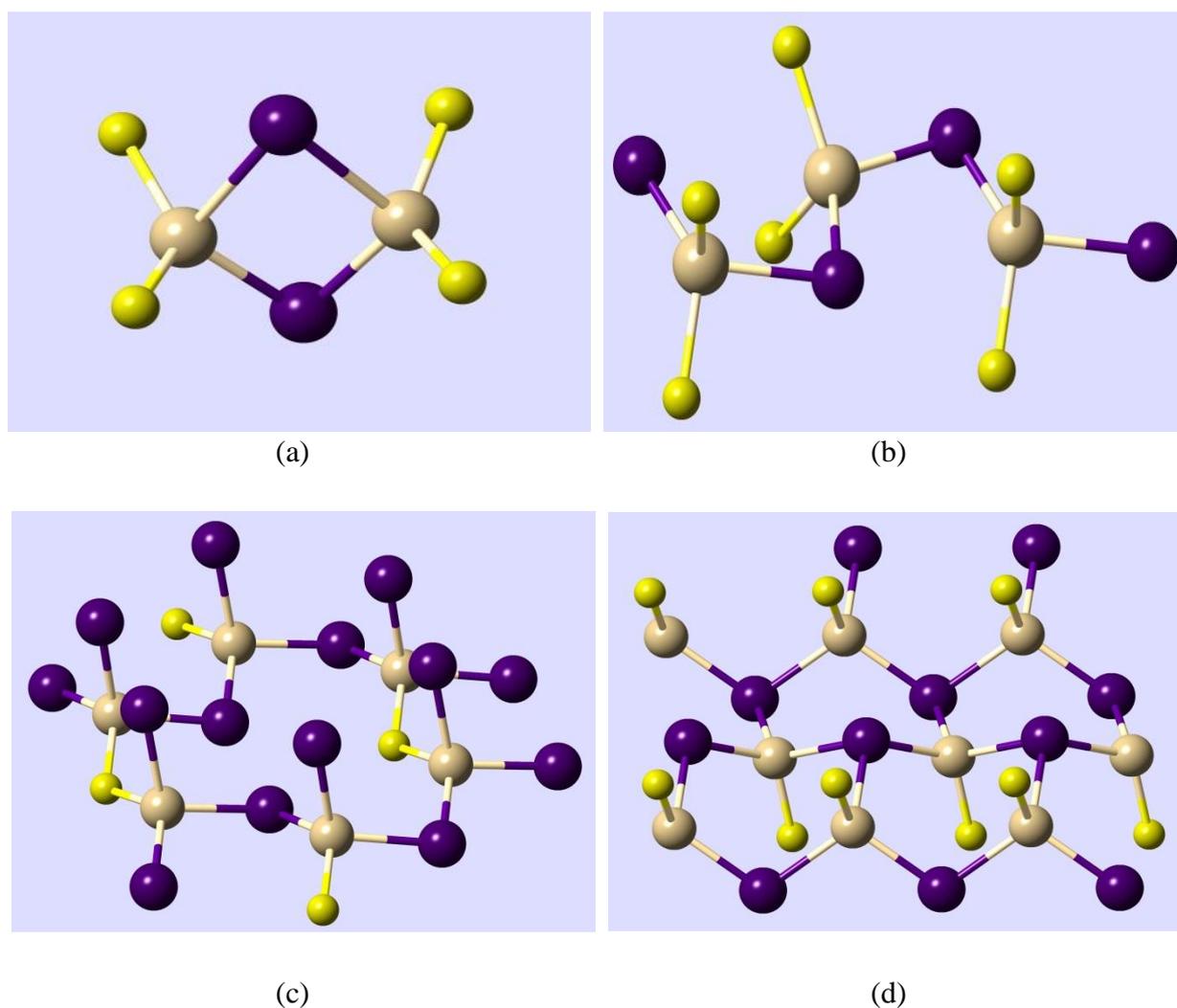


Figure III.49. Les dimères ES-Ag₂I₂S₂ isolés, (b) les chaînes tétraédriques (AgI_{2/2}S_{2/2})_n formés par des tétraèdres mixtes, (c) les sous-réseaux AgI_{3/3}S_{1/2} tétraédriques, et (d) les structures couches 2D d'AgI_{3/3}S_{1/2}.

Nous avons observé dans le deuxième groupe de verres ($x > 0,5$) une stœchiométrie différente des tétraèdres mixtes AgI_{3/3}S_{1/2}, c'est-à-dire, l'atome central d'Ag a trois proches voisins d'iodes et un seul contact de soufre. Chaque espèce d'iode est triplement coordonnée par Ag

et vice versa. Les distances interatomiques Ag-I sont dispersées sur l'intervalle de 2,8-3,0 Å. Les distances des proches voisins d'Ag-S est de 2.53±0,02 Å. La connectivité des tétraèdres mixtes AgI_{3/3}S_{1/2} n'est pas claire pour le moment. Nous proposons deux scénarios possibles : un sous réseau 3D (Figure III.49c) et une structure de couche 2D (Figure III.49d). Plusieurs expériences seront prévues pour distinguer ces deux cas.

III.5 Conclusion

L'étude des propriétés structurales des verres du système binaires et ternaire HgS-As₂S₃, AgI-As₂S₃, et AgI-HgS-As₂S₃ ont été menées par spectroscopie Raman, diffraction de neutrons et des rayons X à haute énergie. En premier lieu, les études menées en spectroscopie Raman sur le binaire HgS-As₂S₃ montrent la présence de deux structures différentes expliquées par l'apparition des modes liés à HgS et As₂S₃. L'autre binaire étudié AgI-As₂S₃ montre des faibles changements associés aux modes de flexion et de déformation de g-As₂S₃. L'ajout de AgI sur le binaire HgS-As₂S₃ est accompagné par la disparition des chaînes (-Hg-S)_n en augmentant la teneur en AgI. Ensuite, les études menées par diffraction de neutrons et de rayons X à haute énergies permettent par leur complémentarité de déduire certaines évolutions dans la structure. Les facteurs de structure obtenus à partir des expériences DRX-HE et diffusion de neutrons ont été présentés et les changements liés à l'ajout d'HgS et d'AgI ont été analysés. Les oscillations de S(Q) se déplacent vers les plus faibles Q avec une diminution de l'amplitude en augmentant la fraction de métal. Les fonctions de corrélation dans l'espace réel T(r) et N(r) obtenues à partir d'une transformée de Fourier des facteurs de structure ont été présentées. Les corrélations mises en évidence ont été attribuées puis ajustées en partant d'hypothèses structurales plausibles. Les nombres de coordination des éléments concernés ont été calculés et évalués dans les différentes compositions. L'étude structurale a montré trois changements systématiques en fonction de la teneur en iodure d'argent. Pour $x \leq 2$ les des dimères ES-Ag₂I₂S_{4/2} formés sont responsable du régime de percolation critique. Par contre pour les verres riches en AgI, $0.2 < x \leq 0.5$, des unités tétraédriques (AgI_{2/2}S_{2/2})_n formées par des tétraèdres mixtes servent comme des chemins de conduction préférentiels dans le réseau hôte, aussi pour $x > 0.5$ un nouveau tétraèdre mixte apparaît donnant lieu à des couches 2D ou des sous-réseaux 3D.

Références bibliographiques

- [1] C. Y. Yang, D. E. Sayers, M. A. Paesler, *Physical Review B* 36 (1987) 8122-8128.
- [2] D. A. Baker, M. A. Paesler, G. Lucovsky, P. C. Taylor, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (9-20) (2006) 1621-1623.
- [3] T. Usuki, O. Uemura, S. Konno, Y. Kameda, M. Sakurai, *Journal of Non-Crystalline Solids* 293-295 (2001) 799-805.
- [4] P. Armand, A. Ibanez, J. M. Tonnerre, D. Raoux, B. Bouchet-Fabre, E. Philippot, *Journal of Non-Crystalline Solids* 192-193 (1995) 330-333.
- [5] H. Eckert, *Angewandte Chemie International Edition* 101 (1989) 1763-1772) 1989.
- [6] A. Pradel, G. Taillades, M. Ribes, et H. Eckert, *Journal of Non Crystalline Solids* 188 (1995) 75-86.
- [7] B. Bureau, J. Troles, M. Le Floch, F. Smektala, et J. Lucas, *Journal of Non-Crystalline Solids* 326-327 (2003) 58-63.
- [8] B. Bureau, J. Troles, M. LeFloch, F. Smektala, G. Silly, et J. Lucas, *Solid State Sciences*, vol. 5, no1, p. 219-224, janv. 2003.
- [9] S. Sakida, Y. Kawamoto, *Journal of Non-Crystalline Solids* 290 (2001)15-19.
- [10] M. Rubinstein, P. C. Taylor, *Physical Review B* 9 (1974) 4258-4276.
- [11] E. Ahn, G. A. Williams, P. C. Taylor, *Physical Review B* 74 (2006) 17.
- [12] M. Tenhover, P. Boolchand, W. J. Bresser, *Physical Review B* 27 (1983) 7533-7538.
- [13] P. Boolchand, *Section A Journal of Physical Sciences* 51 (1996) 572-584.
- [14] H. Sakai, M. Yao, M. Inui, K. Maruyama, K. Tamura, K. Takimoto, H. Endo, *Journal of the Physical Society of Japan* 57 (1988) 3587-3593, 1988.
- [15] J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, A. Ibanez, E. Philippot, *Hyperfine Interactions* 28 (1986) 777-780.
- [16] E. Bychkov, G. Wortmann, *Journal of Non-Crystalline Solids* 159(1993) 162-172.
- [17] E. A. Bychkov, Y. S. Grushko, G. Wortmann, *Hyperfine Interactions* 69 (1991) 709-712.

- [18] E. Bychkov, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *Journal of Non-Crystalline Solids* 298 (2002) 109-115.
- [19] A. T. Ward, *Journal of Physical Chemistry* 72 (1968) 744-746.
- [20] G. Lucovsky et F. L. Galeener, *Journal of Non-Crystalline Solids* 35-36, (1980)1209-1214.
- [21] P. M. Bridenbaugh, G. P. Espinosa, J. E. Griffiths, J. C. Phillips, J. P. Remeika, *Physical Review B* 20 (1979) 4140-4144.
- [22] S. Sugai, *Physical Review B* 35 (1987)1345-1361.
- [23] E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, G. D. Chryssikos, G. Taillades, A. Pradel, et M. Ribes, *Journal of Solid State Chemistry* 112 (1994) 255-261.
- [24] C. Rau, P. Armand, A. Pradel, C. P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos, D. Granier, A. Ibanez, E. Philippot, *Physical Review B* 63 (2001)1842041-1842049.
- [25] L. Koudelka, M. Pisárčik, L. N. Blinov, M. S. Gutenev, *Journal of Non-Crystalline Solids* 134 (1991) 86-93.
- [26] D. L. Price, M. Misawa, S. Susman, T. I. Morrison, G. K. Shenoy, M. Grimsditch, *Journal of Non-Crystalline Solids* 66 (1984) 443-465.
- [27] D. L. Price, S. Susman, A. C. Wright, *Journal of Non-Crystalline Solid* 97-98 (1987) 167-170.
- [28] A. C. Barnes, M. A. Hamilton, P. Buchanan, M.-L. Saboungi, *Journal of Non-Crystalline Solids* 250-252 (1999) 393-404.
- [29] A. C. Hannon, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 551 (2005) 88-107.
- [30] J. Neufeind, K.-D. Liss, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*100 (1996) 1341–1349.
- [31] T. Egami, S. J. L. Billinge, Underneath the BraggPeaks, *Structural Analysis of Complex Materials*. Elsevier (2003).
- [32] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, *Techniques de l'ingénieur*, P2 (865) 1 (1999).
- [33] M. Defranceschi, *Techniques de l'Ingénieur* (2013).
- [34] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review B* 136 (1964) 864-B871.

- [35] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review A* 140 (1965) A1133-A1138.
- [36] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993) 5648.
- [37] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* 37 (1988) 785.
- [38] E. Bychkov, M. Miloshova, D. L. Price, C. J. Benmore, A. Lorriaux, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 63-70.
- [39] G. Lucovsky, *Physical Review B* 6 (1972) 1480-1489.
- [40] E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, I. P. Culeac, M. S. Iovu, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 11061–11067.
- [41] T. Wagner, S. O. Kasap, M. Vlcek, A. Sklenar, A. Stronski, *Journal of Non-Crystalline Solids* 227-230 (1998) 752-756.
- [42] P. Chen, C. Holbrook, P. Boolchand, D. G. Georgiev, K. A. Jackson, M. Micoulaut, *Physical Review B* 78 (2008) 224208.
- [43] M. Frumar, A. P. Firth, A. E. Owen, *Journal of Non-Crystalline Solids* 59-60 (1983) 921-924.
- [44] K. Shimakawa, A. V. Kolobov, S. R. Elliott, *Journal of Advanced Physics* 44 (1995) 475-588.
- [45] F. Kyriazis, S. N. Yannopoulos, *Applied Physics Letters* 94 (2009) 101901.
- [46] D. J. E. Mullen, W. Nowacki, *Zeitschrift für Kristallographie* 136 (1972) 48-65.
- [47] A. Cuisset, unpublished results of the DFT modelling of vibrational properties in the As–S binary glass system, to be published elsewhere
- [48] T. Schleid, P. Lauxmann, Schneck, *Zeitschrift für Kristallographie* 16 (1999) 95.
- [49] D. Rodic, V. Spasojevic, A. Bajorek, P. Onnerud, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 152 (1996) 159-166
- [50] R. Zallen, G. Lucovsky, W. Taylor, A. Pinczuk, E. Burstein, *Physical Review B* 1 (1970) 4058–4070.
- [51] W. Imaino, C. T. Simpson, W. M. Becker, A. K. Ramdas, *Physical Review B* 21 (1980) 634–642.
- [52] W. Szuszkiewicz, B. Witkowska, M. Jouanne, M. Balkanski, *Materials Science Forum* 182-184 (1995) 711-714.
- [53] A. Bychkov, G. J. Cuello, S. Kohara, C. J. Benmore, D. L. Price, E. Bychkov, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 8487-8494.

- [54] Y. Waseda, The structure of non-crystalline materials: liquids and amorphous solids. *Mc Graw-Hill*, New York, (1980).
- [55] J. M. Ziman, *Philosophical Magazine* 6 (1961) 1013-1034.
- [56] D. Waasmaier, A. Kirfel, *Acta Crystallographica A* 51(1995) 416-431.
- [57] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* (1993) 54181-342.
- [58] S. Sasaki, "Numerical tables of anomalous scattering factors calculated by the Cromer and Liberman's method", *National Laboratory for High Energy Physics* (1989).
- [59] E. Lorch, *Journal of Physics C* 2(1969) 229.
- [60] J. H. Lee, A. P. Owens, A. Pradel, A. C. Hannon, M. Ribes, S. R. Elliott, *Physical Review B* 54 (1996) 3895-3909.
- [61] A. P. Hammersley, « FIT2D V12. 012 Reference Manual V6. 0 », ESRF International Report No. ESRF98HA01T, Program available at <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>
- [62] S.C. Moss, D.L. Price, in: D. Adler, H. Fritzsche, S.R. Ovshinsky (Eds.), *Physics of Disordered Materials*, *Plenum*, New York, (1985).
- [63] Y. Iwadate, T. Hattori, S. Nishiyama, K. Fukushima, Y. Mochizuki, M. Misawa, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999) 1447-1451.
- [64] N. Morimoto, *European Journal of Mineralogy* 1 (1954) 160.
- [65] A. A. Vaipolin, *Soviet physics crystallography* 10 (1966) 509.
- [66] R. J. Dejus, S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague, D. L. Price, *Journal of non crystalline solids* 143 (1992) 162.
- [67] C. Rousselot, Etude de l'ordre a courte et moyenne distance et de la dynamique des ions Ag⁺ dans les superconducteurs ioniques vitreux par diffusion et diffraction des neutrons. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté, Besançon. France (1991).
- [68] E. Bychkov, D. L. Price, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 1041-1048.
- [69] I. T. Penfold, P. S. Salmon, *Physical Review Letters* 64 (1990) 2164.
- [70] C. J. Benmore, P. S. Salmon, *Journal of non crystalline solids* 156-158 (1993) 720.
- [71] J. H. Lee, S. R. Elliott, *Physical Review B* 54 (1996) 12109.
- [72] J. Swenson, L. Börjesson, R. L. McGreevy, W.S. Howells, *Physical Review B* 55 (1997) 11236.
- [73] E. Bychkov, D. L. Price, C. J. Benmore, A. C. Hannon, *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 349.

- [74] Y. Niu, Y. Song, N. Zhang, H. Hou, D. Che, Y. Fan, Y. Zhu, C. Duan, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2006) 2259–2267.
- [75] A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, P. A. Cooke, A. M. Deveson, D. Fenske, P. Hubberstey, W.S. Li, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Transactions* (1999) 2103–2110
- [76] V. Mazzacurati, G. Ruocco, G. Signorelli, E. Cazzanelli, A. Fontana, G. Mariotto, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 1377-1382.
- [77] R. C. Hanson, T. A. Fjeldly, H. D. Hochheimer, *Physica status solidi (b)* 70 (1975) 567.
- [78] E. Cazzanelli, A. Fontana, G. Mariotto, F. Rocca, V. Mazzacurati, G. Ruocco, G. Signorelli, *PHYSICAL REVIEW B* 38 (1988) 15.
- [79] H.L.Keller, L. Wimbirt, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 629 (2003) 23372340
- [80] A. Beck, C. Nather, *Zeitschrift für Naturforschung B* 61 (2006)517 – 520.

CHAPITRE 4 :
Application des
verres chalcogénures
en tant que
membranes
chimiques pour la
détection des ions
 Hg^{2+}

IV.1 Introduction

Les membranes à base de verres chalcogénures et chalcobalcohalogénures sont de nouveaux matériaux prometteurs pour la détection chimique des ions de métaux lourds (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} , Tl^+ , etc.) et des anions toxiques (S^{2-} , CN^- , ions arsénite et arséniate). Par rapport aux dispositifs disponibles dans le commerce et basés sur des matériaux cristallins, les détecteurs chimiques à base de verres chalcogénures montrent :

- ✓ Une stabilité, une fiabilité et une durabilité chimique bien meilleure, ce qui est extrêmement important pour des mesures *in situ* et en continu. Par conséquent, les capteurs développés peuvent être utilisés pendant de longues périodes sans entretien.
- ✓ Une sensibilité plus élevée de l'ordre du ppb et une faible limite de détection.
- ✓ Une sélectivité plus élevée en présence de nombreuses espèces interférentes.

L'objectif de cette partie de thèse consiste à développer et utiliser les capteurs à base de verres chalcogénures notamment un capteur sensible aux ions Hg^{2+} pour le dosage de mercure en solution aqueuse.

Le tableau IV.1 présente les normes en vigueur concernant certains métaux lourds dans les rejets atmosphériques industriels en France et dans l'Union Européenne. Dans la colonne (4) du tableau IV.1, les limites des flux pour un contrôle *in situ* sont indiquées. On constate également que le mercure est situé dans le 1^{er} groupe, reconnu pour être le plus dangereux du point de vue environnemental et sanitaire. Sa forme ionique Hg^{2+} est classée parmi les plus toxiques. L'absorption d'une concentration élevée de Hg^{2+} provoque des brûlures de la cavité buccale, de la pharyngite et de l'œsophage accompagnés de nausées et de vomissements. Une absorption de la concentration plus basse mais régulières provoque une polyurie chez l'adulte et une acrodynie chez l'enfant qui regroupe un ensemble de symptômes tels que l'irritabilité, l'insomnie, la photosensibilité et des rougeurs [1].

Tableau IV.1. Normes relatives aux métaux lourds dans les rejets atmosphériques industriels en France et dans l'Union Européenne.

N° du groupe	Eléments	Limite de flux pour débuter le contrôle (g.h ⁻¹)	Limite de flux pour le contrôle in situ (g.h ⁻¹)	Limite de concentration mg.Nm ⁻³
1	Cd, Hg, Tl	1	10 (Cd + Hg)	0.05 par métal 0.1 pour le groupe 1 en entier
2	As, Se, Te	5	50	1
3	Pb	10	100	1
4	Sb, Cr, Co, Cu, Sn, Mn, Ni, V	25	500	5

Tableau IV.2. Les principales sources d'émissions de mercure vers l'atmosphère [2]

Sources naturelles et anthropiques d'émissions de mercure à l'atmosphère (tonne/an)			
Sources naturelles		Sources anthropiques	
Poussière naturelles	50	Combustion de charbon	2100
Cristaux de sels marins	20	Production de plomb	10
Volcans	1000	Production de cuivre/nickel	120
Feux de forêt	20	Incinération des résidus	1200
Solides en suspension continentales	20	Combustion du fuel et du bois	180
Particules volatiles continentales	610	Industrie du chlore	7
Sources marines	770	-	-
Totale	≈2500	Totale	≈3600

Le tableau IV.2 regroupe les principales sources naturelles et anthropiques d'émissions de mercure vers l'atmosphère. Nous pouvons constater que l'industrie rejette ≈ 3600 tonnes par an de mercure dont l'influence sur la santé publique est significative. Il est donc nécessaire de contrôler les émissions de mercure et sa concentration dans l'atmosphère, l'eau, etc. Ceci confère donc à nos recherches un caractère actuel et à fort impact sanitaire.

IV.1.1 Propriétés physiques et chimiques du mercure

Le mercure existe à divers degrés d'oxydation: **0** (mercure métallique), **1⁺** (ion mercurieux Hg_2^{2+} , Hg_2SO_4), **2⁺⁺** (ion mercurique Hg^{2+} , HgO , HgSO_3 , HgI^+ , HgI_2 , HgI^{3-} , HgI_4^{2-}). Les composés de mercure bivalent sont plus répandus.

Le nombre de composés de mercure (1^+) stables est limité à cause de la réaction de disproportionation. La particularité de cet ion est l'absence de l'hydroxyde. Dans tous les composés monovalents (1^+) les atomes de mercure sont liés entre eux en faisant un group \rightarrow - **Hg-Hg**-. Tous les composés de mercure (1^+) sont des réducteurs assez forts.

L'état d'oxydation de mercure le plus couramment observé dans la nature est 2^+ . L'ion mercurique forme des sels et des complexes. Le mercure forme avec les halogènes des composés toxiques qui ne sont pas dissociés dans la plupart des cas. La plupart de sels de mercure (2^{++}) sont solubles mais peuvent également être dissociés comme tous les composés alcalins de type de NaNO_3 .

L'ion mercurique Hg^{2+} présente une tendance forte à former des complexes de la coordinence 2 et 4, les composés des coordinences 5 et 8 étant plus rare. Dans le tableau IV.3, nous pouvons trouver les constantes d'instabilité des complexes de mercure 2^{++} dans une solution aqueuse.

Tableau IV.3. La constante d'instabilité de complexes de mercure Hg^{2+} ($\text{pK} = -\lg K$) [3].

N ^o		pK_1	$\text{pK}_{1,2}$	$\text{pK}_{1,2,3}$	$\text{pK}_{1,2,3,4}$
1	(NH_3)	8,8	17,5	18,5	19,3
2	(F^-)	1,5	6	-	-
3	(Cl^-)	6,74	13,22	14,07	15,07
4	(Br^-)	9,05	17,33	19,74	21,00
5	(I^-)	12,87	23,82	27,60	29,83
6	(OH^-)	10,30	21,70	21,20	-
7	(NO_3^-)	0,35	0	-	-
8	(NO_2^-)	?	?	?	13,54
9	(SCN^-)	?	17,47	19,15	19,77
10	(CN^-)	18,0	34,70	38,53	41,51

Chapitre 4 : Application des verres chalcogénures en tant que membranes chimiques pour la détection des ions Hg^{2+}

11	(SeO_3^{2-})	?	12,48	-	-
12	(SO_4^{2-})	1,34	7,3	-	-
13	(SO_3^{2-})	?	24,07	24,06	-
14	$(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$?	29,86	32,26	33,61
15	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$	5,1	10,0	10,4	-

Les complexes les plus stables sont ceux formés avec les halogénures (Cl^- , Br^- , I^-) et le cyanure (CN^-). Leur stabilité varie de 10^{-18} → ligand (CN^-) à 10^{-2} → ligand (SO_4^{2-}).

Le diagramme potentiel-pH (également appelé diagramme de Pourbaix) de mercure est mis en évidence sur la figure IV.1 (concentration globale en mercure de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce diagramme permet de visualiser les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce dans une solution aqueuse.

On peut observer 4 domaines divisés par les courbes d'équilibre:

I → domaine d'existence de mercure métallique

II → domaine d'existence de mercure sous la forme des ions Hg_2^{2+}

III → domaine d'existence de mercure sous la forme des ions Hg^{2+}

IV → domaine d'existence de l'oxyde de mercure(II) qui peut être obtenu de domaine I, II ou III en fonction de pH.

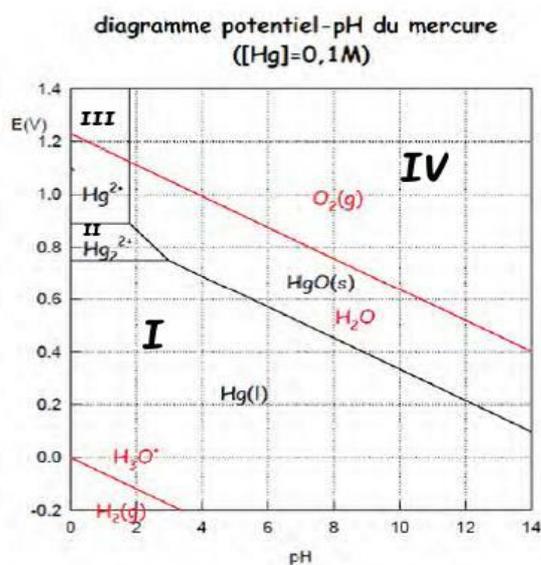


Figure IV.1. Diagramme potentiel – pH du mercure ($[\text{Hg}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) [4]

Les capteurs développés sont sensibles aux ions mercuriques Hg^{2+} . Le diagramme de Pourbaix indique que l'utilisation des capteurs dans les solutions concentrées ($\approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) n'est possible que dans le milieu acide avec un pH inférieur à 1,8 afin d'éviter la précipitation de HgO .

IV.1.2 Toxicité du mercure

Il est difficile de distinguer dans l'environnement les sources naturelles et anthropiques de mercure car le cycle naturel du mercure a été fortement perturbé par les activités humaines [5]. Le mercure est émis naturellement par la volatilisation depuis les sols, les océans, les étendues d'eau douce et par les activités volcaniques et géothermales [6]. La production d'électricité par les centrales au charbon constitue la principale source anthropique d'émission de mercure ($\approx 60 \text{ t/an}$) mais d'autres procédés, comme l'industrie sidérurgique, l'incinération des déchets, l'extraction d'or ou la fabrication d'amalgames dentaires et de lampes fluocompactes, participent également aux émissions humaines du mercure [7].

En outre, des processus biologiques sont susceptibles de transformer les composés inorganiques en dérivés organiques tels que le méthylmercure (CH_3Hg^+) et le diméthylmercure ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$).

Le cycle du mercure dans l'environnement est assez complexe mais une simplification à l'extrême permet d'en faire la description suivante (Figure IV.2) [8-9]:

- Dans l'atmosphère, le mercure se trouve majoritairement sous forme de particules élémentaire $\text{Hg}(0)$,
- Avec les précipitations, le mercure est entraîné sur les sols et dans les eaux sous sa forme Hg^{2+} ,
- Sous l'influence de microorganismes (Bactéries sulfato-réductrices) potentiellement présents dans les boues des lacs et des fleuves, le mercure peut subir une méthylation et se retrouver sous la forme CH_3Hg^+ .

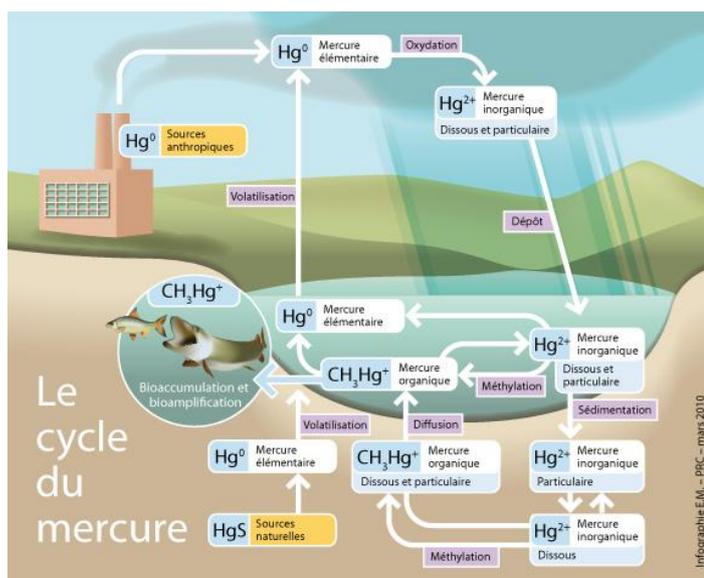


Figure IV.2. Cycle du mercure dans l'environnement [10]

La toxicité du mercure dépend fortement de son degré d'oxydation mais aussi de son état d'agrégation (gazeuse, liquide, solution ou solide). Les vapeurs monoatomiques de mercure diffusent à travers les poumons et pénètrent dans le sang où le mercure fait des liaisons avec les protéines et provoque l'apparition des complexes qui peuvent engendrer de sérieuses altérations du système nerveux central [8].

Les ions mercure (sous forme de Hg_2^{2+} ou Hg^{2+}), une fois pénétrés dans l'organisme humain, vont être retenus et s'y accumuler. L'absorption d'une concentration élevée de Hg^{2+} provoque des brûlures de la cavité buccale, du pharynx et de l'œsophage, accompagnés de nausées et de vomissements. Une absorption chronique de plus faibles concentrations provoque une polyurie chez l'adulte et une acrodynie chez l'enfant, troubles qui regroupent un ensemble de symptômes tels que l'irritabilité, l'insomnie, la photosensibilité et des rougeurs [11].

Le méthylmercure est particulièrement dangereux pour l'Homme à cause de sa diffusion facile à travers les membranes biologiques. Il convient de noter que le méthylmercure s'accumule dans l'organisme. Le principal organe cible du méthylmercure est le cerveau mais peut également provoquer de graves lésions du système nerveux. Le cas le plus connu de contamination au méthylmercure a eu lieu à Minamata, au Japon. La population ayant consommé du poisson contaminé par le méthylmercure provenant d'une évacuation d'effluents industriels. Ce cas a entraîné la mort de plus de 1000 personnes. Maintenant cet empoisonnement est connu comme la maladie de Minamata [11-12].

Chapitre 4 : Application des verres chalcogénures en tant que membranes chimiques pour la détection des ions Hg^{2+}

Le tableau IV.4 présente les valeurs limites de concentration du mercure et de ses composés, notamment les valeurs moyennes d'expositions (VME) définies par l'institut national de recherché et de sécurité :

Tableau IV.4. Valeurs limites de concentration de mercure et de ses dérivés.

	Valeur limite	Les notes
Mercure et composés inorganiques bivalents du mercure, y compris l'oxyde de mercure et le chlorure de mercurique	VME = 0.02 mg.m^{-3} [13]	VME - valeurs limites moyennes d'exposition (sur 8 heures, et en milieu professionnel)
Mercure (composés alcoylés), en Hg	VME = 0.01 mg.m^{-3} [14]	
Mercure (composés aryles et inorganiques), en Hg	VME = 0.1 mg.m^{-3} [14]	
Le mercure dans l'eau de boisson	$1 \mu\text{g.L}^{-1}$ [15]	$(5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1})$
Le mercure dans les eaux de pluies	De 0,05 à $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$ [16]	
Le mercure dans les eaux industrielles	$0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ [17]	$(5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1})$

IV.1.3 Méthodes chimiques et physico-chimiques de dosage du mercure

Les différentes méthodes de dosage du mercure peuvent être classées de la façon suivante :

- ✚ Méthodes massiques,
- ✚ Méthodes volumiques,
- ✚ Méthodes colorimétriques,
- ✚ Méthodes spectroscopiques,
- ✚ Méthodes électrochimiques.

Les inconvénients principaux de trois premières méthodes de dosage de mercure sont leurs sensibilités insuffisantes et impossibilité d'utilisation en dehors du laboratoire.

Le dosage de mercure le plus utilisé dans l'industrie est la méthode spectroscopique. Il en existe plusieurs déclinaisons :

- ✚ la spectroscopie d'absorption atomique en vapeur froide (SAA). La limite de détection de cette méthode atteint la valeur de $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$ [18] ;

- ✚ la spectroscopie de fluorescence atomique (SFA). La détection du mercure par cette technique a une limite de détection plus basse que celle de SAA $\rightarrow 0,013 \mu\text{g.L}^{-1}$ [18] ;
- ✚ l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) est aujourd'hui la technique la plus performante pour le dosage du mercure. Cette technique permet d'atteindre une limite de détection de $0,003 \mu\text{g.L}^{-1}$ [19].

La limite de détection des méthodes spectroscopiques est assez basse. Leurs inconvénients essentiels sont:

- ✚ le coût d'acquisition des appareils est souvent très élevé;
- ✚ l'impossibilité de les utiliser sur place et en continu.

Les capteurs chimiques sont des dispositifs utilisés largement pour le dosage de différents types d'ions depuis plus de 100 ans. L'électrode de verre a été mise au point entre 1906 et 1909 [20-22].

Il n'y a qu'une seule entreprise qui produit le capteur pour la détection d'ion de mercure (2^{++}) à la base de **Ag₂S/HgS** avec une limite de détection environ $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ [23].

Les avantages de cette technique résident principalement dans :

- ✚ le faible coût (≈ 500 € pour une pièce)
- ✚ la possibilité de faire des mesures *in situ* et en continu

La dernière possibilité permet d'envisager des applications telles que la surveillance des eaux de rejets industriels.

IV.1.4 Les capteurs chimiques

Les capteurs chimiques permettent de détecter certaines espèces ioniques dans le milieu aqueux. La partie la plus importante d'un capteur est sa membrane sensible aux ions mesurés. La figure IV.3 présente le schéma d'une des nombreuses classifications des électrodes ion-sélectifs [24]:

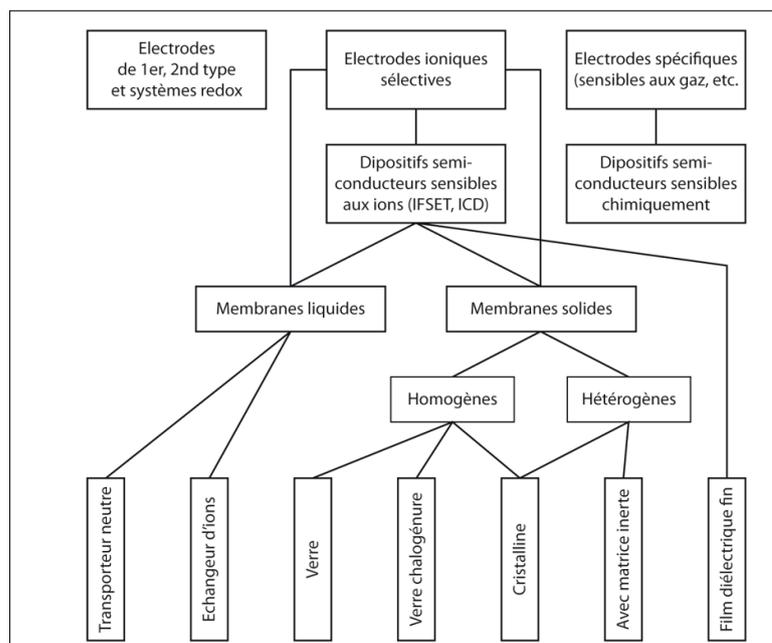


Figure IV.3. Schéma de classification des capteurs chimiques

La figure IV.3 montre que les capteurs avec une membrane en verre chalcogénures appartiennent au groupe des électrodes avec des membranes solide et aussi homogènes. Les capteurs à la base des certaines cristallines et aussi des verres silicates font partie de même groupe.

IV.1.5 Généralités sur les capteurs chimiques potentiométriques

Avant de décrire les propriétés des capteurs chimiques développés, il est important de présenter quelques généralités sur les capteurs chimiques.

IV.1.5.1 Cellule électrochimique

Le système de mesure qui n'est autre qu'une cellule électrochimique (Figure IV.4) comprend généralement:

- a) une électrode de référence qui garantit un potentiel (E_R) constant quelle que soit la solution étudiée;
- b) un capteur chimique dont le potentiel (E_m) est en fonction de la concentration (voir de l'activité ionique) du milieu.

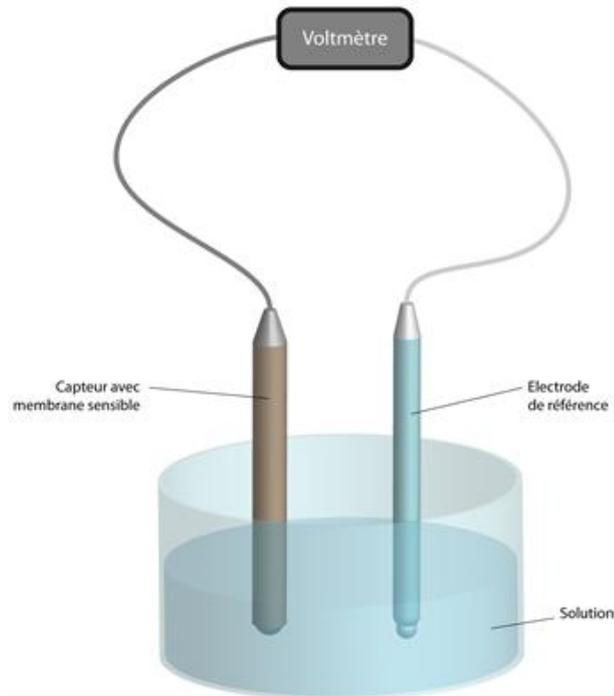


Figure IV.4. Schéma d'une cellule électrochimique

Le schéma d'une cellule électrochimique simplifiée est présenté sur la figure IV.4. Le potentiel du capteur chimique E_m suit la loi de Nernst [25] :

$$E_m = E^0 \pm \frac{RT}{z_i F} \log a_i \quad (\text{IV.1})$$

avec:

a_i → l'activité de l'espèce ionique mesurée ;

E^0 → potentiel standard de la membrane ;

R → constante des gaz ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ;

T → température absolue en Kelvins ;

F → constante de Faraday (96485 Coulomb) ;

z_i → charge de l'espèce ionique mesuré.

En remplaçant l'activité a_i de l'ion i par la concentration c_i et du coefficient d'activité γ_i ($a_i = c_i \gamma_i$), on obtient :

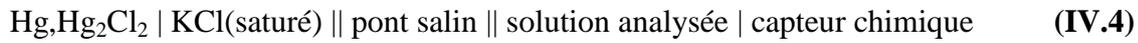
$$E_m = E^0 \pm \frac{RT}{z_i F} \log (c_i \gamma_i) \quad (\text{IV.2})$$

Le potentiel total E de la cellule électrochimique simplifiée est alors donné par la relation suivante :

Chapitre 4 : Application des verres chalcogénures en tant que membranes chimiques pour la détection des ions Hg^{2+}

$$\mathbf{E = E_R + E_m = \text{const} \pm \frac{RT}{z_i F} \log (c_i \gamma_i)} \quad \text{(IV.3)}$$

On peut présenter la cellule électrochimique utilisée autrement:



$$\mathbf{E_R} \quad \mathbf{E_{j1}} \quad \mathbf{E_{j2}} \quad \mathbf{E_m}$$

Où :

$\mathbf{Hg, Hg}_2\mathbf{Cl}_2 \mid \mathbf{KCl(saturé)}$ → électrode au calomel est utilisée comme électrode de référence

\parallel → la double barre représente potentiel de diffusion

$\mathbf{E_{j1}}$ → potentiel de diffusion à l'interface entre la solution d'électrode de référence et la solution du pont salin ;

$\mathbf{E_{j2}}$ → potentiel de diffusion à l'interface entre la solution de l'électrolyte du pont salin et la solution analysée ;

$\mathbf{E_R}$ → potentiel à l'interface Hg, Hg_2Cl_2 ;

$\mathbf{E_m}$ → potentiel à l'interface membrane sélective et la solution analysée.

La différence de potentiel globale est la somme de tous les potentiels inter-faciaux de la cellule.

$$\mathbf{E = E_R + E_{j1} + E_{j2} + E_m} \quad \text{(IV.5)}$$

En supposant que

$$\mathbf{E_R + E_{j1} + E_{j2} = \text{constante}} \quad \text{(IV.6)}$$

La différence de potentiel globale devient identique à celle de l'équation (IV.3). Cependant, le potentiel de diffusion n'est pas toujours constant.

IV.2 Méthodes expérimentales utilisées

Dans ce chapitre nous allons présenter les méthodes expérimentales employées pour l'assemblage des capteurs et la mesure de leurs caractéristiques.

IV.2.1 Assemblage des capteurs

A partir des verres synthétisés, des capteurs ont été préparés avec les compositions suivantes :

AgI(40)-HgS(30)-As₂S₃(30) = SA40

AgI(45)-HgS(27,5)-As₂S₃(27,5) = SA45

AgI(50)-HgS(25)-As₂S₃(25) = SA50

AgI(55)-HgS(22,5)-As₂S₃(22,5) = SA55

AgBr(60)-Ag₂S(20)-As₂S₃(20) = Hg1006

La composition chimique de dernière membrane massive (**Hg1006**) correspond à celle des couches minces dont la sensibilité ionique vis-à-vis Hg^{2+} et le mécanisme de réponse ont été étudiés précédemment [26].

La membrane sensible a une taille typique de 6 mm de diamètre et une épaisseur de l'ordre de 1 à 2 mm. Sur la surface interne de la membrane, une couche d'argent métallique a été déposée en utilisant la pulvérisation cathodique. Le fil de connexion est ensuite attaché à la membrane à l'aide d'une colle conductrice à l'argent. La membrane est ensuite collée dans un tube PVC par une epoxy-résine (Figure IV.5).

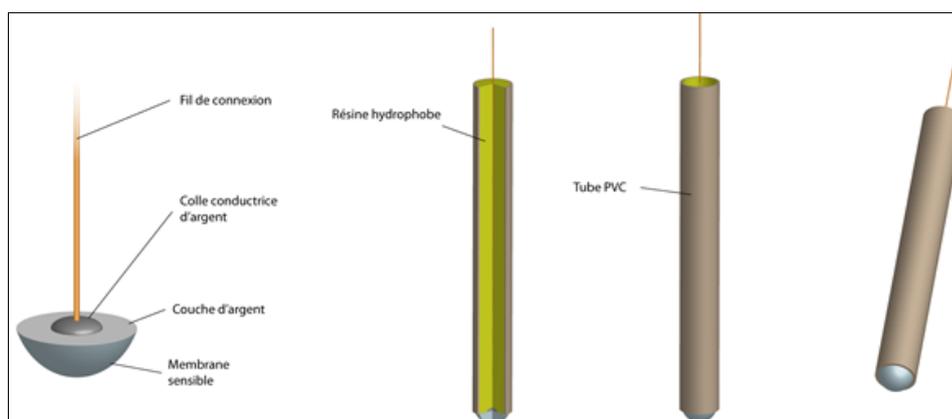


Figure IV.5. Montage d'un capteur chimique avec la membrane sensible à la base de verres chalcogénure

IV.2.2 Méthodes appliqués dans les mesures des caractéristiques potentiométriques

Les caractéristiques mesurées des capteurs sont :

- ✓ la sensibilité
- ✓ la limite de détection
- ✓ la sélectivité en présence des différentes espèces interférentes
- ✓ l'influence de pH
- ✓ la reproductibilité

- ✓ la stabilité à long terme
- ✓ le temps de réponse
- ✓ la durée de vie

Les paramètres principaux des électrodes telles que la sensibilité, le limite de détection, la pente de région linéaire sont mis en évidence sur la figure IV.6.

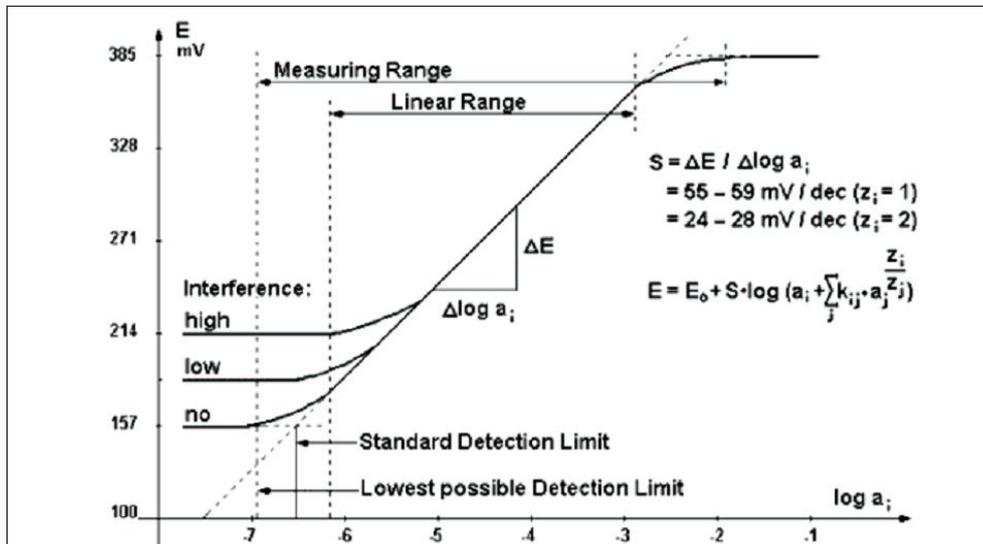


Figure IV.6. Exemple classique d'une calibration d'un capteur chimique

Pour cette étude, nous nous sommes limités à déterminer la sensibilité, la limite de détection, la sélectivité par rapport aux ions interférents, la reproductibilité dans le domaine de la concentration de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et la stabilité à long terme. Les méthodes expérimentales utilisées pour la détermination de ces caractéristiques seront décrites dans les paragraphes suivants.

IV.2.2.1 Sensibilité et limite de détection

La sensibilité est une caractéristique qui définit l'aptitude du capteur à répondre à une certaine espèce ionique dans un milieu liquide. La deuxième caractéristique importante des capteurs chimiques est la limite de détection qui correspond à une concentration limite en dessous de laquelle le capteur n'est plus sensible aux ions mesurés. La sensibilité et la limite de détection ont été mesurées par réalisation des calibrations dans le domaine de concentrations compris entre $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Toutes les calibrations ont été effectuées en appliquant la méthode de titration par ajouts dosés. Tous les ajouts sont introduits dans 100 ml de solution de KNO_3 avec la concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (la force ionique constante). Après introduction des ajouts, un

certain temps est nécessaire pour atteindre le potentiel d'équilibre. Les calibrations durent normalement 2 minutes avec un potentiel qui varie de ± 2 mV.

Les solutions standards ajoutées d' $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ont été préparées par une méthode de dilutions successives. La solution de support avec la force ionique constante était le nitrate de potassium KNO_3 10^{-1} mol.L $^{-1}$ avec pH=2. Cette valeur de pH permet également d'utiliser la concentration des ions au lieu de leur activité et donc d'éviter le calcul des coefficients d'activité des ions. De plus, il stabilise le potentiel de jonction liquide. Afin d'éviter la contamination des solutions standards par les ions Cl^- , on a également utilisé une électrode de référence combiné donc qui contient un pont salin. Dans ce cas on a réussi à minimiser le potentiel de jonction liquide.

IV.2.2.2 Sélectivité en présence d'ions interférents dans les solutions standards

La sélectivité est un paramètre qui montre la possibilité d'utilisation des capteurs chimiques en présence de différentes espèces interférentes dans la solution à mesurer. Plus la valeur du coefficient de sélectivité $K_{Cd^{2+},M^{z+}}$ est faible, plus le capteur chimique est sélectif. Théoriquement, le coefficient de sélectivité est donné par l'équation d'Eisenman-Nicolsky [27] :

$$E = E_0 + (RT/z_x F) \ln (a_x + K_{x,y} a_y) \quad (\text{IV.7})$$

où :

a_x → l'activité de l'espèce primaire X détectée par le capteur,

a_y → l'activité de l'ion interférent Y,

$K_{x,y}$ → coefficient de sélectivité par rapport aux espèces X en présence des ions Y,

z_x → charge de l'espèce ionique primaire X.

Pour déterminer le coefficient de sélectivité, on peut utiliser la méthode préconisée par IUPAC [38]. Il s'agit de la méthode des solutions mixtes avec deux versions correspondant à une :

- Concentration constante des ions interférents
- Concentration variée des ions interférents

La première méthode signifie qu'on utilise comme solution de fond une solution contenant des ions interférents avec une concentration constante. La concentration des espèces primaires est variable.

Au contraire, dans la deuxième méthode, on fixe la concentration des ions primaires et on change la concentration des espèces interférentes. Cette version est utilisée habituellement quand l'influence des ions interférents est forte afin d'éviter un empoisonnement éventuel de la membrane sélective par les espèces interférentes. La concentration utilisée est toujours choisie en fonction de la force d'interférence. Typiquement, lorsque l'interférence est forte, on travaille avec une concentration faible qui est généralement de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol.L⁻¹.

IV.2.2.3 Reproductibilité dans les solutions standards

La reproductibilité du potentiel est un paramètre essentiel pour tester la fiabilité des capteurs. La reproductibilité est étudiée en utilisant une série de mesures consécutives dans des solutions standards. La méthode utilisée est la suivante: les capteurs restent dans une solution pendant 2 minutes puis on relève la valeur de potentiel, après ils sont placés à l'air libre et au bout de 2 minutes on note aussi leur valeur, puis cette procédure est répétée dix fois. Donc, on obtient la reproductibilité du potentiel en fonction du temps. La valeur moyenne du potentiel et surtout l'écart quadratique moyen de cette valeur donne une bonne estimation de la stabilité et de la reproductibilité de la réponse des capteurs.

IV.2.2.4 Stabilité à long terme dans les solutions standards

La stabilité à long terme est un paramètre important car il est surtout lié avec des mesures en continu. Expérimentalement, on étudie cette caractéristique dans une cellule électrochimique fermée hermétiquement pour éviter l'évaporation de solvant et donc le changement de concentration de la solution mesurée. Les études ont été réalisées au minimum durant un mois. Dans le cadre de ce travail, cette mesure n'a pas été effectuée.

IV.3 Résultats et discussions

Nous allons présenter les résultats et les méthodes expérimentales utilisés d'assemblage des capteurs.

IV.3.1 Sensibilité et limite de détection

La réponse typique de meilleurs capteurs est présentée sur la figure IV.7. On constate une réponse non-Nernstienne avec plusieurs pentes.

Chapitre 4 : Application des verres chalcogénures en tant que membranes chimiques pour la détection des ions Hg^{2+}

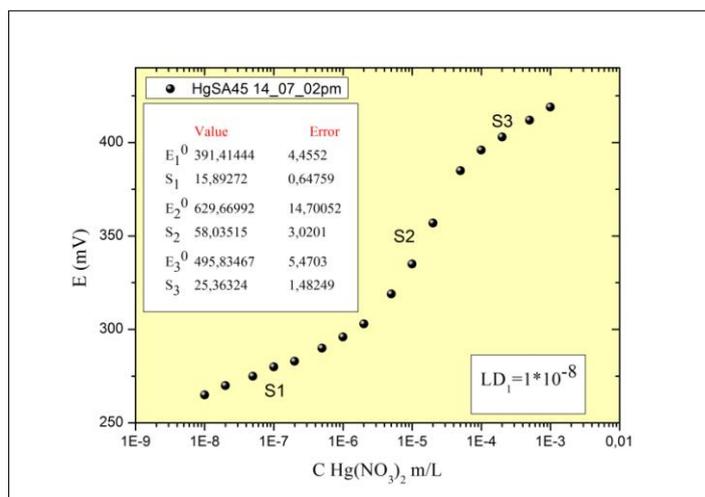


Figure IV.7. Calibration des capteurs de composition SA45

Le tableau IV.5 présente les paramètres de sensibilité ionique de capteurs étudiés en fonction de leur composition. On constate que la composition de membrane vitreuse détermine largement les propriétés de capteurs.

Tableau IV.5. La limite de détection et la pente des électrodes.

N°	Capteur	LD (M)	S1 (mV/pHg)	S2 (mV/pHg)	S3 (mV/pHg)
1	SA40	$1,61 \times 10^{-6}$	-	92,05	-
2	SA45	$1,00 \times 10^{-8}$	15,89	58,04	25,36
3	SA50	$3,56 \times 10^{-6}$	-	56,43	-
4	SA55	$3,03 \times 10^{-6}$	-	116,81	-
5	Hg1006	$6,16 \times 10^{-6}$	-	53,92	-

La meilleure limite de détection est obtenue par le capteur SA45. Presque tous les capteurs mesurés montrent des pentes S qui ne sont pas des pentes théoriques ($S_0 = 29.6$ mV/pHg d'après l'équation de Nernst):

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}^{2+}} = E^0 + S_0 \log a_{\text{Hg}^{2+}} \quad (\text{IV.8})$$

Le mécanisme possible de sensibilité ionique des capteurs sera discuté ultérieurement.

IV.3.2 Sélectivité en présence d'ions interférents

❖ Potassium et sodium

La réponse typique des capteurs SA45 en présence des ions interférents K^+ et Na^+ est présentée sur les figures IV.8 et IV.9. Les coefficients de sélectivité ont été mesurés en utilisant la méthode des solutions mixtes avec une concentration constante des ions interférents de 1 M.

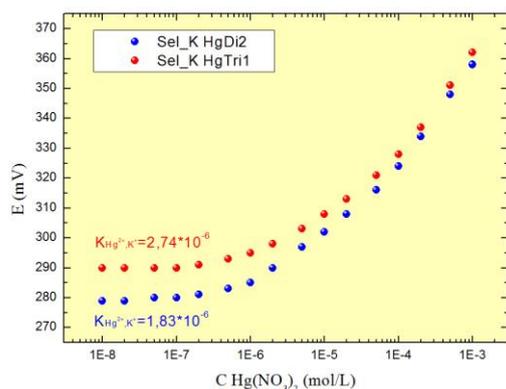


Figure IV.8. Sélectivité de capteurs SA45Di2 (●), SA45Tri1 (●) en présence des ions interférents de K^+

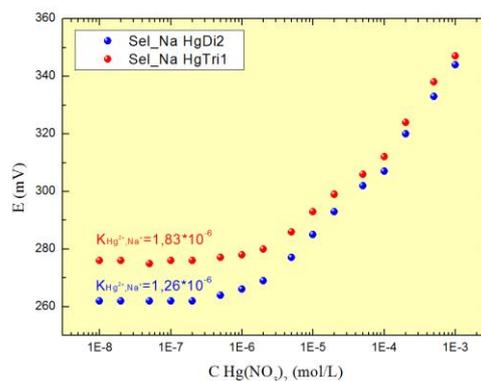


Figure IV.9. Sélectivité de capteurs SA45 Tri1 (●), SA45Di2 (●) en présence des ions interférents de Na^+

Tableau IV.6. Coefficient de sélectivité des capteurs en présence des ions interférents K^+ ou Na^+

Capteur	Concentration de l'ion interférent, mol/L	$K_{\text{Hg}^{2+},\text{K}^+}$	$K_{\text{Hg}^{2+},\text{Na}^+}$
SA45Di2	$\text{C}(\text{K}^+)=1 \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{C}(\text{Na}^+)=1 \text{ mol.L}^{-1}$	$1,83 \times 10^{-6}$	$1,26 \times 10^{-6}$
SA45Tri1		$2,74 \times 10^{-6}$	$1,83 \times 10^{-6}$
SA45AN2		$7,68 \times 10^{-6}$	$1,09 \times 10^{-5}$
Hg1006		$5,82 \times 10^{-6}$	$1,57 \times 10^{-6}$

Dans le tableau IV.7 sont donnés les coefficients de sélectivités des capteurs de Hg^{2+} en présence des ions K^+ et Na^+ trouvés dans la littérature [29-31]:

Tableau IV.7. Coefficient de sélectivité des capteurs Hg^{2+} en présence des ions K^+ et Na^+

N ^o	Type de capteur	K_{Hg^{2+}, K^+}	K_{Hg^{2+}, Na^+}
1	DBPH (di-n-butyl phthalate)	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
2	Based on Kryptofix®5*	$3,55 \times 10^{-5}$	$3,55 \times 10^{-5}$
3	Calix[2]thieno[2]pyrrole	$7,1 \times 10^{-1}$	$8,8 \times 10^{-1}$

*Kryptofix®5=1,13-Bis(8-quinolyl)-1,4,7,10,13-pentaoxadecane,8,8-(1,4,7,10,13-Pentaoxadecylène)-diquinolin

Les résultats montrent que les ions alcalins sont faiblement interférents pour les capteurs développés. Leur sélectivité est nettement supérieure aux membranes commerciales. Seule la membrane Kryptofix®5* montre les résultats comparables à nos capteurs.

❖ Calcium et nickel

Les résultats similaires ont été trouvés en présence des ions alcalino-terreux (Ca^{2+}) et Ni^{2+} (Figures IV.10 et IV.11, Tableaux IV.8).

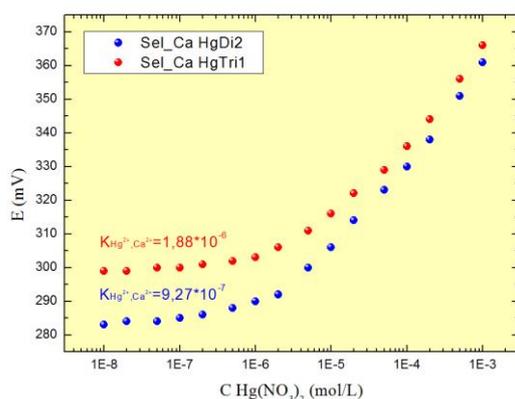


Figure IV.10. Sélectivité de capteurs SA45Tri1 (•), SA45Di2 (•) en présence des ions interférents de Ca^{2+}

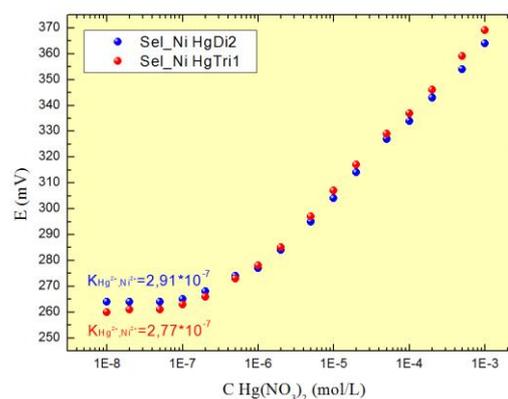


Figure IV.11. Sélectivité de capteurs SA45Tri1 (•), SA45Di2 (•) en présence des ions interférents de Ni^{2+}

Tableau IV.8. Coefficient de sélectivité des capteurs en présence des ions interférents Ca^{2+} ou Ni^{2+}

Capteur	Concentration de l'ion interférent, mol/L	$K_{Hg^{2+}, Ca^{2+}}$	$K_{Hg^{2+}, Ni^{2+}}$
SA45Di2	$C(Ca^{2+}) = mol.L^{-1}$ $C(Ni^{2+}) = mol.L^{-1}$	$9,27 \times 10^{-7}$	$2,77 \times 10^{-7}$
SA45Tri1		$1,88 \times 10^{-6}$	$2,91 \times 10^{-7}$
SA45AN2		$3,79 \times 10^{-6}$	$2,81 \times 10^{-6}$
Hg1006		$7,31 \times 10^{-6}$	$3,27 \times 10^{-6}$

Chapitre 4 : Application des verres chalcogénures en tant que membranes chimiques pour la détection des ions Hg^{2+}

Le tableau IV.9 présente les coefficients de sélectivités des capteurs de Hg^{2+} en présence des ions Ca^{2+} et Ni^{2+} trouvés dans la littérature [29-33].

Tableau IV.9. Coefficient de sélectivité des capteurs Hg^{2+} en présence des ions Ca^{2+} et Ni^{2+}

N°	Type de capteur	$K_{\text{Hg}^{2+},\text{Ca}^{2+}}$	$K_{\text{Hg}^{2+},\text{Ni}^{2+}}$
1	DBPH (di-n-butyl phthalate)	$5,9 \times 10^{-3}$	-
2	Based on Kryptofix®5*	$3,16 \times 10^{-5}$	$3,16 \times 10^{-4}$
3	TEHP (tris(2-ethylhexyl) phosphate)	$4,12 \times 10^{-5}$	-
4	BTCH (1,2-bis-(N'-benzoylthioureido)cyclohexane)	-	$1,99 \times 10^{-5}$

Cette fois encore les capteurs développés montrent une sélectivité très prometteuse pour les applications analytiques et bien meilleure que les dispositifs connus.

❖ *Cadmium, plomb et cuivre*

Les coefficients de sélectivité en présence des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} ont été mesurés en utilisant la deuxième méthode des solutions mixtes c'est-à-dire on fixe la concentration des ions primaires et on varie la concentration des ions interférents. On utilise cette version quand la sélectivité d'un capteur en présence des ions interférents est relativement faible, afin d'éviter l'empoisonnement éventuel de la membrane par les espèces interférents. On a supposé que les ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} entrent dans cette catégorie.

❖ *Sélectivité en présence des ions Cd^{2+}*

La sélectivité vis-à-vis des ions Cd^{2+} dépend fortement de la composition de membrane vitreuse. Le potentiel des meilleures membranes SA45 dans les solutions $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ change uniquement en fonction de la concentration de nitrate de mercure(II) (Figure IV.12). Autrement dit, ces membranes ne sont pas sensibles aux ions Cd^{2+} et possèdent une sélectivité importante en présence de cadmium soit un coefficient de sélectivité très faible, $K_{\text{Hg}^{2+},\text{Cd}^{2+}} < 1 \times 10^{-8}$. Au contraire, les membranes plus riche en AgI, SA55, montrent une sensibilité significative vers Cd^{2+} (Figure IV.13) soit une faible sélectivité.

Chapitre 4 : Application des verres chalcogénures en tant que membranes chimiques pour la détection des ions Hg^{2+}

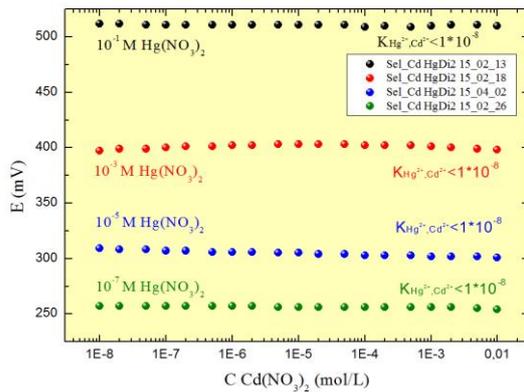


Figure IV.12. Sélectivité de capteur HgSA45_Di2 en présences des ions Cd^{2+}

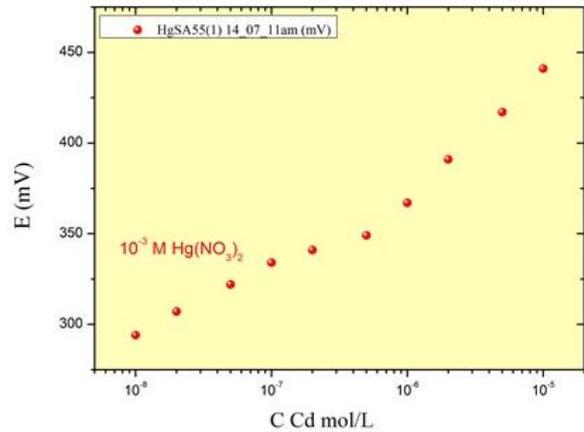


Figure IV.13. Sélectivité de capteur HgSA55 en présences des ions Cd^{2+}

❖ Sélectivité vis-à-vis des ions Pb^{2+} et Cu^{2+}

La même tendance a été trouvée en présence des ions Pb^{2+} et Cu^{2+} . Les meilleurs capteurs SA45 montrent une très bonne sélectivité, soit $K_{\text{Hg}^{2+},\text{M}^{2+}} < 1 \times 10^{-8}$, $\text{M} = \text{Pb}, \text{Cu}$ (Figure IV.14 et IV.15).

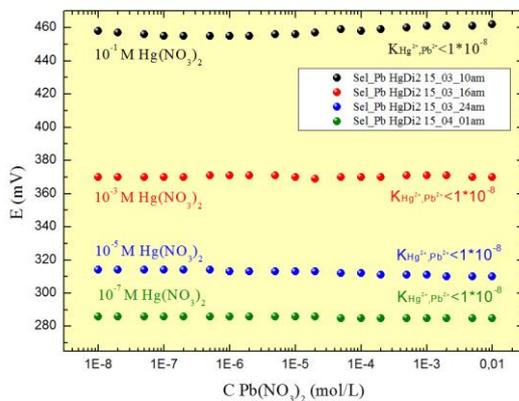


Figure IV.14. Sélectivité de capteur SA45Di2 en présence des ions Pb^{2+}

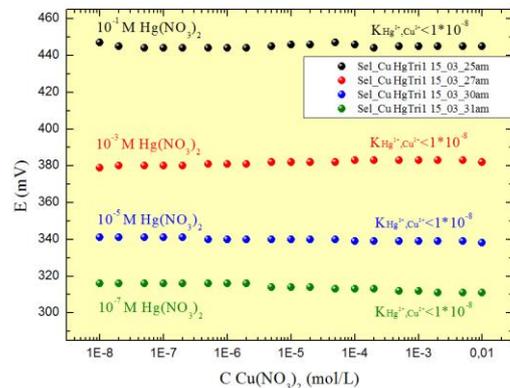


Figure IV.15. Sélectivité de capteur SA45Tri1 en présence des ions Cu^{2+}

Les coefficients de sélectivités des autres types de membranes vis-à-vis Cd^{2+} , Pb^{2+} ou Cu^{2+} sont présentés dans le tableau IV.10 [29-33]. Ce tableau met en évidence une sélectivité insuffisante pour les capteurs à base de membranes organiques.

Tableau IV.10. Coefficient de sélectivité des capteurs Hg^{2+} en présence des ions Cd^{2+} , Pb^{2+} ou Cu^{2+}

N°	Type de capteur	$K_{Hg^{2+},Cd^{2+}}$	$K_{Hg^{2+},Pb^{2+}}$	$K_{Hg^{2+},Cu^{2+}}$
1	DBPH (di-n-butyl phthalate)	$4,9 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-2}$	-
2	Based on Kryptofix®5*	$1,4 \times 10^{-1}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$
3	TEHP (tris(2-ethylhexyl) phosphate)	$5,02 \times 10^{-5}$	$6,84 \times 10^{-5}$	$3,99 \times 10^{-5}$
4	BTCH (1,2-bis-(N'-benzoylthioureido)cyclohexane)	-	$3,2 \times 10^{-3}$	-

❖ Influence du pH

L'influence du pH sur la réponse de capteurs Hg^{2+} a été étudiée dans les solutions de nitrate de mercure(II) avec les concentrations : 10^{-7} mol.L⁻¹, 10^{-5} mol.L⁻¹ et 10^{-3} mol.L⁻¹. Le pH a été évolué de 2 à 9 en ajoutant les solutions KOH avec différentes concentrations (8 mol.L⁻¹, 0.1 mol.L⁻¹, 0.01 mol.L⁻¹). Les résultats montrent que les potentiels de capteurs de mercure changent en fonction de pH (Figure IV.16) mais la forme des courbes reste sensiblement invariante. Autrement dit, la différence du potentiel $\Delta E_{57}(pH) = E_{pHg5}(pH) - E_{pHg7}(pH) \approx const1$ ou $\Delta E_{35}(pH) = E_{pHg3}(pH) - E_{pHg5}(pH) \approx const2$ ne dépend que faiblement du pH indiquant que les capteurs ne sont pas sensibles aux ions H^+ ou OH^- . Ce type de comportement, d'une part, est lié au diagramme de Pourbaix (Figure IV.1) et, d'autre part, au potentiel de jonction liquide ($\Delta E_j = E_{solution1} - E_{solution2}$).

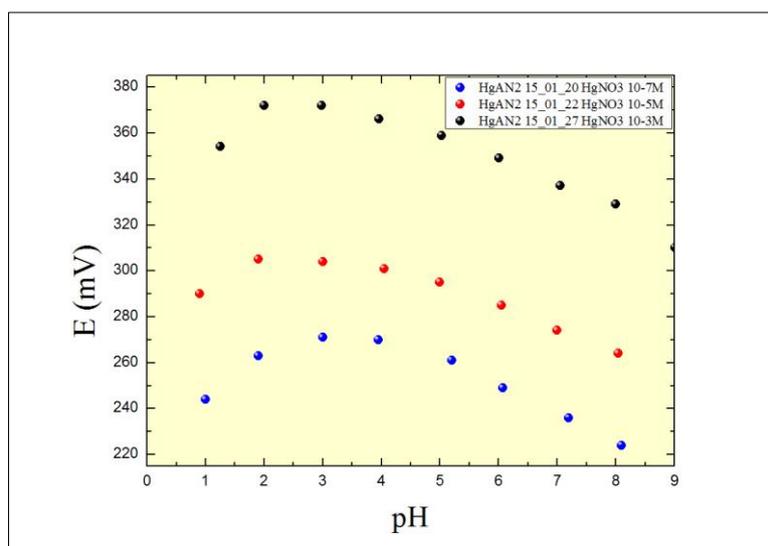


Figure IV.16. Influence de pH sur la réponse de capteur SA45AN2.

Les courbes possèdent un maximum autour de 2.5-3.5 pH. La diminution du potentiel dans le milieu plus basique ($pH \geq 3.5$) correspond à la diminution de l'activité de forme

ionique $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ soit liée à la formation de HgO , soit des complexes $[\text{Hg}(\text{OH})]^+$, $[\text{Hg}(\text{OH})_2]^0$, $[\text{Hg}(\text{OH})_3]^-$. Dans le milieu plus acide ($\text{pH} \leq 2.5$), les protons, qui sont beaucoup plus mobiles par rapport aux autres ions, produisent le potentiel de jonction liquide et diminuent le potentiel de cellule électrochimique. Néanmoins, ces deux phénomènes n'empêchent pas la détection de mercure.

IV.3.3 Reproductibilité dans les solutions standards

Les mesures de reproductibilité ont été faites dans le domaine des concentrations compris entre 10^{-3} et 10^{-7} M. Les études étaient réalisées sur les capteurs SA50 et Hg1006. Les résultats typiques sont présentés sur les figures IV.17 et IV.18.

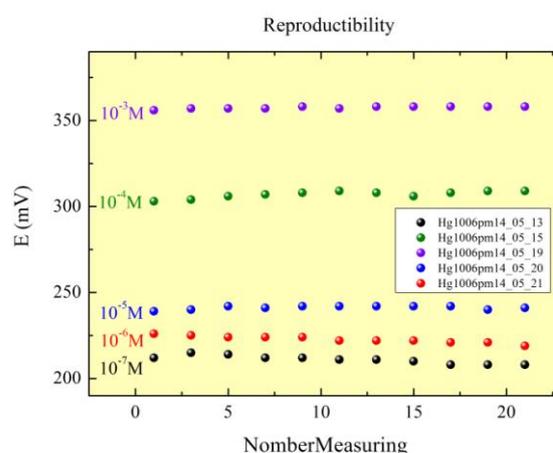
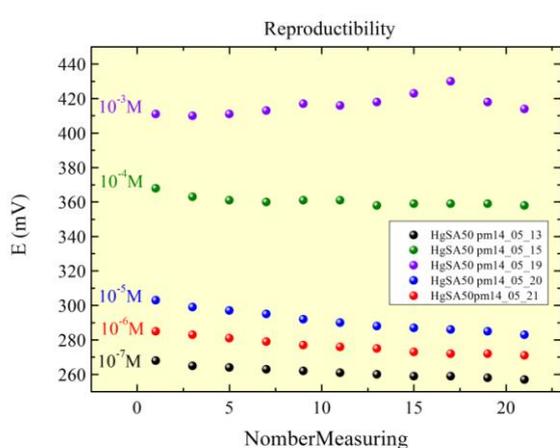


Figure IV.17. Reproductibilité de capteur SA50. Figure IV.18. Reproductibilité de capteur Hg1006

On constate que la reproductibilité de potentiel lors des mesures consécutives est raisonnablement correcte:

- $\pm 5\text{mV}$ pour la concentration 10^{-3}M
- $\pm 2\text{mV}$ toutes les autres concentrations.

Les capteurs SA50 ne sont pas les meilleurs. Par conséquent, on peut espérer d'avoir une reproductibilité supérieure avec des capteurs SA45. Par exemple, le capteur Hg1006 possède une reproductibilité de l'ordre $\pm 2\text{mV}$ dans toutes les concentrations étudiées.

IV.3.4 Stabilité à long terme dans les solutions standards

La stabilité à long terme a également été étudiée au début de travaux pendant environ un mois. Les résultats sont présentés sur les figures IV.19 et IV.20.

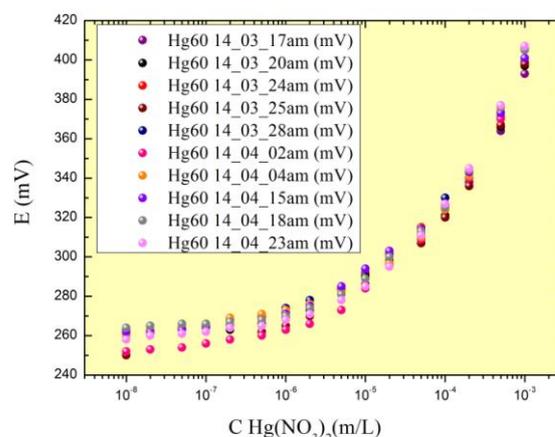
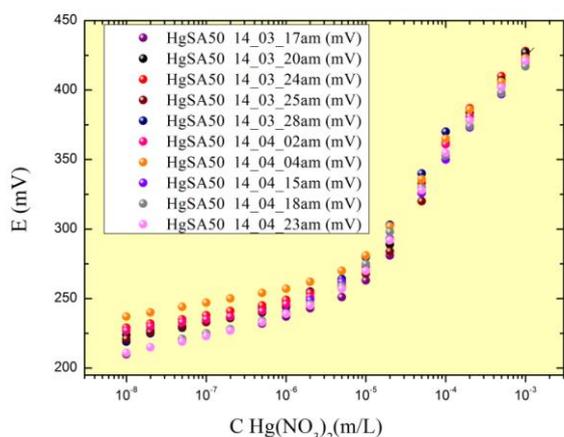


Figure IV.19. Calibrations du capteur SA50 et *Figure IV.20.* Calibrations du capteur Hg1006 pendant la période du 17.03.2014 au 23.04.2014 pendant la période du 17.03.2014 au 23.04.2014

On voit que les changements du potentiel les plus significatives ($224 \pm 14 \text{ mV}$ pour SA50 et $257 \pm 7 \text{ mV}$ pour Hg1006) sont dans les domaines de basses concentrations ($10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} - 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). Dans les domaines des concentrations relativement élevés ($10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} - 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) ils sont de ($422 \pm 5 \text{ mV}$ pour SA50 et $400 \pm 7 \text{ mV}$ pour Hg1006). On note que la stabilité à long terme reste également raisonnable.

IV.4 Dosage de mercure dans des eaux naturelles de la région de Saint-Omer

Les capteurs développés étaient utilisés pour le dosage de mercure dans des eaux naturelles de la région de Saint Omer. Dans un premier temps, il fallait établir la méthode de dosage et trouver les conditions de calibrations. Ensuite, nous allons concrétiser les paramètres de capteurs dans les différents types d'eau et à divers pH variables.

IV.4.1 Calibration des capteurs dans les solutions $10^{-3} \text{ M KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ distillée (DW)

Les calibrations dans les solutions $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (DW) sans ajustement du pH (pH = 2) montrent une sensibilité relative des capteurs (Figure IV.24). Néanmoins, on constate un potentiel plutôt constant entre 5×10^{-8} et $2 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

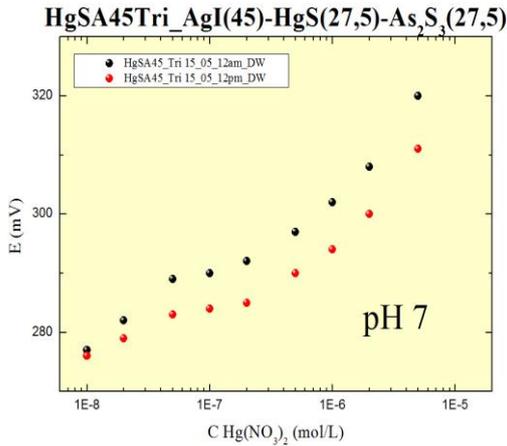


Figure IV.21. Calibration des capteurs HgSA45Tri dans les solutions $Hg(NO_3)_2/10^{-3} M KNO_3$ (DW).

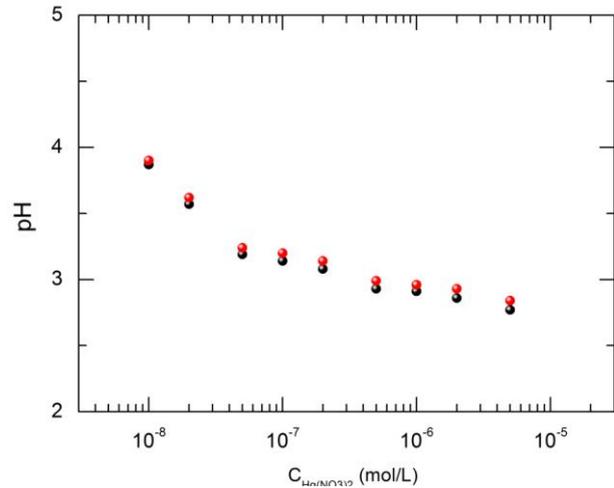


Figure IV.22. Changement de pH dans les solutions $Hg(NO_3)_2/10^{-3} M KNO_3$ (DW).

Les mesures de pH indiquent une augmentation de l'acidité avec pH_{Hg} (Figure IV.22) due aux solutions standard $Hg(NO_3)_2$ qui sont acidifiées à $pH = 2$. Les changements les plus significatifs apparaissent dans les solutions diluées, $C_{Hg^{2+}} \leq 5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$. Par conséquent, les mesures de capteurs dans le domaine de concentration $C_{Hg^{2+}} \leq 2 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ sont légèrement fiable et peuvent correspondre au changement de l'activité des ions Hg^{2+} avec le pH (Figure IV.22). La stabilisation de l'acidité des solutions standard à $pH = 3$ donne un résultat raisonnable, mais la limite de détection reste constante à $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ (20 ppb Hg) (Figure IV.23).

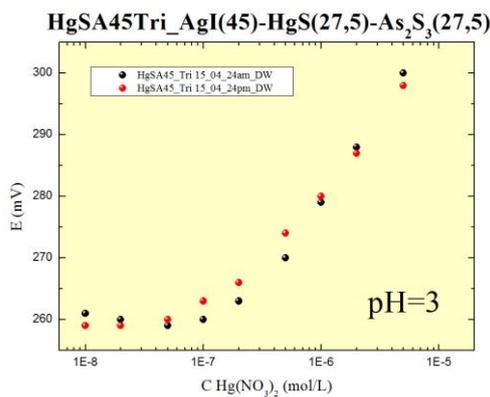


Figure IV.23. Calibration des capteurs SA45Tri dans les solutions $Hg(NO_3)_2/10^{-3} M KNO_3$ (DW) à $pH=3$.

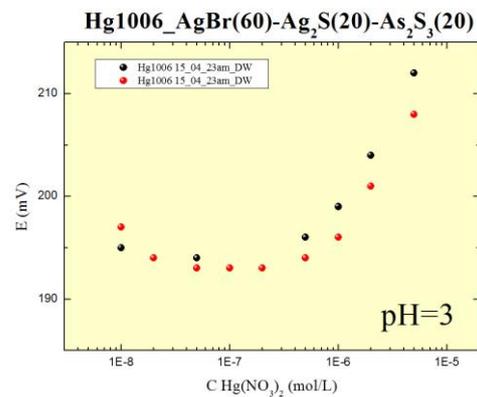


Figure IV.24. Calibration des capteurs Hg1006 dans les solutions $Hg(NO_3)_2/10^{-3} M KNO_3$ (DW) à $pH=3$.

Le capteur Hg1006 avec une faible sensibilité donne la limite de détection de $5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure IV.24).

IV.4.2 Utilisation d'eau de marais comme solvant

Dans la pratique analytique on utilise souvent les eaux naturelles pures comme solvant afin de minimiser l'effet de matrice sur les résultats de calibration [34]. Nous avons pris l'eau de marais avec une concentration en Hg inférieur à 1 ppb (Tableau II.5, partie I-chapitre 2) pour préparer les solutions standard $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. La figure IV.25 montrent des résultats de calibrations.

On constate que l'allure des courbes de calibration d'un échantillon du milieu naturelle est similaire à celle en milieu KNO_3 . La différence principale consiste au niveau du potentiel des capteurs. Ils sont plus bas (≈ -120 mV) par rapport aux solutions standard $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-3}M KNO_3 (DW). Cette différence peut être liée aux deux facteurs : (i) la présence des espèces complexants (acides humiques, fulviques et d'autres substances organiques et/ou inorganiques) dans les eaux naturelles, et/ou (ii) l'influence de pH sur l'activité de forme ionique $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$.

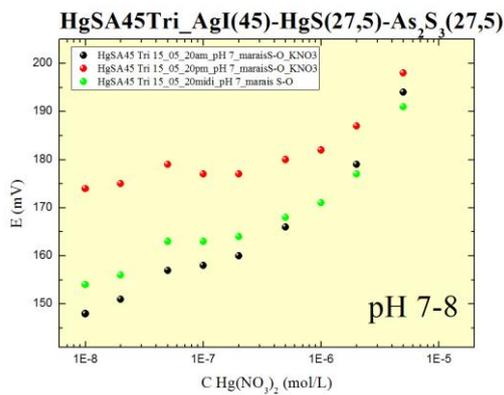


Figure IV.25. Calibration des capteurs SA45Tri dans les solutions standard (●) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ (marais), (●) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/10^{-3}\text{M}$ $\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (marais), (●) $\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (marais).

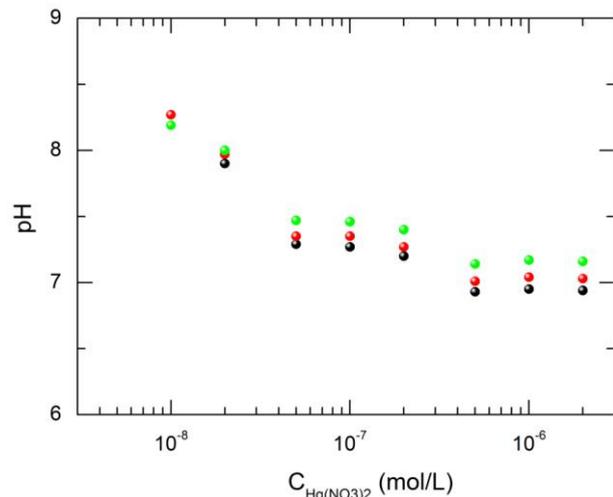
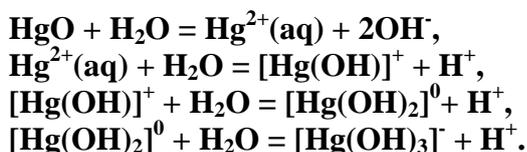


Figure IV.26. pH de solutions standard (●) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ (marais), (●) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/10^{-3}\text{M}$ $\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (marais), (●) $\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (marais).

Les eaux naturelles possèdent un pH neutre ($\text{pH} \approx 8$). Les ajouts dosés des solutions standards concentrées $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{pH}=2$ augmentent l'acidité mais le pH reste neutre, $7 \leq \text{pH} \leq 8$ (Figure IV.26). Cette différence de pH diminue l'activité des ions $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ (Figure IV.27) [35] :



$$\log K_0 = -25.7 \quad (\text{IV.9})$$

$$\log K_1 = -3.4 \quad (\text{IV.10})$$

$$\log K_2 = -2.6 \quad (\text{IV.11})$$

$$\log K_3 = -14.7 \quad (\text{IV.12})$$

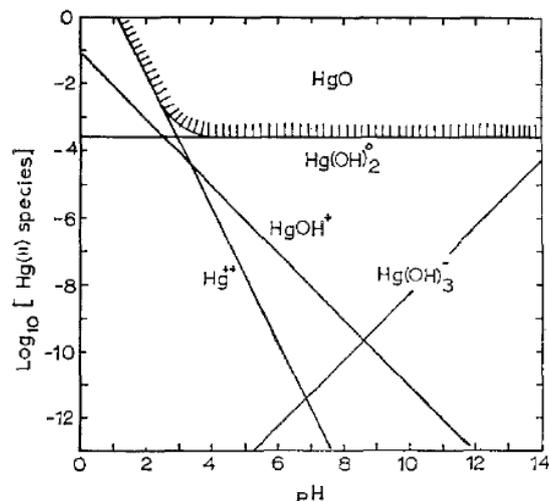


Figure IV.27. *Activité thermodynamique de formes ioniques et complexes des espèces Hg(II) en équilibre avec HgO en fonction de pH (température ambiante).*

La figure IV.27 présente que l'activité des ions $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ diminue de 8 ordres de grandeur entre pH 4 et pH 8. Cette diminution doit être accompagnée par une diminution du potentiel de capteur SA45 d'environ de $\Delta E = -S_1 \times 8 = -15.89 \text{ mV/pHg} \times 8 (\text{pHg}) = -127.12 \text{ mV}$. Cette différence calculée ΔE est comparable avec des valeurs expérimentales. Autrement dit, les capteurs développés sont sensibles aux formes ioniques $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ jusqu'aux valeurs très basses de l'ordre $\approx 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ (0.2 ng Hg.L^{-1} ou 0.2 ppt Hg). Néanmoins, afin de pouvoir doser le mercure à ce niveau de concentrations, il faut trouver des moyens de fixer le pH ou de le compenser lors de mesures in situ et en continu. Dans la situation actuelle dans les eaux naturelles, nous sommes limité à une valeur approximative de $(5-10) \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ soit 10-20 ppb Hg.

IV.4.3 Dosage de Hg dans des échantillons de la zone industrielle et du centre-ville

Les mesures des eaux de la zone industrielle et du centre-ville ont été réalisées en utilisant des calibrations dans les solutions $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/10^{-3} \text{ M KNO}_3$ préparée uniquement avec de l'eau de marais. Les eaux de la zone industrielle et les rejets du centre-ville ont été mesurées sans ajout de KNO_3 . Toutes les mesures ont été faites sans ajustement de l'acidité dans un domaine $7 \leq \text{pH} \leq 8$. La réponse des capteurs est présentée sur les figures IV.28 et IV.29.

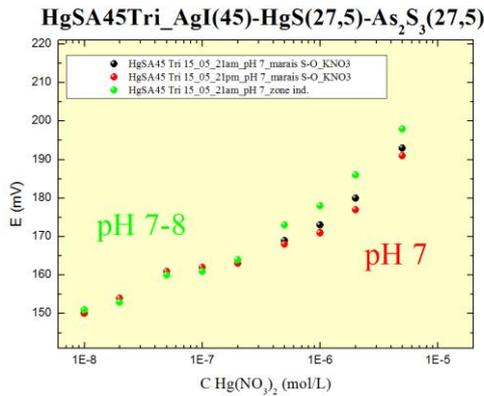


Figure IV.28. Calibrations des capteurs SA45Tri dans les solutions (●) $Hg(NO_3)_2/10^{-3}$ M KNO_3 /eau de marais, (●) et dans les solutions (●) $Hg(NO_3)_2$ /eau de la zone industrielle

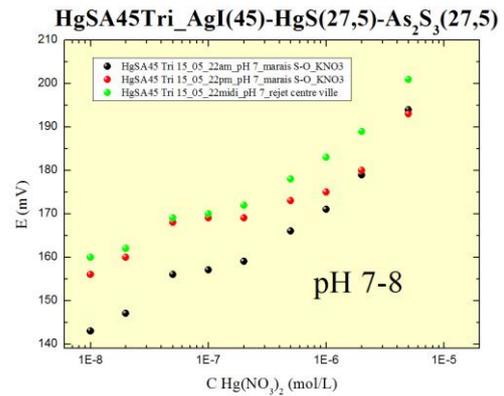


Figure IV.29. Calibrations des capteurs SA45Tri dans les solutions (●) $Hg(NO_3)_2/10^{-3}$ M (●) KNO_3 /eau de marais, et dans les solutions (●) $Hg(NO_3)_2$ /eau du centre-ville

Nous pouvons constater que les capteurs donnent des résultats très similaires ou presque identiques. A basses concentrations, $(1-5) \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹, on observe une agmentation du potentiel liée au diminution de pH avec une augmentation simultanée de l'activité des ions Hg^{2+} (aq). A concentrations plus élevées, 1×10^{-7} M $\leq C_{Hg(NO_3)_2} \leq 5 \times 10^{-6}$ M, le pH varie légèrement et les capteurs répondent aux ajouts de $Hg(NO_3)_2$. La limite de detection est $\approx 1 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹ soit 20 ppb. Ces mesures montrent que la concentration de mercure dans les eaux naturelles, industrielles ou dans les rejets de centre-ville est inférieur à 20 ppb Hg, en accord avec des résultats ICP-MS.

IV.5 Mécanismes possibles de sensibilité ionique vis-à-vis des ions Hg^{2+}

Les études précédentes de la réponse ionique de couches minces $AgBr-Ag_2S-As_2S_3$ en utilisant (i) les mesures électrochimiques, (ii) l'échange de traceur radioactif ^{110m}Ag entre les solutions $AgNO_3$ ou $Hg(NO_3)_2$ et la membrane sensible, ainsi (iii) les mesures de composition chimique de la membrane en fonction du temps de contact et de la concentration de solution $Hg(NO_3)_2$ à l'aide de spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et SNMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) ont montré un mécanisme compliqué de sensibilité ionique [36]. Tout d'abord, les mesures spectroscopiques ont mis en évidence la substitution Ag/Hg dans une couche superficielle de la membrane sensible. La spéciation chimique de mercure substitué était identique à celle dans les verres $HgBr_2-Ag_2S-As_2S_3$. Les couches minces $AgBr(HgBr_2)-Ag_2S-As_2S_3$ ont montré une réponse non-Nernstienne dans le domaine 10^{-8} M $\leq C_{Hg(NO_3)_2} \leq 10^{-1}$ M avec 3 pentes différentes :

Chapitre 4 : Application des verres chalcogénures en tant que membranes chimiques pour la détection des ions Hg^{2+}

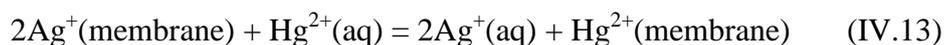
$$-S_1 \approx 30 \text{ mV/pHg}, 10^{-8} \text{ M} \leq C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \leq 3 \times 10^{-6} \text{ M};$$

$$- S_2 = 90\text{-}110 \text{ mV/pHg}, 3 \times 10^{-6} \text{ M} < C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \leq 10^{-3} \text{ M};$$

$$- S_3 \approx 60 \text{ mV/pHg}, C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} > 10^{-3} \text{ M}.$$

Ces résultats sont similaires à la réponse ionique de nos capteurs $\text{HgS-AgI-As}_2\text{S}_3$ et plus particulièrement de SA45. Par conséquent, on suppose trois régimes de sensibilité ionique :

(1) Echange ionique dans le domaine $C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \leq 3 \times 10^{-6} \text{ M}$



Ce régime d'échange ionique est caractérisé par une phase active mixte (Hg/Ag).

(2) Régime intermédiaire entre l'échange ionique idéal et le modèle de « two-phase patchwork », $3 \times 10^{-6} \text{ M} < C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \leq 10^{-4} \text{ M}$.

(3) « Two-phase patchwork », $C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} > 10^{-4} \text{ M}$.

Ce régime prédit l'existence de deux phases actives séparées: (a) à base de mercure, et (b) à base d'Ag.

A l'état actuel, on ne peut ni confirmer, ni contester ce mécanisme de complexe qui nécessite des études complémentaires spécifiques, afin de comprendre le comportement inhabituel de nos capteurs.

IV.6 Conclusion

Les capteurs à base de verres $\text{HgS-AgI-As}_2\text{S}_3$ montrent une sensibilité ionique élevée vis-à-vis des ions Hg^{2+} dans les solutions aqueuses. Les meilleurs capteurs SA45 avec la composition de membrane sensible $(\text{AgI})_{0.45}(\text{HgS})_{0.275}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.275}$ possèdent une limite de détection de l'ordre $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ (2 ppb Hg) dans les solutions standard $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{pH}=2$ et montrent une très bonne sélectivité en présence de plusieurs cations interférents : Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , et Cu^{2+} . La reproductibilité de potentiel lors des mesures consécutives et la stabilité à long terme sont suffisamment élevées pour l'utilisation de capteurs *in situ* et en continu.

Les capteurs développés ont été utilisés pour doser le mercure dans les eaux naturelles, industrielles et dans les rejets de centre-ville de la région de Saint-Omer. Dans les trois types d'eaux, la concentration de mercure étaient inférieure à 20 ppb en accord avec les mesures ICP-MS.

La difficulté principale de capteurs pour les mesures *in situ* et en continu consiste en équilibre chimique et transformations des ions $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ en fonction de pH. L'activité de forme ionique $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ reste constante uniquement dans le milieu acide, $\text{pH} \leq 2$. Les

Chapitre 4 : Application des verres chalcogénures en tant que membranes chimiques pour la détection des ions Hg^{2+}

capteurs montrent une sensibilité extraordinaire vis-à-vis des ions libres $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ de l'ordre $\approx 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ soit 0.2 ng.L^{-1} ou 0.2 ppt dans les eaux naturelles mais la limite pratique du dosage reste au niveau de $10\text{-}20 \text{ ppb Hg}$. Des études complémentaires spécifiques sont nécessaires pour trouver les moyens de fixation ou de compensation de pH lors de mesures *in situ* et en continu avec une amélioration possible de la limite de détection d'un facteur de 10 à 1000 .

Références

- [1] F.-X. Reichl, *Guide pratique de Toxicologie*. De Boeck Université (2004).
- [2] J.F.Thomassin, S.Touze, Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols ; les eaux et les boues de sédiments. BRGM/RP-51890-FR. Juin 2003.
- [3] Y.Y. Lure Y.Y. *Hand book of analytical chemistry*. 1971.
- [4] C. Legein, «Cours de chimie des solutions en ligne - Université du Maine ».
- [5] R. Ebinghaus, S. G. Jennings, W. H. Schroeder, T. Berg, T. Donaghy, J. Guentzel, C. Kenny, H. H. Kock, K. Kvietkus, et W. Landing, *Atmospheric Environment* vol. 33 18(1999) 3063-3073.
- [6] J. O. Nriagu, *Nature* 338-6210 (1989) 47-49.
- [7] E. C. Gouvernement du Canada, « Environnement Canada - Pollution et déchets – Le mercure dans l’environnement.
- [8] C. Bliefert, R. Perraud, *Chimie de l’environnement: air, eau, sols, déchets*. De Boeck Université, 2001.
- [9] N. Manouchehri, S. Besancon, et A. Bermond, « Spéciation chimique et biodisponibilité du mercure dans les sols et les sédiments ».
- [10] CNRS, « Prévention du risque chimique - Mercure, cycle et toxicité ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.prc.cnrs-gif.fr/spip.php?rubrique42>.
- [11] F.-X. Reichl, *Guide pratique de Toxicologie*. De Boeck Université (2004).
- [12] S. G. Gilbert, *A small dose of toxicology: The health effects of common chemicals*. CRC Press (2004).
- [13] <http://www.legifrance.gouv.fr/affichCodeArticle.do?cidTexte=LEGITEXT000006072050&idArticle=LEGIARTI000018490740&dateTexte=&categorieLien=cid>.
- [14] <http://www.inrs.fr/accueil/produits/mediatheque/doc/publications.html?refINRS=E0546>.
- [15] Fac-similé JO du 06/02/2007, texte 0017. Disponible sur: http://www.legifrance.gouv.fr/jopdf/common/jo_pdf.jsp?numJO=0&dateJO=20070206&numTexte=00017&pageDebut=00017&pageFin=.
- [16] Service des eaux- Seine-Normandie, « Le mercure dans l’eau ».
- [17] « L’Office national de l’eau et de l’assainissement (ONEA). <http://www.oneabf.com/espace-clients/44les-reglements/129-les-eaux-usees-industrielles.html>.
- [18] Centre d’expertise en analyse environnementale du Québec, « Détermination du mercure : méthode par spectrophotométrie d’absorption atomique, formation de vapeur ».
- [19] <http://www.perkinelmer.com/default.xhtml>.
- [20] M. Cremer, zugleich ein Beitrag zur Lehre von Polyphasischen Elektrolytketten. *Z. Biol.* 47-56 (1906).

Chapitre 4 : Application des verres chalcogénures en tant que membranes chimiques pour la détection des ions Hg²⁺

- [21] F. Haber, Z. Klemensiewicz. Über elektrische Phasengrenzkräfte. Zeitschrift für Physikalische Chemie. Leipzig (1909).
- [22] W. S. Hughes, *Journal of the Chemical Society* 44 (1922) 2860
- [23] <http://www.nico2000.net/datasheets/electrodes.html>
- [24] Y. G. Vlasov et E. A. Bychkov, *ion-selective electrode* 9 (1987) 5-93.
- [25] W.E. Morf, The principle of ion-selective electrodes and of membrane transport, *Akadémiai Kiado*, Budapest (1981).
- [26] M. Miloshova, E. Bychkov, V. Tsegelnik, V. Strykanov, H. Klewe-Nebenius, M. Bruns, W. Hoffmann, P. Papet, J. Sarradin, A. Pradel, M. Ribes, *Sensors and Actuators B* 57 (1999) 171–178
- [27] Glass electrodes for hydrogen and other cations. Principle and practice. Ed. by G. Eisenman, *Marcel Dekker*, NY (1967).
- [28] IUPAC recommendations for nomenclature of ion selective electrodes, *Pure Appl. Chem.* 48 (1970) 127.
- [29] A.K. Hassan, Chemical Sensor for Determination of Mercury in Contaminated Water, *Modern Chemistry & Applications* (2013).
- [30] A. A Ismaiel, M. K. Aroua, R. Yusoff, *American Journal of Analytical Chemistry* 3(2012)859-865
- [31] I. Abbas, *International Journal of Chemistry* 4 (2012) 1.
- [32] J. Jumal, B. M. Yamin, M. Ahmad, L. Y. Heng, *APCBEE Procedia* 3 (2012) 116 – 123
- [33] L. Pérez-Marín, E. Otazo-Sánchez, G. Macedo-Miranda, P. Avila-Pérez, J. Alonso Chamarod, H. López-Valdivia. The Royal Society of Chemistry (2000).
- [34] M. Miloshova, B. L. Seleznev, E. A. Bychkov, *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 373-375.
- [35] M. G. MacNaughton, R. O. James, *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 431-440.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse a été d'aborder la problématique de la pollution de l'eau en identifiant les polluants présents en sortie de deux stations d'épuration ainsi que dans le milieu naturel. De nouveaux capteurs à base de verres de chalcogénures ont été développés pour détecter de façon directe et continue quelques ions métalliques dans l'eau. De plus, des procédés de traitement de l'eau ont été améliorés en synthétisant des nouveaux adsorbants à base de cyclodextrines afin de piéger les micropolluants trouvés.

La première phase de la thèse a été basée sur une étude bibliographique, afin d'assembler des informations sur les réglementations relatives à l'eau en l'Europe et principalement en France. Ces lois, exigent la réduction et l'élimination des polluants dans le milieu naturel pour avoir un bon état écologique en 2015. Le conseil du parlement européen a adopté des mesures contre la pollution de l'eau en imposant des listes prioritaires contenant des substances prioritaires et dangereuses. De plus, une investigation sur les activités industrielles dans la région audomaroise a été menée, dans le but d'avoir une idée sur les types de micropolluants qui pourraient être rencontrés dans les eaux.

Ces études, nous ont permis de choisir divers sites à analyser dans la région audomaroise. Différentes méthodes analytiques telles que : chromatographie en phase liquide et gazeuse couplée à une spectrométrie de masse, chromatographie en phase gazeuse par espace de tête statique et par spectrométrie par torche à plasma couplée à une spectrométrie de masse ont été utilisées pour caractériser les échantillons prélevés en entrée et en sortie de deux STEP de la région audomaroise, ainsi que dans le milieu naturel qui est un récepteur des différents rejets industriels et agricoles. Les études effectuées ont d'abord permis, d'identifier quantitativement un certain nombre de substances dont certaines figuraient également dans la liste publiée par la DCE. Parmi les substances quantifiées, nous avons trouvé des substances médicamenteuses, des COV, des phtalates, et des éléments traces métalliques. La source de ces polluants a été trouvée avec comme origine des rejets industriels, domestiques et des ruissellements.

Le travail a été divisé en deux parties. La première concerne le traitement des effluents déjà analysés par des matériaux synthétisés. La deuxième porte sur la détection du mercure dans les effluents par des capteurs développés dans ce travail.

Nous nous sommes ainsi intéressés à traiter les effluents analysés en utilisant l'adsorption comme processus de traitement. C'est pourquoi nous avons synthétisé des polymères de β -CD insolubles et solubles dans l'eau en utilisant divers agents réticulants.

Conclusion générale

Ces polymères ont été caractérisés par différentes méthodes tels que la DSC, RMN, BET et l'IR. D'abord, la capacité de piégeage de ces polymères a été mise en évidence en phase gazeuse et liquide, en utilisant les COV comme des polluants modèles, analysés par l'headspace statique couplé à la chromatographie en phase gazeuse. Les résultats obtenus nous ont permis de choisir les meilleurs adsorbants qui seront capables de piéger les polluants trouvés dans les échantillons des eaux usées. Nous avons trouvé que les polymères insolubles présentent de meilleures capacités de piégeage en phase gazeuse et le soluble en phase liquide. De plus, cette capacité évolue en fonction de la masse molaire des COV. Les polymères β -CD/TDI et le β -CD/CDI sont les plus efficaces pour le piégeage de toluène que d'autres types de polymère cité dans la littérature. Trois polymères insolubles (β -CD/HMDI, β -CD/IPDI et β -CD/TDI) avec différentes masses ont été retenus pour traiter les échantillons d'eaux usées. La méthode utilisée est le COT. Nous avons pu observer une bonne capacité de piégeage de polluants trouvés dans les échantillons de deux STEP. Cette capacité est révélée par la diminution de la teneur de carbone organique total dans les effluents. Cette diminution est liée à la quantité de polymère utilisée, en arrivant à l'élimination quasi-totale des polluants organiques pour une masse de 100 mg de polymère. De plus, nous avons utilisé d'autre type de polymère (soluble dans l'eau) à une concentration de 1g/L pour complexer les ions métalliques Cu^{2+} , Fe^{3+} et Zn^{2+} dans les solutions aqueuses. La phase aqueuse a été analysée par la spectroscopie d'absorption atomique de flamme (AAS). D'après les résultats obtenus nous avons constaté que les polymères présentent une bonne aptitude de complexation qui dépend de la variation de pH de la solution. La complexation maximale a été trouvée de 96,9% pour le Fe^{3+} . Ce travail est le premier exemple d'utilisation des polymères comme des adsorbants pour traiter des échantillons réels tels que les effluents des STEP.

Cette partie de travail donne de nombreuses perspectives concernant le traitement des échantillons d'eaux polluées. Tout d'abord, une des perspectives est d'améliorer la synthèse de polymères en utilisant la technique sonochimie et d'utiliser d'autres agents réticulants, afin de comparer le rendement, les propriétés physico-chimiques et les capacités de piégeages obtenus précédemment par la synthèse thermique. De plus, il serait intéressant de tester la complexation entre chaque micropolluant et substance médicamenteuse trouvés dans les effluents avec les polymères synthétisés. Enfin, nous avons envisagé de faire des tests biologiques après les procédures de traitement, dans le but d'avoir une idée sur la toxicité des polymères.

Conclusion générale

En ce qui concerne la détection du mercure dans l'environnement, nous avons développé un nouveau capteur chimique ionosélectif à base de verre de chalcogénure pour détecter les ions Hg^{2+} .

Dans un premier lieu, nous avons choisi d'étudier de nouveaux verres de chalcogénures de deux systèmes pseudo-binaires $\text{HgS-As}_2\text{S}_3$ et $\text{AgI-As}_2\text{S}_3$ ainsi que du système pseudo-ternaire $\text{AgI-HgS-As}_2\text{S}_3$ qui présente, d'une manière significative, un aspect applicatif que fondamental. D'abord, nous avons déterminé le domaine vitreux à l'aide de la diffraction des rayons X du laboratoire, pour trouver la teneur maximale ajoutée d'iode d'argent dans le pseudo binaire $\text{HgS-As}_2\text{S}_3$. Par la suite, nous avons synthétisé trois séries de verre du système pseudo-ternaire : $(\text{AgI})_x(\text{HgS})_{0,5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5-x/2}$, $(\text{AgI})_{0,3}(\text{HgS})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,7-y}$, et $(\text{AgI})_z(\text{HgS})_{0,1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,9-z}$ appelées respectivement A, B, et C, dont seulement deux séries (A et B) ont été étudiées. La teneur maximale ajoutée en AgI dans la série A a été trouvée de 60 % . mol.

Cependant, les propriétés macroscopiques telles que les caractéristiques thermiques des verres ont été déterminées par la DSC. Les résultats obtenus nous ont renseignés que l'ajout d'iode d'argent dans le verre entraîne une diminution des températures de transition vitreuse, expliquée par le phénomène de dépolymérisation du réseau vitreux. De plus, des mesures de densité et du volume atomique moyen montrent une évolution monotone liée aux différentes masses volumiques des espèces présentes dans les verres.

Dans un second lieu, nous nous sommes intéressés à la conductivité électrique de ces verres qui est un facteur déterminant en vue d'une application en tant que membrane ionique sélective. Cette étude a été menée par des mesures en courant continu et par spectroscopie d'impédance complexe montrant que l'ajout d'iode d'argent dans le système pseudo-binaire s'accompagne d'une augmentation de la conductivité de 10^{-16} à $\sim 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, en revanche l'énergie d'activation diminue de 1,05 ($x = 0,0$) à 0,35 eV ($x = 0,6$). Ces études ont été faites dans un très large domaine de concentration d'AgI couvrant presque 5 ordres de grandeur de $\approx 10^{-3}$ à 23 at.% Ag. Nous avons trouvé 2 régimes radicalement différents de conductivité ionique : (i) la percolation critique, $x = [\text{Ag}] \leq 2-5$ at.% Ag, caractérisée par une augmentation « power-law » de conductivité ionique $\sigma_i(x) \propto x^t$, et (ii) le transport ionique contrôlé par modificateur à $5 < [\text{Ag}] \leq 18\%$ at.Ag avec une augmentation exponentielle $\sigma_i(x) \propto \exp(x)$. Ce dernier régime montre également un changement dans la limite de domaine vitreux, $x > 18\%$ at. Ag. De même, nous avons observé que lorsqu'on augmente la

Conclusion générale

teneur en AgI, les ions d'Ag⁺ se distribuent de façon non-aléatoire dans le réseau vitreux en formant des amas connectés facilitant la mobilité des ions d'argent. Ces verres sont trouvés super-ioniques en augmentant la mobilité des ions Ag⁺.

Pour mieux comprendre ces phénomènes, nous nous sommes attachés à approfondir les études des propriétés structurales de ces verres à l'aide de la spectroscopie Raman, modélisation DFT, la diffusion de neutrons pulsés et la diffraction des rayons X à haute énergie. Globalement, il est montré que l'HgS se trouve dans les verres sous formes dimorphes en formant des chaînes (HgS_{2/2})_n comme dans cinabre α-HgS et/ou des tétraèdres HgS_{4/4}, caractéristiques de métacinabre β-HgS, avec la présence d'un mercure doublement et quadruplement coordonné. En effet, l'ajout d'AgI dans les verres HgS-As₂S₃ a été discuté selon sa teneur, celle-ci étant la raison de l'augmentation de la conductivité. Pour les verres pauvre en AgI (x < 0,2), nous avons observé la répartition aléatoire des dimères ES-Ag₂I₂S_{4/2} responsable du régime de percolation critique. Les verres riches en AgI assurent la mobilité élevée des ions d'Ag⁺ en formant des chemins de conduction préférentiels assurés par des chaînes tétraédriques mixtes (AgI_{2/2}S_{2/2})_n. Finalement, dans la limite de domaine vitreux, on observe un autre type tétraèdre mixte AgI_{3/3}S_{1/3} qui forme soit des couches 2D soit des structures 3D. En résumé, les verres AgI-HgS-As₂S₃ sont formés par des réseaux pyramidaux trigonaux AsS_{3/2} et des plusieurs sous réseaux constitués soit par des tétraèdres AgI_{2/2}S_{2/2} ou AgI_{3/3}S_{1/3}.

La dernière partie du travail concerne développement des capteurs sélectifs aux ions Hg²⁺ à base de verres synthétisés et caractérisés. La limite de détection, la sélectivité en présence plusieurs ions interférents, l'influence de pH, la reproductibilité de réponse et la stabilité à long terme ont été étudiés. Parmi plusieurs compositions de verres étudiés, la membrane (AgI)₄₅(HgS)_{27,5}(As₂S₃)_(27,5) présente une réponse non-nernstienne avec une très bonne limite de détection de 1 × 10⁻⁸ mol.L⁻¹ (2 ppb Hg) dans les solutions standard. La sélectivité, la reproductibilité et la stabilité à long terme de ces capteurs permet leur utilisation in situ et en continu. Deux capteurs de différentes compositions ont été testés pour mesurer la teneur en mercure des échantillons provenant de rejets industriels, de marais et de canal d'eau en centre ville de Saint-Omer. Nous avons trouvé une sensibilité remarquable de capteurs vis-à-vis des ions Hg²⁺ (aq) dans les eaux naturelles allant jusqu'à 10⁻¹² mol.L⁻¹ (0.2 ng.L⁻¹ soit 0.2 ppt). Néanmoins, leur utilisation actuelle est limitée à 20 ppb liée aux réactions d'hydrolyse d'Hg²⁺

Conclusion générale

dans le milieu naturelle. La continuation de ce travail peut permettre d'améliorer les propriétés des capteurs et résoudre ces problèmes méthodologiques

Résumé

L'objectif de ce travail a consisté à identifier des polluants émergents dans des eaux usées issues de stations d'épuration ainsi que dans le milieu naturel et à proposer une méthode de remédiation et un suivi de ces polluants.

Dans un premier temps, nous avons identifié les polluants organiques contenus dans les échantillons d'eaux usées et issues du milieu naturel par chromatographie en phase liquide ou gazeuse couplée à une spectrométrie de masse, chromatographie en phase gazeuse par espace de tête statique et par spectrométrie par torche à plasma couplée à une spectrométrie de masse. Différents polluants ont été trouvés tels que les phtalates, des substances médicamenteuses, le cholestérol et des éléments traces métalliques. Dans le but de piéger ces polluants, différents polymères de cyclodextrine (CD) solubles et insolubles dans l'eau ont été synthétisés et leurs capacités d'adsorption ont été évaluées. Après adsorption sur les polymères de CD, nous avons observé une diminution de la teneur en carbone organique total (COT) de l'effluent. Ces polymères se sont révélés être des adsorbants efficaces.

Dans un second temps, des verres du système pseudo-ternaire $\text{AgI-HgS-As}_2\text{S}_3$ ont été synthétisés en ajoutant le composé AgI dans le système pseudo-binaire $\text{HgS-As}_2\text{S}_3$. Ces verres de chalcogénures sont des membranes ionosélectives permettant de détecter les ions Hg^{2+} dans les effluents. Tout d'abord, nous avons défini le domaine vitreux des verres à l'aide de la diffraction des rayons X, ensuite les propriétés macroscopiques des verres ont été déterminées. Ainsi, les propriétés de transport ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie d'impédance complexe montrant que l'ajout d'AgI dans le verre pseudo-binaire $\text{HgS-As}_2\text{S}_3$ provoque une augmentation de la conductivité ionique. Afin de comprendre ce phénomène, diverses études structurales ont été déployées par spectroscopie Raman, diffraction de neutrons et de rayon X haute énergie. Ces techniques ont montré que l'évolution de la conductivité ionique est dépendante de la structure du verre qui forme des chemins préférentiels de conduction. Enfin, différents capteurs avec différentes compositions sont testés afin de définir la sensibilité, la limite de détection et les coefficients de sélectivité en présence d'ions interférents.

Mots-clés : pollution, eaux usées, traitement des eaux usées, cyclodextrine, adsorption, polymères, COT, verres de chalcogénures, conductivité ionique, structure des verres, capteur sélectif.

Abstract

The aim of this work was to identify the emerging pollutants in the effluents of wastewater treatment plants as well as in the natural environment, and to propose a method of remediation and monitoring of these pollutants.

In the first part of the thesis, we have identified the organic pollutants contained in the wastewater samples using (i) gas and/or liquid chromatography coupled with a mass spectrometry, (ii) static-headspace gas chromatography, and (iii) inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Different pollutants were found such as phthalates, drugs, cholesterol, and heavy metal traces. In order to trap these pollutants, various water soluble/insoluble cyclodextrin β -CD polymers have been synthesized and their adsorption capacities were evaluated. After the analysis of the effluent samples, we observed a decrease of the Total organic carbon (TOC). This decrease was attributed to the adsorption of pollutant by CD polymers which have proven to be effective adsorbents.

The second part of the thesis included two main sub-parts: (i) a synthesis and characterization part and (ii) an application part. In the first sub-part, chalcogenide glasses in the pseudo-ternary AgI-HgS-As₂S₃ system have been synthesized by adding silver iodide “AgI” to the quasi-binary HgS-As₂S₃ system. The vitreous domain and the macroscopic properties of glass samples were determined. Electrical conductivity of glasses was studied using both the complex impedance spectroscopy and resistivity measurements; it was found that adding AgI to the quasi-binary HgS-As₂S₃ alloy causes an increase in the ionic conductivity. Structural studies, using various techniques as Raman spectroscopy, neutron scattering and high-energy X-ray diffraction, have been performed in order to decipher the relation between both structural and transport properties in these glasses. In the second sub-part, the obtained glasses in the ternary system were used as membranes in chemical sensors dedicated to mercury detection in aqueous solution. As a result, various sensors with different compositions were tested to determine their corresponding sensitivity, detection limit and selectivity coefficients in the presence of interfering ions.

Keywords: Pollution, wastewater, wastewater treatment, cyclodextrin, adsorption, polymers, TOC, chalcogenide glasses, ionic conductivity, glass structure, sensors selective