



*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique*



**CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED**

**INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

*Mémoire de fin d'étude*

*Présenté pour l'obtention du diplôme de*

***MASTER ACADEMIQUE***

*Domaine : Sciences et techniques*

*Spécialité : Génie chimique*

Présenté par :

***MANSOUR Hania***

***METOURI Imane***

***Thème***

**Détermination de l'antimoine dans le khôl  
traditionnel par voltampérométrie**

*Soutenu le juillet 2012*

**Devant le jury composé de :**

<b><i>M</i></b>	<b><i>CHABIA Nacer</i></b>	<b><i>MA (B).C.U.El-oued</i></b>	<b><i>Président</i></b>
<b><i>M</i></b>	<b><i>BELFAR M<sup>ed</sup> Lakhdar</i></b>	<b><i>MA (A) .C.U.El-oued</i></b>	<b><i>Examineur</i></b>
<b><i>M</i></b>	<b><i>LANEZ Touhami</i></b>	<b><i>Pr. C.U.El-oued</i></b>	<b><i>Rapporteur</i></b>
<b><i>M</i></b>	<b><i>REBIAI Abdelkerim</i></b>	<b><i>MA (B) .C.U.El-oued</i></b>	<b><i>Co-rapporteur</i></b>
<b><i>M</i></b>	<b><i>KHALEF Abd Hamide</i></b>	<b><i>MA (B) .C.U.El-oued</i></b>	<b><i>Examineur</i></b>

**2011-2012**

# *Remerciement*

*Nous tenons à exprimer nos remerciements et notre gratitude à toutes les personnes qui nous ont apporté l'aide et l'assistance nécessaire à l'élaboration de ce travail.*

*Merci en particulier à Pr : LANEZ Touhami pour les précieux conseils qui a bien voulu nous fournir afin de réaliser ce travail, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu nous consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.*

*Nous exprimons également nos sincères remerciements et sa gratitude à tous nos enseignants de "Génie chimique" pour leurs efforts fournis durant toute la période d'étude ainsi qu'à tous ceux qui ont collaboré d'une façon ou d'une autre à l'élaboration de ce travail spécialement à*

*Abd El Krime Rebiai, Ali TLIBA*

*Sans oublier messieurs*

*Mohamed BELFAR*

*pour ses conseils et leur intérêt*

*Nous tenons enfin à remercier les membres du jury qui ont bien voulu accepter de valoriser ce travail.*

## Liste des tableaux

---

<b>N° Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<i>Tableau III-1</i>	<i>représentatifs des échantillons.</i>	<b>36</b>
<i>Tableau III-2</i>	<i>tableau représentatif des valeurs de la densité du courant du pic anodique obtenues à partir des voltamogrammes des solutions standard d'antimoine.</i>	<b>42</b>
<i>Tableau III -3</i>	<i>tableau représentatif des valeurs du courant limite de diffusion obtenues à partir des polarogrammes des solutions standard d'antimoine.</i>	<b>46</b>
<i>Tableau III -4</i>	<i>tableau représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des voltamogrammes des solutions standard d'antimoine.</i>	<b>49</b>
<i>Tableau III-5</i>	<i>tableau représentatif du Plomb dans les échantillons dans Hcl aqueux à partir SWV</i>	<b>51</b>

N° figure	Titre	page
Figure II-1	<i>Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat</i>	18
Figure II-2	<i>accepter et donner des électrons par le métal sur une électrode redox</i>	22
Figure II-3	<i>variation de la concentration de Ox en fonction de la distance <math>x(c_{ox}=f(x))</math></i>	23
Figure II-4	<i>Variation du potentiel en fonction du temps</i>	26
Figure II-5	<i>Voltampérogramme cyclique enregistré</i>	26
Figure II-6	<i>Electrode a disque tournant et polarogramme de HDV enregistré</i>	28
Figure -II-7	<i>Voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV)</i>	29
Figure II-8	<i>Place des techniques voltampérométriques parmi les différentes techniques électrochimiques</i>	30
Figure III-1	<i>Tableau de paramètres saisies</i>	39
Figure III-2	<i>voltamogramme cyclique du blanc( Hcl aqueux 1M) sur carbone vitreux à <math>v=100mV/s</math>.</i>	40
Figure III -3	<i>voltamogramme cyclique d'antimoine (3mM), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à <math>v=100mV/s</math>.</i>	40
Figure III-4	<i>voltamogrammes cycliques d'antimoine (4, 3, 0.75, 0.5 ,0.25mM) dans Hcl aqueux (1M), sur Carbone vitreux à <math>v=100mV/s</math></i>	41
Figure III -5	<i>voltamogrammes cycliques d'antimoine (4, 3, 0.75, 0.5 ,0.25mM) dans Hcl aqueux (1M), sur Carbone vitreux à <math>v=100mV/s</math></i>	42
Figure III -6	<i>voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 7), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à <math>v=100mV/s</math>.</i>	43
Figure III -7	<i>voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 11), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à <math>v=100mV/s</math>.</i>	43
Figure III -8	<i>Paramètres de détection d'antimoine (III) par VMH</i>	44
Figure III -9	<i>polarogramme d'antimoine (3 mM), dans Hcl aqueux (1M) sur électrode de carbone vitreux à <math>v=30mV/s</math> et <math>f=1200rpm</math>.</i>	45

	<i>v=30mV/s et f=1200rpm.</i>	
<b>Figure III -10</b>	<i>Polarogrammes d'antimoine (4, 3, 0.75, 0.5, 0.25 mM) dans Hcl aqueux, sur une électrode de carbone vitreux à v=30mV/s et f=1200rpm.</i>	<b>45</b>
<b>Figure III-11</b>	<i>courbe d'étalonnage obtenue à partir du VHD pour différentes concentrations d'antimoine à 30 mV/s, f=1200 sur une électrode de carbone vitreux</i>	<b>46</b>
<b>Figure III-12</b>	<i>polarogramme d'antimoine (échantillon 1), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à v=30mV/s et ω=1200rpm</i>	<b>47</b>
<b>Figure III-13</b>	<i>Paramètres de détection d'antimoine(III) par SWV</i>	<b>48</b>
<b>Figure III-14</b>	<i>voltamogramme du SWV d'antimoine (3mM), dans Hcl aqueux (1 M) sur Carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.</i>	<b>48</b>
<b>Figure III-15</b>	<i>Voltamogramme de la SWV d'antimoine (4, 3 , 0.75, 0.5, 0.25 mM), dans Hcl aqueux (1mM) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.</i>	<b>49</b>
<b>Figure III-16</b>	<i>courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour différentes concentrations d'antimoine sur une électrode de carbone vitreux.</i>	<b>50</b>
<b>Figure III-17</b>	<i>voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 1), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.</i>	<b>51</b>

# *Introduction Générale*

Les études archéologiques et historiques s'accordent à l'utilisation de l'antimoine et des minerais sulfurés par l'homme depuis au moins 6000 ans. Dans l'antiquité les nations orientales utilisaient le sulfure d'antimoine ( $Sb_2S_3$ ), minerai le plus commun, non comme agent de travail mais comme objet de toilette : les femmes embellissaient leurs yeux à l'aide de la poussière noire du minéral, cet emploi comme khôl.

Le Khôl a été utilisé traditionnellement depuis l'âge de bronze. A l'origine, il a été utilisé comme protection contre les affections oculaires. La première mention historique de son utilisation apparaît dans l'ancien Proche- Orient et l'Egypte.

À l'heure actuelle, le khôl est encore largement utilisé dans tous les pays du monde par toutes les classes de la société, la recette de cette poudre varie au cours de temps a chaque région, et chaque femme avait sa propre recette, ses propres secrets, mais le principal ingrédient du khôl est la poudre d'antimoine, qui a des avantages de santé, mais n'a pas de valeur esthétique, pour cela il y a des autres additifs pour augmenter cette valeur, comme la galène( $PbS$ ) et autres composants.

Car l'œil est très sensible aux matières cosmétique, plusieurs articles ont été publiés pour dire que le khôl contenait des métaux lourds dans sa composition, et comme nous le savons tous, les métaux lourds sont nocifs pour la santé car ils provoquent plusieurs maladies graves et parfois mortelles.

C'est pour cette raison que nous avons choisi ce thème de recherche pour éclaircir ce point sur la nocivité ou l'innocuité du khôl et la crédibilité de certaines études qui mettent en garde contre son l'utilisation et pour détection de qualité et pureté du Khôl utilisé.

Afin d'atteindre cet objectif:

- 1- Nous avons adopté dans notre étude sur l'une des techniques les plus importantes dans le domaine du génie chimique, cette technique est électro analytique, qui se caractérise par la précision et la facilité d'utilisation,
- 2- Nous avons recueilli le plus grand nombre possible d'échantillons provenant de différentes régions.

## Introduction

---

- 3- Nous comptons sur la précision, en particulier dans la préparation des solutions, la pureté des produits chimiques et la propreté des verreries.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de valorisation et de technologie des ressources sahariennes (VTRS) du centre universitaire d'El-Oued.

# ***CHAPITRE I***

## **Le khôl médicament et fard oculaire de l'antiquité à nos jours**

## Sommaire

<b>I- Introduction.....</b>	<b>4</b>
<b>I-1-Les vertus du khôl.....</b>	<b>5</b>
<b>II- L'origine et la préparation du khôl.....</b>	<b>6</b>
<b>II- L'origine et la préparation du khôl.....</b>	<b>7</b>
<b>IV- Antimoine.....</b>	<b>7</b>
<b>IV-1-Historique d'antimoine.....</b>	<b>8</b>
<b>IV-2-1-Propriétés chimiques.....</b>	<b>8</b>
<b>IV-2-2- Propriétés physiques.....</b>	<b>9</b>
<b>IV-3- Les utilisation d'antimoine.....</b>	<b>9</b>
<b>IV-4- Toxicité de l'antimoine.....</b>	<b>10</b>
<b>IV-5- L'absorption.....</b>	<b>10</b>
<b>IV-6- Sources d'antimoine.....</b>	<b>11</b>
<b>IV-6-1-Teneurs dans l'air.....</b>	<b>11</b>
<b>IV-6-2-Teneurs dans les eaux.....</b>	<b>11</b>
<b>IV-6-3-Teneurs dans les sols.....</b>	<b>12</b>
<b>V-1- Effets sur la santé de l'antimoine.....</b>	<b>12</b>
<b>V-2- Effets de l'antimoine sur l'environnement.....</b>	<b>12</b>
<b>VI- Conclusion.....</b>	<b>13</b>
<b>VII- Bibliographies.....</b>	<b>14</b>

### I- Introduction:

Un proverbe arabe dit que «l'œil est un arc dont les flèches atteignent toujours leur cible».

C'est la source de la beauté et de mystère sur tout avec un simple trait de khôl, sur ou sous la paupière, Quand la femme met du khôl, elle aspire toujours à ce qu'on la compare à la gazelle aux grands yeux bordés de noir.

Depuis des millénaires, le khôl est la base du maquillage au Moyen-Orient et en Asie [1]. Pharaons et reines ont enduit leurs yeux pour les magnifier, mais également par souci de santé. Au fil des siècles, berbères et arabes ont continué à employer le khôl [2,3].

L'utilisation du khôl en Egypte remonte à la préhistoire. Le matériau Khôl a été découvert lors de fouilles archéologiques, et sa composition chimique a été identifiée par des enquêtes compétentes. La substance a été jugée soit vert de malachite, qui est un minerai de cuivre du Sinaï et le désert oriental, ou galène, qui est un chef de file grisâtre ou d'Assouan et de la zone de la mer Rouge.

Depuis des temps immémoriaux, le khôl a reçu une grande attention pour son valeur thérapeutique et avantages cosmétiques. Il a été apporté d'Asie et d'Afrique comme un cadeau aux rois et princes en collaboration avec les parfums, encens, bois d'ébène et d'autres matériaux précieux. La mention de Khôl pour le traitement de maladies oculaires est rencontré dans de nombreuses recettes dans les papyrus médicaux, en particulier dans les papyrus Ebers, où à la fois noir et vert khôl étaient prescrits pour blépharite, le trachome, chalazion, cataracte, conjonctivite, ectropion, comme ainsi que pour la prévention de la récurrence du trichiasis et pour l'amélioration de la vision. En outre, il est recommandé pour les maux de tête et le rhume. Le khôl peut prendre l'aspect d'autres ingrédients sous la forme de poudre, de pommade ou de pâte fines.

Ainsi, il est évident que la littérature, laïques et religieuses, passé et présent, gère l'objet de khôl à partir divers aspects: physique, chimique, archéologique, médicale et cosmétique.

À l'heure actuelle, le khôl est encore largement utilisé en tout le monde par toutes les classes de la société, les dames utilisent pour le maquillage des yeux, mais avec différents matériaux et techniques. Le sujet est enveloppé dans le secret et ses mystères sont transmis d'une génération à l'autre avec des ajouts en fonction de l'expérience personnelle.

### I-1 Les vertus du khôl:

Au départ, le khôl fut utilisé comme protection contre les réfractions intenses de lumières émises par les sables du désert. Ses composantes lui donnent des propriétés de collyre, et nettoient la carotide de l'œil. Ses vertus médicamenteuses étaient réputées également pour prévenir toutes sortes d'infections oculaires. Enfin, le sulfure d'antimoine a de grandes propriétés de conservation.

Si vous souffrez des yeux à cause du soleil ou du vent et que vous n'avez pas de lunettes, le khôl vous sera d'un grand secours. Il est toutefois déconseillé si vous avez un orgelet. La première fois que vous appliquez du khôl, il est possible que vous secrétiez du liquide lacrymal, signe que le globe oculaire se nettoie. Le khôl était appliqué à des fins purifiantes, pour soigner des conjonctivites, des irritations et des rougeurs de l'œil.

L'utilisation du khôl chez les peuples orientaux avait donc, d'abord, une raison pratique : il était réputé pour protéger des infections oculaires, mais aussi du vent sablonneux et de la lumière ardente du désert. Au septième jour d'un nouveau-né, la sage-femme mettait du khôl au bébé, afin de protéger ses yeux fragiles des piqûres d'insectes et les conjonctivites.

Aujourd'hui, le khôl est utilisé par les laïcs pour les couvercles enflammés et les cils faibles. La poudre est soit faite à la maison ou obtenue à partir de magasins d'apothicaire qui sont abondants dans tout les pays. Khôl est jugé de qualité quand il provoque sensation de brûlure sur la demande.

Dans ce cas, il est mélangé avec d'autres constituants tels qu'ipécacuanha, aloès, de myrrhe, la muscade et le sucre de canne cristallisé. Le septième jour après la naissance, le khôl est appliqué en utilisant un bâton à khôl qui est d'abord transpercé dans un bulbe d'oignon, puis trempée dans la poudre de khôl. Il est revendiqué par les laïcs que cette procédure a un effet bénéfique sur les paupières et les cils, même dans les années ultérieures.

Comme un produit cosmétique, le khôl make-up est universel, les yeux étant la clé de l'expression. Par conséquent, tous les moyens possibles sont pris pour améliorer ce pouvoir de l'expression.

La raison de l'importance des gains question de l'échec de la langue parlée pour faire face à des significations voulues, un problème dont l'homme résolu depuis l'aube de l'histoire en utilisant des dispositifs, simple ou élaborée, afin d'élargir la gamme de Sion expression.

Khôl dans l'esthétique est un sujet fascinant. Il est la pierre angulaire de l'œil make-up. Il confère aux caractéristiques requises pour les yeux d'attraction. Différentes teintes et sont responsables pour le charme qui émane des yeux qui parlent sans parole, démasquer sentiments cachés, avoue passions qui se cachent et révèlent secrets indicibles autrement [4]. Souvent, le khôl est obtenu en brûlant une résine aromatique, une espèce de franc l'encens, et les coquilles d'amandes. Ceux-ci sont mis sur un morceau de coton imbibé d'olive l'huile.

La suie est reçue sur une plaque de recouvrement du navire et est ensuite grattée pour être conservés dans des récipients de matières et de formes différentes. Ils peuvent être en ivoire, albâtre, bois, faïence, verre, roseau, terre cuite, ou même des os.

### II- L'origine et la préparation du khôl

"Tout le monde connaît le charme de ces yeux orientaux dont l'éclat s'augmente de cette ligne noire due à l'emploi du khôl, en usage dans tout le Levant. Cette invention donne à l'œil un attrait tout particulier, je ne sais quoi de léonin et d'un peu farouche qui anime ces petites mines douces et régulières" disait Eugène Delacroix.

La recette de cette poudre varie de l'Irak au Maroc, chaque région et chaque femme avait sa propre recette, ses propres secrets. L'une des recettes classique consistait à mélanger en proportions égales du sulfate de cuivre, de l'alun calciné, du Zenjar (carbonate de cuivre) et quelques clous de girofle, puis de réduire les différents ingrédients dans un mortier[5,6].

Le principal ingrédient du khôl est la poudre d'antimoine, une substance minérale extraite des roches montagneuses. On en recense deux variétés, marocaine et pakistanaise. Elles sont collectées dans leurs pays d'origine pour produire un peu partout dans le monde des produits qui en sont dérivés ou qui en contiennent. On trouve le khôl le plus pur au Soudan, au Yémen ou en Syrie. Il se prépare en chauffant la poudre d'antimoine à forte température pour qu'elle soit plus cassante. Ensuite, à l'aide d'un mortier, on la pile jusqu'à en obtenir une poudre que l'on arrose avec de l'eau de rose. Après que le mélange ait séché, on pile une seconde fois. Ces opérations d'arrosage, de dessèchement suivies de pilonnage s'effectuent à maintes reprises pour s'achever ensuite par un tamisage. Puis, à la poudre fine ainsi obtenue s'ajoutent des clous de girofle, du musc et des noyaux de dattes.

En Tunisie, la méthode traditionnelle consiste à ajouter à la poudre obtenue des poussières de corail et de perles et, très essentiel, du noir de chauve-souris. Ce dernier ingrédient provient d'une chauve-souris vivante jetée dans l'huile chaude jusqu'à ce qu'elle soit complètement

carbonisée. Ensuite, pilée au mortier pour être finement pulvérisée, elle est incorporée au khôl. L'adjonction de cet animal s'explique certainement par les pouvoirs qu'on lui attribue de pouvoir voir dans les ténèbres. Mais en pratique, cet ingrédient, charbon gras contribue à l'adhérence de la poudre d'antimoine, trop sèche et minérale [7].

### III- Le Khôl dans l'histoire Musulmane (Arabe):

Le prophète Mohammed que Dieu lui accorde la grâce et la paix a particulièrement conseillé les musulmans d'utiliser le khôl naturel à base d'antimoine à cause de ses propriétés bénéfiques pour les yeux. Ibn Abbas relate que le prophète SAW a dit: "le meilleur de vos khôl est l'antimoine, il éclaircit la vue et fait pousser les cils" (valide).

A l'origine, "Khôl" en Arabie était composé de trisulfure d'antimoine et de stibine, ce minéral est appelé "Ethmid". Recommandé par notre prophète Mohamed Qu'Allah le bénisse et lui accorde la paix dans le Hadith. On voit que le prophète a bien cité "l'Ethmid" Antimoine en Français et pas la Galène. L'antimoine est une pierre noir-rougeâtre ou gris-souris mais jamais noir. La meilleure qualité de cette pierre vient d'Ispahan et d'Irak. L'antimoine se trouve facilement sous forme de sulfure par exemple : le Kermésite ( $Sb_4S_2O$ ) de couleur noir-rougeâtre. Donc la préparation du Khôl dans la norme de la sunna est basée sur l'Antimoine (sous forme de sel).

### IV- Antimoine:

L'antimoine est l'élément chimique métallique de symbole Sb (du latin stibium), de numéro atomique 51. C'est un solide brillant de couleur argentée. Il est assez rare : les deux tiers des éléments naturels sont plus abondants que lui dans la croûte terrestre. Toutefois, il se rencontre, en certains endroits, sous forme de minerais riches, souvent associés à ceux de plomb, de cuivre et d'argent. De ce fait, il est plus accessible que d'autres éléments, globalement plus abondants, mais plus disséminés. Il existe à l'état natif, pur ou mêlé à de l'arsenic avec lequel il constitue des cristaux mixtes ; on trouve aussi les oxydes  $Sb_2O_3$  et  $Sb_2O_4$  ; cependant, le minéral le plus important est un sulfure, la stibine  $Sb_2S_3$ .

Les principaux pays producteurs du minéral sont la Chine, où se trouvent les plus grosses réserves mondiales, l'Afrique du Sud, l'ex-U.R.S.S., la Bolivie, le Mexique et

L'ex-Yougoslavie.

#### **IV-1-Historique d'antimoine:**

L'antimoine était connu chez les Babyloniens et chez les Chinois et pas seulement comme métal, même si l'on a trouvé des objets d'utilisation datant de 4000 avant Jésus-Christ : le sulfure était administré entre autres comme médicament.

La découverte faite par M. Grand d'un fragment de sulfure d'antimoine dans la caverne de Menton, au milieu d'instruments de silex, d'agates et de quartz hyalins, semblerait indiquer qu'il était déjà utilisé dès l'âge de pierre.

On utilisait du sulfure d'antimoine dans l'Antiquité comme mascara, un colorant pour colorer les cils et les sourcils : « Les Syriens, les Babyloniens les Arabes, les Hébreux et autres nations orientales de l'antiquité faisaient un fréquent usage du sulfure d'antimoine, non comme agent de travail, mais comme objet de toilette [8], c'est bien certainement le plus ancien fard dont il soit fait mention dans l'histoire. Job donne à l'une de ses filles le nom de vase d'antimoine ou de boîte à mettre du fard. Isaïe dans le dénombrement qu'il fait des parures des filles de Sion, n'oublie pas les aiguilles dont elles se servaient pour peindre leurs paupières, en les trempant dans la poussière noire du minéral en question qu'elles étendaient même jusque sur les sourcils. Ce cercle noir autour des yeux donnait à ceux-ci une expression plus langoureuse, en même temps qu'il les faisait paraître plus grands[9].

#### **IV-2-1-Propriétés chimiques:**

Antimoine	Sb
<b>Numéro atomique</b>	51
<b>Masse atomique</b>	121,75 u.a (2,02·10 <sup>-25</sup> Kg)
<b>Densité</b>	6,692 g·cm <sup>-3</sup>
<b>Température de Fusion</b>	631 °C
<b>Structure électronique</b>	(Kr) 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup> .
<b>Potentiel standard</b>	0,21 V ( Sb <sup>3+</sup> / Sb)

#### **IV-2-2- Propriétés physiques:**

Les éléments semi-métalliques avec un très petit nombre de charges libres, tels que le bismuth (Bi) et l'antimoine (Sb), possèdent des propriétés physiques particulières qui les distinguent des métaux et des semi-conducteurs. Ceci provient du fait que la bande de conduction et la bande de valence de ces solides se recouvrent peu. Les faibles concentrations de particules (électrons dans la bande de conduction et trous dans la bande de valence) conduisent à une conductivité électrique de  $10^3$  à  $10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  comprise entre celles des métaux et des semi-conducteurs.

#### **IV-3- Les utilisations d'antimoine:**

##### Usages industriels

Les utilisations de l'antimoine sont principalement industrielles. L'antimoine est utilisé dans la technique des semi-conducteurs et des appareils de reproduction électrostatique. Il est encore employé dans la construction des cathodes photoémissives avec le césium, ainsi que dans les cellules photoconductrices utilisées comme détecteurs de rayonnement infrarouge. L'électrode d'antimoine, indicatrice des ions ( $\text{H}^+$ ) mesure du (pH) est constituée du couple (Sb,  $\text{Sb}_2$ ).

Sa principale application reste la production d'alliages, en particulier avec le plomb, auquel il confère de la dureté (plaques d'accumulateurs, tubes résistants à la corrosion), l'étain (ustensiles dits «en métal anglais»), ou les deux (caractères d'imprimerie, alliages antifriction avec le cuivre en plus). Ces alliages sont aussi utilisés pour la production de tissus ignifuges, des caoutchoucs et de matières plastiques, de verre et de céramique, d'allumettes, d'explosifs, des compositions pyrotechniques et de produits pharmaceutiques.

##### Usages thérapeutiques:

Les propriétés thérapeutiques de l'antimoine sont connues depuis très longtemps. Du XVII<sup>e</sup> siècle date «le char triomphal de l'antimoine du frère Basile Valentin», et Glauber, vers la même époque, parle de «panacée antimoniale». L'antimoine et la plupart de ses composés étant toxiques, ce «poison» abusivement utilisé fut interdit dès 1603 par la Faculté de médecine de Paris. Actuellement les dérivés minéraux de l'antimoine sont utilisés comme expectorants. Les sels organiques sont efficaces dans le traitement des leishmanioses et des bilharzioses.

#### IV-4- Toxicité de l'antimoine:

L'antimoine, dont on ne connaît aucune fonction biologique, présente une relative forte toxicité. L'antimoine, dont on ne connaît aucune fonction biologique, présente une relative forte toxicité ( $Hg > Cr^{VI} \sim As > Cd > Sb$ ) dont le tableau clinique ressemble très fortement à celui d'une intoxication arsenicale : troubles du rythme cardiaque dans les cas les plus avancés ou des atteintes hépatiques pouvant entraîner la mort.

Il faut noter que les mécanismes d'adsorption par l'homme et les causes de cette toxicité restent méconnus, entre autres à cause du manque de connaissance sur les interactions de l'antimoine avec les composés organiques. Toutefois, étant donné ses fortes affinités pour le soufre, il est soupçonné tout comme dans le cas de l'absorption par les bactéries, des protéines possédant des fonctions soufrées soient responsables de son absorption. Comme pour l'arsenic, la forme trivalente ( $Sb^{III}$ ) est plus toxique que la pentavalente ( $Sb^{V}$ ).

L'antimoine (tous composés confondus) est donc considéré comme un polluant majeur tant par l'Union Européenne que par l'US EPA, l'agence américaine de protection de l'environnement. Les normes de potabilité des eaux d'après ces deux organismes sont respectivement  $5 \mu g \cdot L^{-1}$ , (European Union Council, 1998) et  $6 \mu g \cdot L^{-1}$  (US EPA, 1999).

#### Doses normales:

- Antimoine sanguin  $< 3 \mu g/L$ .
- Antimoine sérique  $< \text{ou} = \text{à } 0.8 \mu g/L$ .

#### IV-5- L'absorption:

L'absorption de l'antimoine dépend

- de l'espèce chimique.
- de la solubilité du composé dans le milieu biologique.
- de la granulométrie du composé.

L'antimoine pénètre faiblement par voies digestives et pulmonaires et ne s'accumule pas, il est éliminé par voies urinaire et biliaires pour les composés pentavalents et lentement éliminé par voie fécale pour les dérivés trivalents.

Comme pour l'arsenic, l'antimoine s'élimine partiellement par les phanères (cheveux, poils, ongles...) dans lesquels ils peuvent être dosés. Par ailleurs, ils traversent facilement la barrière placentaire et pourraient de ce fait agir sur la descendance.

Une corrélation significative existe entre les concentrations sanguine, urinaire et atmosphérique. Le dosage de l'antimoine dans les urines des travailleurs exposés est corrélé à l'intensité de l'exposition. Le dosage peut donc être utile pour apprécier l'intensité de l'exposition.

### IV-6- Sources d'antimoine

L'antimoine est présent naturellement dans la croûte terrestre mais les rejets dans l'atmosphère, l'hydrosphère et les sols proviennent principalement de sources anthropiques.

#### IV-6-1-Teneurs dans l'air:

L'antimoine est naturellement présent dans l'atmosphère à des concentrations de l'ordre de  $\text{pg.m}^{-3}$  à  $\text{ng.m}^{-3}$  dues aux sources naturelles : transports de particules de sol par le vent, volcanisme, aérosols marins, feux de forêts ou sources biogéniques.

#### Les sources

Anthropiques d'antimoine dans l'atmosphère proviennent de l'industrie des métaux non ferreux (extraction minière, fusion, raffinage) et de la combustion de charbons ou d'ordures ménagères.

Les plus fortes concentrations ont été mesurées dans les panaches de fumées des fonderies avec 58 à  $370 \text{ ng.m}^{-3}$ .

Enfin, les incinérateurs d'ordures ménagères et le trafic automobile (disques de freinage) sont des sources non négligeables d'antimoine en milieu urbain. Par exemple, l'analyse des aérosols présents dans l'atmosphère de Tokyo montre que l'antimoine est aujourd'hui l'élément présentant le facteur d'enrichissement le plus important pour les particules de diamètre inférieur à  $2 \mu\text{m}$  dites respirables, ce qui entraîne un fort impact sanitaire. Des observations similaires ont été faites dans d'autres grandes villes [10].

**IV-6-2-Teneurs dans les eaux:** Comme l'antimoine est un constituant naturel des roches et des sols, il peut être transporté dans les cours d'eau après leurs érosions.

#### **IV-6-3-Teneurs dans les sols:**

Compte tenu de la faible abondance en antimoine dans la croûte terrestre (0,3 mg.kg<sup>-1</sup>), les concentrations naturelles dans les sols sont généralement inférieures à 1 mg.kg<sup>-1</sup>.

Il existe cependant une grande variabilité des teneurs en fonction du type de sol et des teneurs importantes en Sb sont essentiellement présentes à proximité des sources de pollution.

Les sols sont directement impactés par les rejets atmosphériques : Sb sous forme particulaire est dispersé par le vent puis évacué en dépôts secs ou humides sur les sols ou dans les eaux sur de très grandes distances.

#### **V-1- Effets sur la santé de l'antimoine**

L'antimoine est présent naturellement dans l'environnement, mais il y est aussi introduit par l'activité humaine. C'est plus particulièrement les personnes qui travaillent avec de l'antimoine qui peuvent souffrir d'une exposition en respirant ses poussières. L'exposition de l'homme à l'antimoine peut se faire en respirant de l'air, en buvant de l'eau et en mangeant des aliments qui en contiennent, mais aussi par contact de la peau avec de la terre, de l'eau ou une autre substance qui en contient. Respirer de l'antimoine qui est lié à l'hydrogène dans la phase gazeuse est la principale cause des effets sur la santé. Une exposition à des concentrations relativement hautes d'antimoine (9 mg/m<sup>3</sup> d'air) pendant une longue période peut provoquer des irritations aux yeux, à la peau et aux poumons.

Si l'exposition se poursuit, des conséquences plus sérieuses peuvent survenir telles que des maladies des poumons, des problèmes au cœur, des diarrhées, des vomissements, et des ulcères d'estomac.

On ne sait pas si l'antimoine peut provoquer des cancers ou des problèmes de reproduction. L'antimoine est utilisé comme médicament pour les infections parasitaires, mais les personnes qui ont pris trop de ces médicaments ou qui y étaient sensibles ont eu des problèmes de santé dans le passé. Ces problèmes de santé nous ont rendus plus conscients des dangers de l'exposition à l'antimoine.

#### **V-2- Effets de l'antimoine sur l'environnement**

L'antimoine peut être trouvé dans les sols, l'eau et l'air en très petites quantités. Il pollue principalement les sols. Il peut traverser de grandes distances dans les eaux souterraines et rejoindre d'autres régions ou des eaux de surface.

Des tests en laboratoire sur des rats, des lapins et des cobayes ont montré que des niveaux relativement hauts d'antimoine peuvent tuer les petits animaux. Les rats souffrent de problème aux poumons, au cœur, au foie et aux reins avant de mourir.

Les animaux qui respirent des petites concentrations d'antimoine pendant une longue période peuvent souffrir d'irritation aux yeux, de perte de poils, et de dommages aux poumons. Les chiens peuvent souffrir de problèmes au cœur même quand ils sont exposés à des niveaux faibles d'antimoine. Les animaux respirant des niveaux faibles d'antimoine pendant plusieurs mois peuvent rencontrer des problèmes de fertilité. On n'a pas encore entièrement déterminé si l'antimoine pouvait provoquer un cancer.

### **VI- Conclusion:**

Le khôl a plusieurs atouts. La modernité s'en est accommodée. Symbole de la beauté orientale, il demeure donc le meilleur des produits de beauté. Il y'a deux coté d'utilisation de Khôl, coté cosmétique et l'autre coté est médicale.

La recette de cette poudre varie à chaque région et chaque femme, mais toutes les recettes est basé sur la poudre d'antimoine, et d'autres additifs.

Cet élément méconnu et pourtant utilisé depuis l'Antiquité, car les avantages multiples dans tous les domaines, en particulier le domaine de l'ophtalmologie, recommandé par notre prophète Mohamed Qu'Allah le bénisse et lui accorde la paix dans le Hadith depuis les temps anciens.

## **VII- Bibliographies**

[1]: Kohl (surma): a toxic traditional eye cosmetic study in Saudi Arabia R.M. Al-Ashbana, bM.AsламаA.H. Shahb

[2]: Kohl as traditional women's adornment in North Africa and the Middle East - Catherine Cartwright-Jones - 2005 TapDancing Lizard Publications:  
[http// www.harquus.com](http://www.harquus.com) -

[3]: KOHL (SURMA): RETROSPECT AND PROSPECT. ZAFAR ALAM MAHMOOD, SMS ZOHA, KHAN USMANGHANI, MUHAMMAD MOHTASHEEMUL HASAN, OBAID ALI. 01, s.l: Pak. J. Pharm. Sci., 2009, Vol. 22.

[4]:SWEHA Fawzi, KOHL ALONG HISTORY IN MEDICINE AND COSMETICS

[5]: Issa Tapsoda, Stéphane Arbault, Philippe Walter, Christian Amatore ;Finding out EgyptianGods' secret usinganalyticalchemistry : biomedicalproperties of Egyptian black makeuprevealed by amperometryat single cells. ; AnalyticalChemistry ; 2010/01/15 ; étude conjointement publiée par des chimistes du CNRS, de l'UPMC et de l'ENS Paris, en collaboration avec le C2RMF (Centre de recherche et de restauration des musées de France)

[6]: [http//: www.Le-Khol-regard-ensorceleur-\\_a113](http://www.Le-Khol-regard-ensorceleur-_a113).

[7]:pharmaland le jardin des futurs pharmaciens, forum des futurs pharmaciens Algériens

[8]:Emmanuel Roye: Thèse de Doctorat de l'Université de Marne-La-Vallée,  
Caractérisations de Nano fils d'Antimoine et d'Or

[9]:Titre : Impact de la matière organique sur le transport de l'antimoine dans les eauxnaturelles : étude expérimentale et modélisation physico-chimique ,Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier.

[10]:J. Heremans, C.M. Trush, Y.M. Lin, S.B. Cronin, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B., 63 (2001)p85406

### Autres documents

- Le cours de Girardin : <http://pagesperso-orange.fr/chrysopee/girardin/cours.htm>
  - Société française de chimie : <http://www.sfc.fr/>
- 
- Documents et informations de SICA, rue Géo Lufbéry, BP 46, 02301 Chauny ;
  - APOSTOLI P., et al.- Multiple exposure to arsenic, antimony, and other elements in art glass manufacturing. American Journal of Industrial Medicine, 1998, 34, pp. 65-72 ;
  - Deutsche Forschungsgemeinschaft - List of MAK and BAT values 2006. Maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace, Wiley-VCH Verlag, 2006 ;
  - LAU J. Heremans, C.M. Trush, Y.M. Lin, S.B. Cronin, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B., 63 (2001 )p85406
- WERYS R.R., HOET P. - Antimony.In : LAUWERYS R.R., HOET P. Industrial chemical exposure: Guidelines for biological monitoring, 3th ed. Boca Raton, Lewis Publishers, 2001, pp. 32-36 ;
- LIAO Y.H et coll. - Biological monitoring of exposures to aluminium, gallium, indium, arsenic, and antimony in optoelectronic industry workers. Journal of Occupational and Environmental Medicine, 2004, vol. 46, n° 9, pp. 931-936;
  - Shotyk W, Krachler M, Chen B. Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers ;
  - Environ Monit. 2006, Feb, 8,(2),288-292 ;
  - European Union Council Directive 98/83/EC. of 3 November 1998. on the quality of water intended for human consumption. ;
  - Revue Silence De l'antimoine dans les eaux minérales, mai 2006: 335, 44
  - Que Choisir. Eaux minérales, soupçons sur la bouteille, mai 2006.
  - International Agency for Research on Cancer, Lyon 1989; 47; 291-305; ISBN 92 832 1247.
  - Mascherpa G. La querelle de l'antimoine et la victoire de la chimie. Partie I et II. ActChim. Avril 1982: 45-47 et ActChim. Mai 1982: 45-48.

***Chapitre II***  
***Introduction aux***  
***techniques***  
***Electrochimiques***

## *Sommaire*

<b>I- Généralités</b> .....	17
I-1-Composants et principes des techniques voltamétriques.....	18
I-1-1-Système d'électrodes utilisées en voltampérométrie.....	18
<b>II- Notions fondamentales de cinétique électrochimique</b> .....	20
II-1-Contexte de l'étude.....	20
II-2-Vitesse de transfert de charge et potentiel d'électrode.....	21
II-3-Lois de diffusion de Fick.....	22
II-4-Etat transitoire et état stationnaire.....	23
II-5-Loi de Faraday et cinétique réactionnelle.....	24
<b>III-Techniques expérimentales utilisées</b> .....	25
III-1-Techniques de la voltapérométrie.....	25
III-1-1-Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé : voltamétrie à balayage.....	26
III-1-2- Voltamétrie sur électrode tournante (voltamétrie hydrodynamique).....	28
III-1-3-Voltamétrie à signaux carrés de potentiel(Square Wave Voltammetry ).....	29
III-2-Différent techniques de les méthodes électroanalytiques.....	30
<b>IV- Voltamétries vs spectrophotométrie d'absorption atomique (GFAAS) et spectrométrie utilisant une source à plasma d'argon par couplage inductif (ICP)...</b>	31
<b>V- Conclusion</b> .....	32
<b>VI. Bibliographie</b> .....	33

## I- Généralités

Les techniques d'analyse modernes font appel aux méthodes chromatographiques, spectroscopique ou **électrochimique**. Nos travaux se sont focalisés sur la mise en oeuvre de ces dernières en raison des avantages qu'elles sont susceptibles d'apporter en terme d'un rapport coût/efficacité avantageux lors du dosage des principes chimiques : les médicaments en particulier . [1]

**L'électrochimie** est une discipline qui a pour but l'étude des interfaces entre les conducteurs électrochimiques, comme les métaux, et les conducteurs ioniques, comme les solutions électrolytiques. Un premier aspect repose sur la thermodynamique et permet d'accéder à des données physico-chimiques d'équilibre.

Un deuxième aspect traite de transfert d'électrons aux interfaces et de leur cinétique. Parmi les nombreuses applications envisageables, chacune de ces deux grandes subdivisions conduit à des applications analytiques avec généralement deux types de détection ; potentiométrique ou **ampérométrie** . [1]

La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction **électrochimique** se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de figures appelées **voltampérogrammes**. Elle est l'objet de la **voltampérométrie**. [8]

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

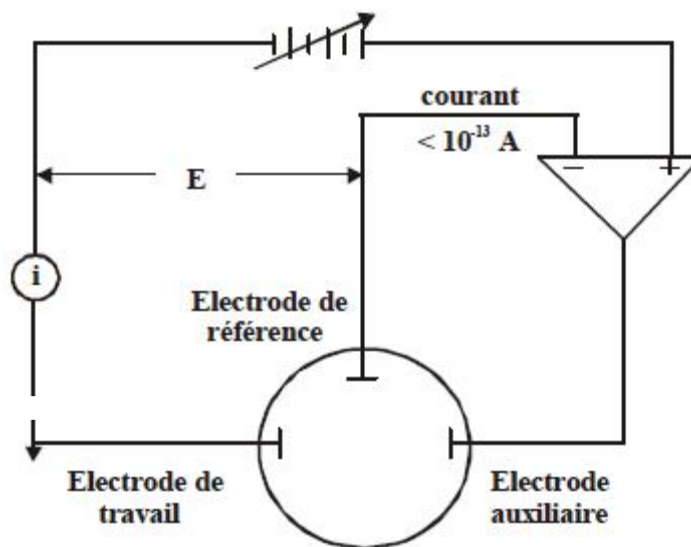
## I-1-Composants et principes des techniques voltamétriques.

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont (Fig-II-1):

- Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.

Les trois électrodes sont:

- ✓ une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice) ;
  - ✓ une électrode de référence ;
  - ✓ une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode).
- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.



*Figure II-1 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.[2]*

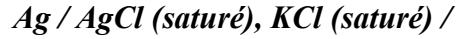
### I-1-1-Système d'électrodes utilisées en voltampérométrie

#### 1 Electrode de référence

Les électrodes de référence sont normalement des électrodes du 2<sup>e</sup> type comme on verra plus loin. Dans ce type d'électrode, l'électrode de métal se trouve en contact avec un sel difficilement soluble de ce métal. Le potentiel dépend seulement de la solubilité du sel. Dans une première approche, les électrodes du 2<sup>e</sup> type ne réagissent pas avec la solution et livrent par conséquent un potentiel constant.

Ainsi, l'électrode de référence idéale possède un potentiel (rapporté à l'électrode standard à hydrogène) constant, connu avec exactitude et absolument indépendant de la composition de

la solution d'analyte. De plus, cette électrode doit être d'un emploi et d'un entretien commodes, et son potentiel doit rester constant même s'il y passe de faibles courants, L'électrode de référence la plus courante est l'électrode de référence argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl/KCl). Elle peut être schématisée comme suit :



Son potentiel est de 0,199V par rapport à l'ENH.

## 2 Electrode auxiliaire (ou contre-électrode)

N'importe quel métal inattaquable convient pour confectionner l'électrode auxiliaire et sa forme n'est pas soumise aux mêmes exigences que celle de l'électrode indicatrice. L'électrode de travail étant traversée par le courant  $i$  au potentiel  $E$  imposé, la contre-électrode est portée automatiquement (par l'intermédiaire du potentiostat) à un potentiel tel que le courant  $(-i)$  la traverse et il s'y déroule la réaction électrochimique correspondante.

Si l'on désire éviter que des espèces formées au cours de l'électrolyse sur l'électrode auxiliaire ne diffusent vers l'électrode de travail où elles pourraient de nouveau être oxydées ou réduites, on doit isoler l'électrode auxiliaire dans un compartiment séparé (tube de verre fermé par une pastille de verre fritté).

## 3 L'électrode indicatrice voltampérométrique

Un grand nombre d'électrodes indicatrices solides ont été décrites dans la littérature . Les électrodes utilisées en voltampérométrie peuvent être de forme variée. Ce sont souvent de petits disques conducteurs plats qui sont sertis dans un barreau de manière inerte, tel que du téflon ou de Kel-F, et fixé au contact d'un fil métallique assurant le contact électrique.

L'électrode peut être de différentes natures, c'est-à-dire réalisée dans des matériaux conducteurs différents, tel que :

- Les métaux (platine, or, argent, cuivre ou nickel par exemple, ou des alliages) ;
- Les matériaux non métalliques (graphite ou carbone vitreux par exemple) ;
- Les matériaux organiques tels que les polymères conducteurs par exemple.

L'électrode de travail utilisée pour l'analyse peut alors être choisie notamment en fonction du potentiel d'oxydation ou de réduction d'une espèce particulière que l'on souhaite analyser. [1]

## II-Notions fondamentales de cinétique électrochimique

### II-1-Contexte de l'étude

Dans tout ce qui suit, il sera sous-entendu que la réaction électrochimique qui a lieu à l'interface d'une électrode plane :



est une réaction électrochimique simple. Les espèces Ox et Red sont toutes les deux solubles dans la solution. (3)

A chaque couple est associé un potentiel d'équilibre ( $E_{\text{eq}}$ ) défini par la loi de Nernst :

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) \quad (\text{II-2})$$

où  $E^\circ$  représente le potentiel standard du couple Ox/Red, R la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ), T la température absolue (en K), n le nombre d'électrons échangés au cours du transfert électronique, F la constante de Faraday ( $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ) et  $a_{\text{Ox}}$  et  $a_{\text{Red}}$  les activités des espèces Ox et Red. [5]

En considérant que la force ionique de la solution reste inchangée au cours de l'expérience et que les composés se comportent idéalement en solution, on peut alors faire intervenir les concentrations des espèces électroactives en solution ( $C_{\text{Ox}}^{\text{sol}}$  et  $C_{\text{Red}}^{\text{sol}}$ ) et non plus les activités.

L'équation (II-2) devient alors :

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_{\text{Ox}}^{\text{sol}}}{C_{\text{Red}}^{\text{sol}}} \right) \quad (\text{II-3})$$

Si la solution n'est pas agitée, le transport des espèces électroactives, vers l'électrode ou à partir de l'électrode, s'effectue par **migration** et par **diffusion**.

Le plus souvent, le courant est observé en présence d'un large excès d'électrolyte indifférent également appelé électrolyte support. Dans ce cas :

– **La migration** des espèces redox devient négligeable et leur transport dans la solution s'effectue par diffusion. Ainsi, on peut réduire sur une électrode (cathode) un cation, un anion ou bien une espèce neutre.

– **La force ionique** de la solution est imposée par l'électrolyte support et les coefficients d'activité des espèces redox restent constants même si leurs concentrations varient lors du passage du courant. Le potentiel  $\psi$  devient presque nul.

Dans les techniques à potentiel imposé, on applique un potentiel à l'électrode de travail tel que la réaction (II-1) soit induite, ce qui se traduit par l'apparition d'un courant  $I$ .

La courbe  $I=f(t)$  (chronoampérométrie) ou le voltammogramme ( $I=f(E)$ , électrode tournante, polarographie, voltamétrie impulsionnelle normale (NPV), voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV)) permettent de tirer des renseignements sur le processus électrochimique et d'effectuer des déterminations analytiques.

La connaissance des expressions analytiques du courant en fonction du temps ou du potentiel facilite l'exploitation des résultats expérimentaux.

## II-2-Vitesse de transfert de charge et potentiel d'électrode

L'échange de charges entre la solution et l'électrode s'effectue à travers la double couche électrique. La vitesse de transfert de charge dépend du potentiel de l'électrode. Pour une électrode métal/ion, il y a un transfert de cations métalliques et pour une électrode redox il y a un transfert d'électrons. C'est ce dernier cas qui sera considéré dans la suite.

Sur une électrode redox, des électrons sont simultanément acceptés et donnés par le métal comme montré sur la **Figure II-2**. La longueur des flèches est proportionnelle à la quantité de charge qui traverse la double couche électrique dans chaque direction par unité de surface et par unité de temps. Ceci fait apparaître des courants partiels d'oxydation et de réduction de signes opposés. Par convention, le courant circule en sens inverse à celui des électrons. Ainsi, le courant d'oxydation,  $I_+$ , est positif (les électrons vont vers l'électrode) et le courant de réduction,  $I_-$ , est négatif (les électrons s'en vont de l'électrode). Le courant,  $I$ , à travers la double couche électrique, est la somme de  $I_+$  et de  $I_-$  :

$$I = I_+ + I_- \quad (\text{II-4})$$

Lorsque la surtension  $\eta$  augmente,  $I_+$  augmente et  $I_-$  diminue. Au potentiel d'équilibre où  $I=0$ , on a :

$$I_+ = -I_- = I_0 \quad (\text{II-5})$$

$I_0$  est appelé courant d'échange.

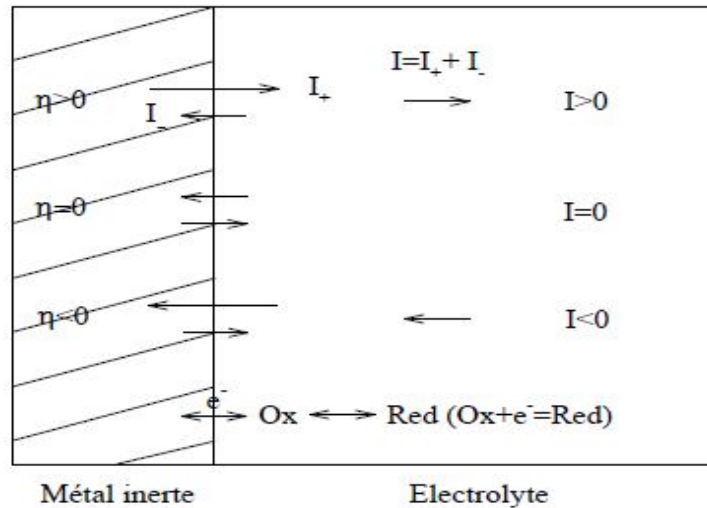


Figure II-2: accepter et donner des électrons par le métal sur une électrode redox

### II-3-Lois de diffusion de Fick

Si l'on considère le cas de la diffusion plane qui s'effectue suivant la direction normale à un plan se trouvant à la distance  $x$  de l'origine, le flux d'une espèce «i» à travers ce plan au temps  $t$  noté  $J_i(x,t)$  représente le nombre de moles de «i» traversant ce plan par unité de temps et par unité de surface ( $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ).

Les lois de Fick décrivent le flux d'une espèce et sa concentration en fonction du temps  $t$  et de la distance  $x$ .

#### Première loi de Fick

La première loi de Fick établit que le flux est proportionnel au gradient de concentration  $\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)$ . La constante de proportionnalité  $D_i$  est le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) :

$$J_i(x,t) = -D_i \left( \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} \right)_x \quad (\text{II-6})$$

$$D_i = \text{Coefficient de diffusion (m}^2\text{s}^{-1}\text{) de l'espèce « i »} \quad (\text{II-7})$$

Si l'on étudie la réaction :  $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$ , le courant est relié au flux de l'espèce Ox à la surface de l'électrode ( $x=0$ ) :

$$\frac{I}{nFS} = J_{\text{Ox}}(0,t) \quad (\text{II-8})$$

Comme  $J_{\text{Ox}}(0,t) + J_{\text{Red}}(0,t) = 0 \quad (\text{II-9})$

On a

$$\frac{I}{nFS} = J_{Ox}(0, t) = -J_{red}(0, t) \quad (\text{II-10})$$

Avec

$$J_{Ox}(0, t) = -D_{Ox} \left( \frac{\partial C(x,t)_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{II-11})$$

$$J_{red}(0, t) = -D \left( \frac{\partial C(x,t)_{red}}{\partial x} \right)_{x=\sigma} \quad (\text{II-12}) [3]$$

La deuxième loi de Fick permet de déterminer la variation de la concentration de l'espèce  $i$  considérée dans l'espace et dans le temps.

$$\frac{C(x,t)_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C(x,t)_i}{\partial x^2} \quad (\text{II-13})$$

Afin de résoudre cette seconde équation de Fick, il est nécessaire de connaître les conditions aux limites à l'infini et à la surface de l'électrode.

#### II-4-Etat transitoire et état stationnaire

Sur la **Figure II-3**, la variation de la concentration de Ox en fonction de la distance  $x$  à partir de la surface d'une électrode plane pour différents temps d'observation après l'application d'un potentiel où la concentration de Ox à  $x=0$  est pratiquement nulle est présentée. Ces courbes, appelées profils de concentration, ont été tracées pour  $D=10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Le gradient de concentration  $(\partial c_{Ox}/\partial x)_x$ , est la tangente de la courbe  $c_{Ox}=f(x)$  à l'abscisse  $x$ .

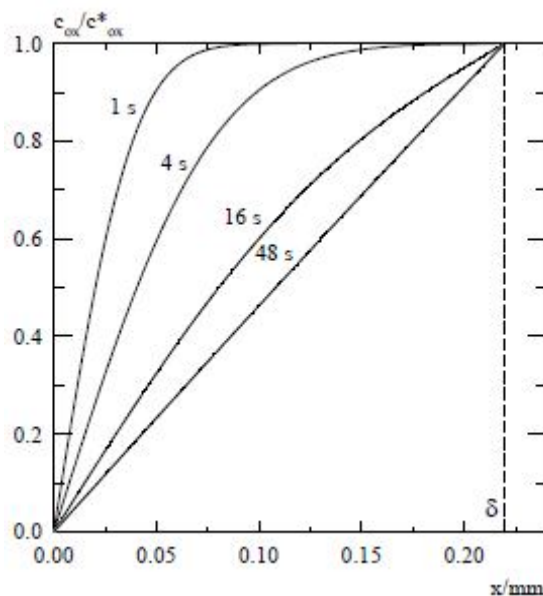


Figure II-3 : la variation de la concentration de Ox en fonction de la distance  $x(c_{ox}=f(x))$

Le profil de concentration s'incline au fur et à mesure que la couche de diffusion s'élargit (couche de diffusion = couche adjacente dans laquelle un gradient de concentration existe). Il en résulte une diminution de la valeur absolue du courant en fonction du temps. Il s'agit donc d'un état ou d'un régime transitoire.

Parfois, la variation de la concentration ne peut se propager au-delà d'une certaine distance. Il s'établit alors un état stationnaire caractérisé par une distribution linéaire de la concentration à l'intérieur d'une couche de diffusion d'épaisseur  $\delta$  et le courant n'évolue plus en fonction du temps.

L'établissement d'une couche de diffusion stationnaire est lié à la convection (mouvement) de la solution qui peut être forcée (agitation de la solution) ou naturelle. La convection naturelle est due à des changements de densité de l'électrolyte près de l'électrode lors du passage du courant. Elle équivaut à une agitation lente de la solution. La couche de diffusion stationnaire  $\delta$  est de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  dans le cas de l'utilisation d'une électrode à disque tournant et ne dépasse pas en général 0,3 mm dans le cas de la convection naturelle. Pour des densités de courant de quelques  $\mu\text{A mm}^{-2}$ , l'état stationnaire par convection naturelle est atteint au bout de 30 s environ. [3]

## II-5-Loi de Faraday et cinétique réactionnelle

La production d'une réaction électrochimique obéit à une loi quantitative, dite loi de Faraday (1834), reliant les quantités (nombres de moles) des substances électroactives transformées (consommées ou produites) à une électrode  $E_1$  à la charge électrique totale ayant été transférée pour cela à travers l'interface  $E_1/\text{sol}$ . Cette relation correspond à l'application de la loi des proportions stœchio-métriques des réactions. Elle s'exprime, pour un système  $\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red}$  :

$$N_{\text{Ox}} = N_{\text{Red}} = \frac{Q}{nF} \quad (\text{II-14})$$

La constante  $F$ , que l'on appelle constante de Faraday, correspond à la charge électrique (en valeur absolue) équivalente à une « mole d'électrons » (aussi bien qu'à une mole de protons) ; sa valeur, exprimée avec la même unité que la charge  $Q$ , est la suivante :

$$F = 96\,484,56 \pm 0,27 \text{ coulombs par mole } (\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{II-15})$$

(environ 96 500 à moins de 0,02 % près, et 105 à 3,5 % près). Cette charge électrique correspond au faraday.

Le rapport  $Q/F$  est donc le nombre de faradays mis en jeu dans la réaction électrochimique, et la loi de Faraday peut s'exprimer en disant que la réaction

électrochimique  $Ox + ne^- \rightarrow Red$ , ou  $Red - ne^- \rightarrow Ox$ , nécessite l'échange à l'électrode de  $n$  faradays par mole de Ox et par mole de Red (consommée ou produite).

Plus généralement, pour un processus représenté par  $\sum (v_i A_i) + n e^- = 0$  :

$$N_{A_j} = \frac{v_j Q}{n F} \quad (II-16)$$

Le courant électrique qui traverse l'interface électrochimique traduit la vitesse du processus électrochimique à chacune des deux électrodes. En effet, par dérivation par rapport au temps  $t$  de chaque membre de la loi de Faraday [relation (II-14)], on obtient (puisque  $I = dQ/dt$ ) :

$$\frac{dN_{Ox}}{dt} = - \frac{dN_{Red}}{dt} = \frac{I}{nF} \quad (II-17)$$

L'intensité du courant d'électrolyse et la vitesse de transformation de Ox en Red ou inversement sont par conséquent pro-portionnelles.

Un signe algébrique est adopté, tel que  $I > 0$  correspond à l'oxydation ( $dN_{Red}/dt < 0$ ) et  $I < 0$  correspond à la réduction (il s'agit d'une convention internationale). On distingue ainsi les deux sens possibles du transfert électronique.

Pour pouvoir comparer des effets électrochimiques produits à des électrodes dont les aires  $A$  peuvent être extrêmement différentes, on considère la densité de courant à l'électrode,  $j = I/A$  (à condition que  $j$  soit la même en tout point de l'électrode ; sinon, plus généralement  $j = dI/dA$ ).

La caractéristique essentielle des processus électrochimiques réside dans la variabilité de leur vitesse en fonction du surpotentiel  $\eta$  (ou du potentiel  $E$ ) de l'électrode où ils se produisent, variation exprimée par la relation courant-potentiel,  $I$  (ou  $j$ ) =  $f(\eta$  ou  $E$ ). C'est dans cette relation que réside la différenciation des réactions électrochimiques entre elles. Le choix des conditions permettant de réaliser des réactions d'une manière sélective découle donc de sa connaissance.[4]

### III. Techniques expérimentales utilisées

#### III-1-Techniques de la voltapérométrie

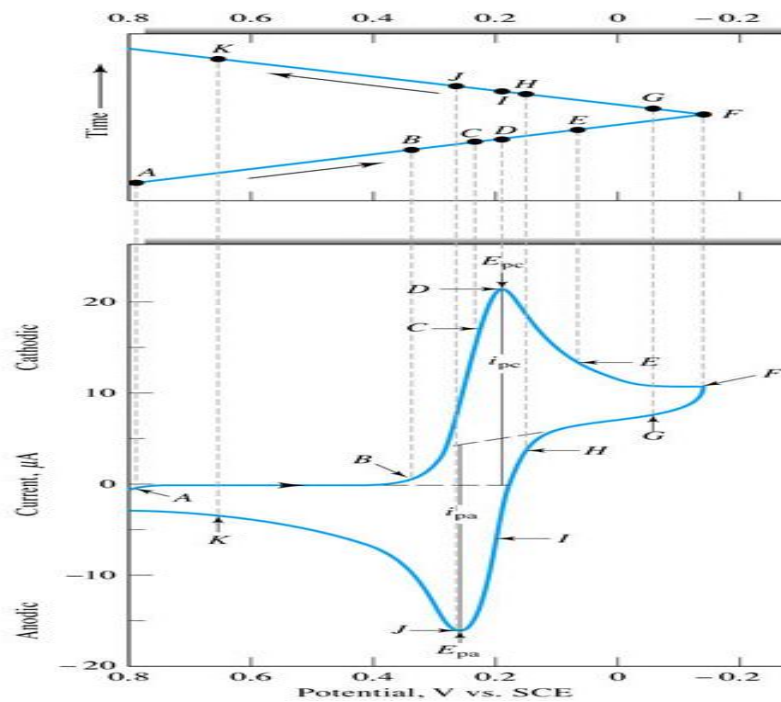
La voltamétrie hydrodynamique, la voltamétrie cyclique et la voltamétrie à onde -vague-carré, trois techniques électrochimiques parmi les plus couramment employées :

##### III-1-1-Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé : voltamétrie à balayage

La voltampérométrie cyclique (en anglais cyclic voltammetry : CV) est l'une des méthodes les plus utilisées en électrochimie et plus particulièrement en électrochimie

organique ; Cette technique met en jeu, à partir d'un potentiel initial à courant nul, un balayage anodique (ou cathodique) suivi d'une inversion immédiate du sens de balayage. Le plus intéressant d'un point de vue mécanistique est le balayage de potentiel triangulaire (**Figure II-4**).

Nombreux sont les chercheurs qui ont contribué à l'élaboration de la théorie voltampérométrique sur électrode immobile. Les premiers furent J. Randles et A. Sevcik mais ce sont surtout les travaux de R. Nicholson et I. Shain publiés en 1964 qui ont contribué considérablement au développement de ce type de voltampérométrie.



**Figure II-4 : Variation du potentiel en fonction du temps**

**Figure II-5 : Voltampérogramme cyclique enregistré**

La courbe enregistrée lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique présente l'allure d'un pic et non d'une vague comme c'était le cas en régime stationnaire (**Figure II-5**). L'observation d'un maximum trouve son origine dans l'établissement d'une couche de diffusion pénétrant ensuite dans le volume de la solution. En effet, arrivée à une valeur de potentiel  $E_p$ , pour laquelle le transfert de masse est maximal, l'intensité du courant évolue selon  $t^{-1/2}$  car le transfert de masse ne parvient plus à compenser la consommation de substance électroactive à la surface de l'électrode. [1]

Il ya un grand nombre d'informations quantitatives qui peuvent être tirées à partir d'un bon voltamogramme cyclique. Premièrement, il peut être un test pour voir si un couple redox est en effet réversible. Le potentiel de pic pour le balayage anodique,  $E_{pa}$  et le potentiel de pic cathodique,  $E_{pc}$  peuvent être directement lus à partir du voltamogramme, et la différence entre eux,  $\Delta E_p$  peut être calculée. Si le couple redox est réversible, alors on a :

$$\Delta E_p = \frac{59}{n} mV \quad (\text{II-18})$$

où  $n$  est le nombre d'électrons mis en jeu dans réaction du couple redox.

Un système est dit réversible ou Nernstien si le transfert de charge est rapide. Les concentrations des espèces électroactives à la surface de l'électrode sont donc données par la loi de Nernst (II-2), qui, combinée aux équations de Butler-Volmer, permet d'obtenir l'expression de la concentration de l'analyte :

$$i_p = 0.4463nFSC(nFvD/RT)^{1/2} \quad (\text{II-19})$$

Cette dernière équation, connue sous le nom de *Randles-Sevcik*, où :

$n$  est le nombre d'électrons mis en jeux dans la demi-réaction pour la couple redox,

$v$  est la vitesse de balayage du potentiel (V/sec),

$F$  est la constante de Faraday (96485 C/mol),

$S$  est la surface de l'électrode( $\text{cm}^2$ ),

$R$  est la constante des gaz parfaits (8.314 J/molK),

$T$  est la température absolue (K),

$D$  est le coefficient de diffusion de l'analyte ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ). [6]

A 25 ° C (298.15K), l'équation de Randles-Sevcik devient,

$$i_p = 2.687 \times 10^5 n^{3/2} v^{1/2} D^{1/2} SC \quad (\text{II-20})$$

Cette équation nous permet de calculer le coefficient de diffusion de l'espèce considérée. [7]

### III-1-2- Voltamétrie sur électrode tournante (voltamétrie hydrodynamique)

On constitue une électrode solide, c'est-à-dire employant un matériau d'électrode tel que : platine, or, argent, graphite etc... en insérant un fil de ce matériau, de diamètre **0,5 à 2 mm**,

dans une gaine isolante (verre, polyéthylène...) dégageant la section droite de ce fil pour la mise en contact avec la solution. On obtient ainsi une électrode en forme de disque plan.

Pour obtenir le régime de diffusion convective stationnaire, l'électrode est mise en rotation autour de son axe longitudinal à vitesse constante ( $\omega = 2\pi f$ ).

$$\delta = 1.61 V^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (\text{II-21})$$

$\omega$  : vitesse de rotation

$D$  : coef ; de diffusion

$V$  : viscosité cinématique

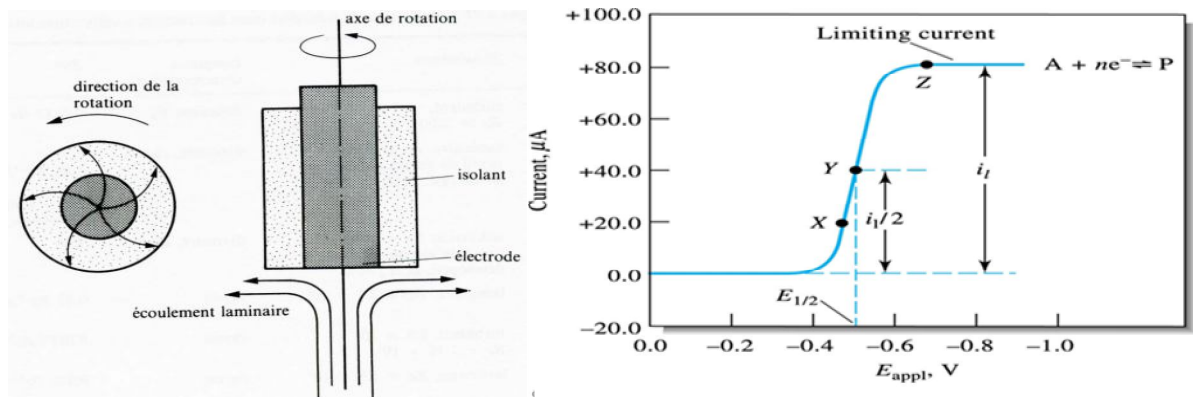


Figure -II-6 : Electrode à disque tournant et polarogramme de HDV enregistré

### III-1-3-Voltamétrie à signaux carrés de potentiel (Square Wave Voltammetry (SWV))

En square wave voltammetry, le motif de potentiel appliqué à l'électrode de travail est constitué d'un escalier de potentiel, de hauteur  $|\Delta E_s|$  (de l'ordre de 5 mV), sur les marches duquel une impulsion de potentiel de durée  $\Delta t$  (de l'ordre de 20 ms) et d'amplitude constante,  $|\Delta E|$  (de l'ordre de 50 mV), est superposée (voir le schéma). L'impulsion de potentiel est appliquée au début de chaque marche de durée  $2\Delta t$  (de l'ordre de 40 ms).

Le courant est mesuré à la fin de l'impulsion ( $I_a$ ) et à la fin de la marche de l'escalier de potentiel ( $I_r$ ). La différence  $\Delta I = I_a - I_r$  est portée en fonction du potentiel de la marche  $+\Delta E/2$ .

La courbe voltampérométrique obtenue  $\Delta I = f(E_{\text{marche}} + \Delta E/2)$  a l'allure d'une gaussienne tout comme en DPP.

En SWV, toute l'expérience s'effectue sur une seule et même surface d'électrode. Par conséquent, la SWV peut être réalisée sur des électrodes de travail solides (Au, Pt, C ...).

Si l'on utilise une goutte de mercure, toute l'expérience s'effectue sur une même goutte de mercure.

Motif de potentiel appliqué à l'électrode :

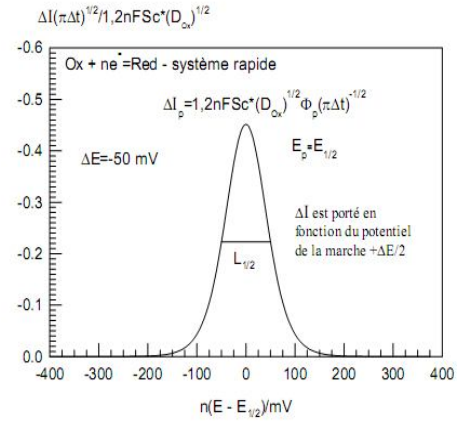
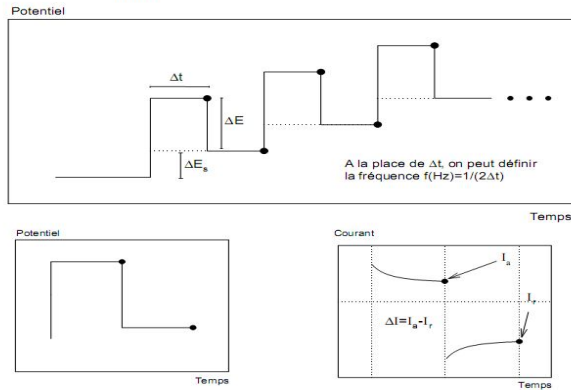


Figure -II-7 : Voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV)

Expression du courant de pic  $\Delta I_p$  de la SWV en fonction de  $\Delta t$  dans le cas d'une réaction réversible  $Ox + ne^- = Red$  ayant lieu à l'interface d'une électrode plane.

La relation suivante est valable à mieux que 1% par rapport à la solution exacte qui se trouve sous la forme d'une somme partielle d'une série convergente

$$\frac{\Delta I_p^{SWV}}{\Delta I_p^{DPP}} = 1,2 + \frac{|\Delta E_s|}{2|\Delta E|} \quad (II-22)$$

Si  $\Delta E_s \ll \Delta E$ , on peut considérer le deuxième terme comme négligeable devant 1,2. Ainsi :

$$\Delta I_p^{SWV} \approx 1,2 \Delta I_p^{DPP} \quad (II-23)$$

c'est à dire :

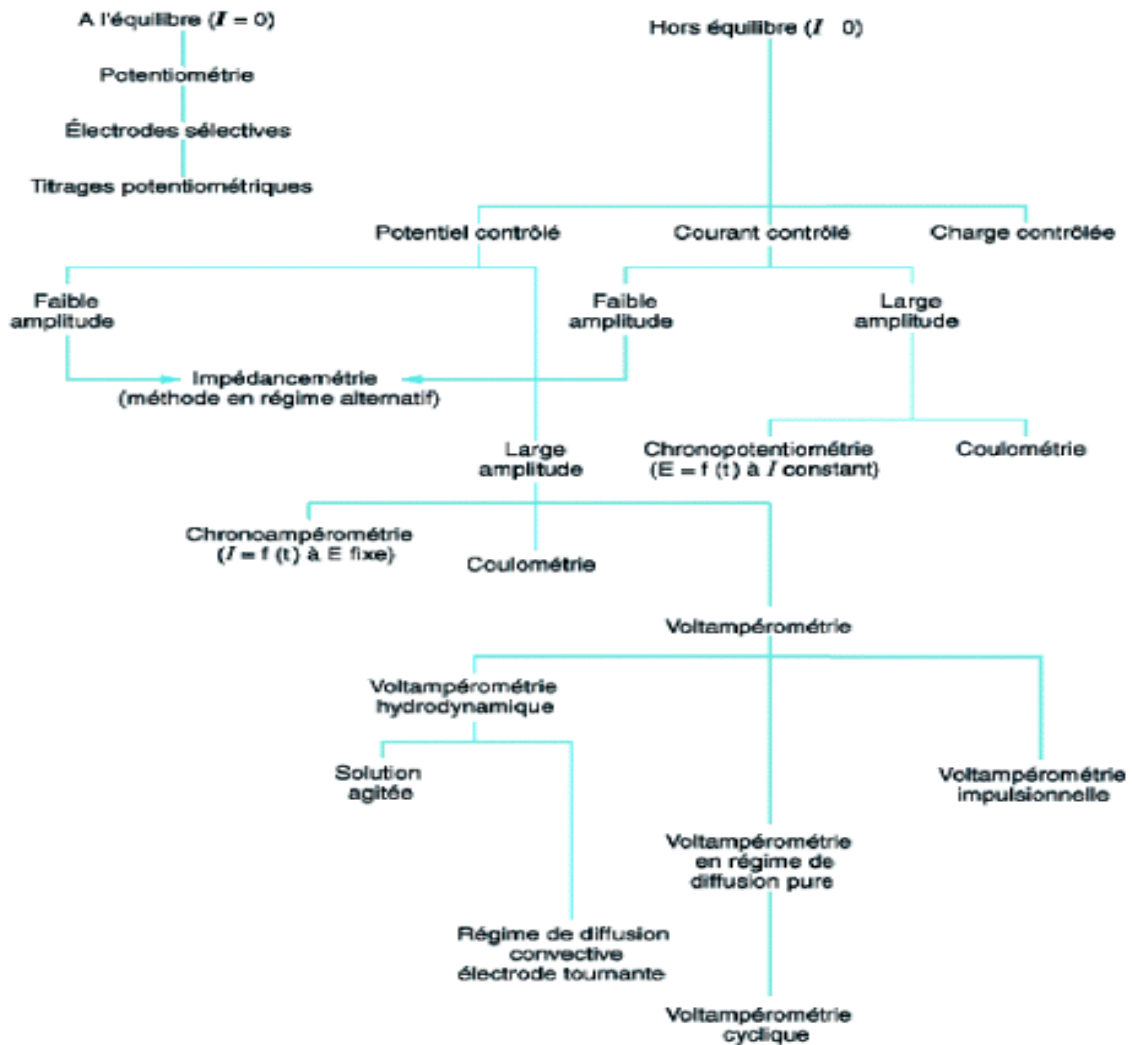
$$\Delta I_p^{SWV} = \frac{1,2nFS(\sqrt{D_{ox}}c_{ox}^* + \sqrt{D_{red}}c_{red}^*)\Phi_p}{\sqrt{\pi\Delta t}} \quad (II-24)$$

$$E_p^{SWV} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{D_{red}}}{\sqrt{D_{ox}}} = E_{1/2} \quad (II-25)$$

La largeur à mi-hauteur  $L_{1/2}$  en SWV pour un système réversible est calculable avec la même relation que celle établie pour la DPP.

### III-2-Différent techniques de les méthodes électroanalytiques

La figure ( II-8) permet de situer la place de la voltampérométrie sur électrode solide parmi les autres techniques électroanalytiques. Pour cela, nous avons classé les méthodes électroanalytiques dynamiques de caractérisation des réactions électrochimiques dans deux catégories se différenciant par l'amplitude du signal d'excitation. Pour une description complète des méthodes, nous avons aussi considéré celles basées sur des mesures en l'absence de courant (à l'équilibre) et celles basées sur des mesures dans des conditions d'électrolyse non négligeable (la coulométrie) .



*Figure II-8 : Place des techniques voltampérométriques parmi les différentes techniques électrochimiques [8]*

Technique	Fonction imposée	Fonction enregistrée	Gamme conc. (Mol.L <sup>-3</sup> )
Voltamétrie à balayage linéaire (LSV) / voltamétrie cyclique en pointille			10 <sup>-2</sup> - 10 <sup>6</sup>
Voltamétrie à impulsion différentielle (DPV)			10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-7</sup>
Voltamétrie à onde carrée (SWV)			10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-5</sup>
Voltamétrie en redissolution anodique (ASV) avec balayage linéaire (ligne pleine) ou modulations (DP → DPASV; SW → SWASV: ligne pointillée)			10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-10</sup>
Voltamétrie à redissolution de composé adsorbé (AdSV) (avec ou sans modulation)			10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-12</sup>

#### IV- Voltamétries vs spectrophotométrie d'absorption atomique (GFAAS) et spectrométrie utilisant une source à plasma d'argon par couplage inductif (ICP)

- Limite de détection et reproductibilité des techniques voltampérométriques sont comparables à la GFAAS et l'ICP .
- Les techniques spectroscopiques ne permettent l'analyse que des métaux, les sulfures et des composés du phosphore en solution tandis que les techniques voltampérométriques permettent d'analyser aussi des anions, des composés organiques et en général tout composé électroactif.
- Les techniques spectroscopiques analysent la quantité totale en métal tandis que les techniques voltampérométriques permettent d'analyser les métaux sous différents nombre d'oxydation (Cr(III) et Cr(VI), Fe(II) et Fe(III), As(III) et As(V)) .
- Le coût du matériel nécessaire pour mettre en œuvre les techniques spectroscopiques est très élevé par rapport à celui des techniques voltampérométriques.
- Les techniques voltampérométriques peuvent être utilisées in situ (matériel léger) ce qui n'est pas le cas des techniques spectroscopiques.
- Les 2 types de techniques nécessitent du personnel spécialisé.[3]

## V-Conclusion

- Parmi les nombreuses méthodes physico-chimiques à la disposition de l'analyste, la méthode électrochimique occupe une place particulière car ses applications peuvent être extrêmement variées, aussi bien dans le domaine de l'analyse minérale que dans celui de l'analyse organique, en utilisant des électrode à films métalliques.
- La méthode électrochimique est donc particulièrement adaptée à la détermination quantitative des traces. Elle offre des avantages certains comme une haute sensibilité (de l'ordre de  $10^{-10}$  mol l<sup>-1</sup>), une bonne reproductibilité et un coût peu onéreux. Un autre avantage est sa spécificité, il est en effet possible d'effectuer simultanément des mesures de concentration de plusieurs métaux à partir de la même solution.
- Ces méthodes présentent l'avantage d'être rapides, elles réduisent le risque de contamination lors de l'analyse. La simplicité et la reproductibilité de la réalisation des électrodes modifiées est également un point important. Il est donc possible de réaliser très simplement un matériel d'électrodes stables qui présentant de bonnes propriétés de détection de traces de cations métalliques en milieu aqueux, ce qui constitue la première étape vers la réalisation d'un capteur électrochimique. Finalement, cette technique d'analyse est considérée comme une méthode alternative des méthodes coûteuses.

## VI. Bibliographie

[1] **Université de Montpellier.** *INTRODUCTION AUX TRAVAUX PRATIQUES DE VOLTAMETRIE.* s.l. : [www.lmgc.univ-montp2.fr](http://www.lmgc.univ-montp2.fr), 2005.

[2] **H.Girault, Hubert.** *Electrochimie Physique et analytique.* s.l. : Presses polytechnique et universitaires ramandes, 2001.

[3] **Denise Krulic .** Techniques électroanalytiques à potentiel imposé Notes de cours : *UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE Laboratoire liquides ioniques et interfaces chargées – LI2C Pôle électrochimie ; Paris, 2005.*

[4] **Bernard TRÉMILLON ;** Ingénieur ESPCI Professeur honoraire des universités Ancien ; directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris . **Gérard DURAND ;** Docteur ès sciences Professeur à l'École Centrale Paris ; Directeur du Laboratoire de Chimie et Génie des Procédés de l'ECP . *ELECTROCHIMIE ; Préliminaires à l'étude de électrolyse.*

[5] **H.Girault, Hubert.** *Electrochimie Physique et analytique.* s.l. : Presses polytechnique et universitaires ramandes, 2001.

[6] *Voltammetric Determination of Lead (II) in Medical Lotion and, Biological Samples Using Chitosan-Carbon Paste Electrode.* **Rabeay.Y.A. Hassan, Ibrahim H.I. Habib and Hassan N.A Hassan.** s.l. : *Int. J. Electrochem. Sci., 2008, Vol. 3.*

[7] **P. LANEZ, Touhami.** *TP Introduction à la voltampérométrie cyclique.* s.l. : C.U d'El Oued, 2011.

[8] <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-electrochimiques-42388210/voltamperometrie-sur-electrode-solide-introduction-p2125/#>

**Fethi BEDIQUI :** Docteur ès Sciences, Ingénieur ENSCP (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris), Directeur de Recherche au CNRS.

## ***Chapitre III***

# ***Partie expérimentale et discussion des résultats***

## Sommaire

<b>I- Echantillonnage</b> .....	35
I-1. Stratégie d'échantillonnage .....	35
I-2. Mode d'échantillonnage.....	35
<b>II- Présentation des matériels</b> .....	36
<b>III - Préparation des solutions</b> .....	37
<b>IV- Détection</b> .....	38
IV- 1. Technique de la voltamétrie cyclique (CV).....	38
IV-1-1-Obtention du voltamogramme de l'antimoine à partir du C.V.....	40
IV-1-2. Obtention des courbes d'étalonnages d'antimoine à partir du C.V.....	41
IV-1-3- Analyse des échantillons.....	42
IV-1-4-Discussion.....	44
IV-2. Technique de la voltamétrie hydrodynamique.....	44
IV-2-1. Obtention des polarogrammes d'antimoine à partir du VHD.....	44
IV.2.2 . Obtention des courbes d'étalonnages d'antimoine à partir du VHD .....	46
IV-2-3- Analyse des échantillons.....	47
IV-3. Technique de la voltamétrie à onde carrée.....	47
IV-3-1. Obtention des voltamogrammes d'antimoine à partir du SWV.....	47
IV-3-2. Obtention des courbes d'étalonnages d'antimoine à partir du SWV.....	49
IV-3-3- Analyse des échantillons.....	50
IV-3-4- Discussion.....	51

## **I- Echantillonnage**

### **I-1. Stratégie d'échantillonnage**

L'échantillonnage est l'opération qui nous permet de récolter les substances à étudier ou à analyser, elle est très délicate parce que les résultats des analyses sont basés sur la fiabilité de l'échantillonnage.

Nous avons effectué des prélèvements aléatoires des produits existant sur le marché suivis d'une fiche de prélèvement contenant toutes les informations nécessaires, cette méthode est appelée : échantillonnage aléatoire représentatif ; elle est utilisée lorsqu'une substance est distribuée d'une façon homogène, dans un milieu ou une espèce. Le prélèvement en un seul point permet alors l'obtention d'un résultat représentatif.

### **I-2. Mode d'échantillonnage :**

Le principal ingrédient du khôl est plusieurs substances minérales extraites des roches montagneuses. Elles sont collectées dans leurs pays d'origine pour produire un peu partout dans le monde des produits qui en sont dérivés ou qui en contiennent.

Le prélèvement des échantillons on trouve des modes suivants :

- Pierre achetée au marché (galène), et cuite sur un 'tajine' ensuite broyée dans un mortier et tamisée sur une fine toile, la poudre est broyée et tamisée une autre fois.

Un autre on prépare en chauffant la poudre d'antimoine à forte température pour qu'elle soit plus cassante. Ensuite, à l'aide d'un mortier, on la pile jusqu'à en obtenir une poudre que l'on arrose avec de l'eau de rose. Après que le mélange ait séché, on pile une seconde fois. Ces opérations d'arrosage, de des séchement suivies de pilonnage s'effectuent à maintes reprises pour s'achever ensuite par un tamisage. Puis, à la poudre fine ainsi obtenue s'ajoutent des clous de girofle, du musc et des noyaux de dattes ; (préparation du khôl traditionnelle).

- Poudre achetée dans un tube en verre fermé dans un emballage en carton fermé avec notice mentionnant l'adresse de l'usine, la composition ...etc.

Nous avons utilisé comme baquets d'échantillonnage, des tubes avec bouchons (fermeture hermétique). Et surtout qu'avec la nature des échantillons (poudre sèche très fine) .Les baquets de prélèvement doivent être le plus propre possible (neuve si possible).

<b>N°</b>	<b>Nature</b>	<b>Origine</b>
01	Ithmed noire Pure	Médine (Arabie Saoudite)
02	Ithmed rouge pure	Médine (Arabie Saoudite)
03	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
04	SURMA AL-SHERIFAIN (Poudre noire)	Inde
05	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
06	KOHAL NOORI	Médine (Arabie Saoudite)
07	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
08	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
09	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
10	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
11	Ithmed noire Pure	Médine (Arabie Saoudite)
12	HASHMI KOHL ASWAD (Poudre noire)	Non connue
13	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
14	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
15	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
16	Ithmed noire Pure	Médine (Arabie Saoudite)
17	Pierre broyé "Traditionnelle"	Médine (Arabie Saoudite)
18	SURMA AL-SHERIFAIN (Poudre noire)	Non connue
19	HASHMI KOHL ASWAD (Poudre noire)	Non connue
20	Kohl ithmed	Médine (Arabie Saoudite)

**Tableau III.1 : Tableau représentatifs des échantillons.**

Tous les échantillons prélevés dans la période comprise entre **11-30/04/2012**.

## **II- Présentation des matériels**

### **➤ Appareillages et Matériels**

- Un Potentiostat/Galvanostat Model PGZ301 (radiometer analytical SAS).
- Une cellule électrochimique à trois électrodes.
- Une électrode en carbone vitreux.
- Une électrode de référence Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl saturé.
- Une électrode auxiliaire en platine.
- Papier abrasif p 4000.

- Papier-filtre
- Barboteur d'azote.
- Balance analytique.
- Agitateurs magnétique chauffant.
- fioles jaugées de 100 ml
- Pipettes (2, 5, 10, 20 et 25 ml)

➤ **Les logiciels :**

- ✓ Logiciel VoltaMaster4, version 7.08.
- ✓ Logiciel OriginPro 8, Logiciel Microsoft office Excel 2007.

### **III - Préparation des solutions**

➤ **Réactifs et Produits chimiques**

- Solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M.
- Solution aqueuse d'acide nitrique 1 M.
- Chlorure d'antimoine
- Eau ultra pure

➤ **Conditions Opératoires**

Toutes les verreries utilisées, les solvants et les réactifs doivent être purs et propre que possible.

➤ **Electrolytes supports**

Le but d'utilisation l'électrolyte support est d'assuré le transport du courant dans la solution, pour cette raison nous avons préparé deux solution (acide chlorhydrique et d'acide nitrique).

Le choix de ces solutions n'a pas été hasard car:

- Acide chlorhydrique réalisé la dissolution total de  $SbCl_3$ , pour effectué les courbe d'étalonnage.
- Plusieurs articles ont été publiés pour dire que l'acide chlorhydrique dissout toutes les composants de Sb comme  $Sb_2S_3$ ,.....
- On choisi d'acide nitrique pour évité la possibilité de dissolution des composés de le khôl dans l'acide chlorhydrique.

➤ **Solutions standards**

Cette solution est préparée en dissolvant une masse **m** de chlorure d'antimoine dans un volume approprié d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1 M). La solution obtenue a une concentration d'antimoine égale à 4 mM. Cette solution mère est utilisée pour la préparation des solutions filles de concentration : 3, 0.75, 0.5 et 0.25 mM.

➤ **Préparation des échantillons**

- ✓ On pèse 100mg de Khôl pour chaque échantillon et on le met dans une erlenmeyer et on ajoute 50ml d'acide chlorhydrique 1M, encore une fois d'acide nitrique 1M, et on les met sur agitateur pendant 24Heures.
- ✓ On filtre les solutions sur papier filtre et on passe ces solutions dans l'appareil.
- ✓ On effectue les trois méthodes (CV, VHD, SWV) .

Après chaque solution, il faut bien laver la cellule, la rincer avec de l'eau distillée et la laisser sécher à l'étuve.

## **IV- Détection**

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques.

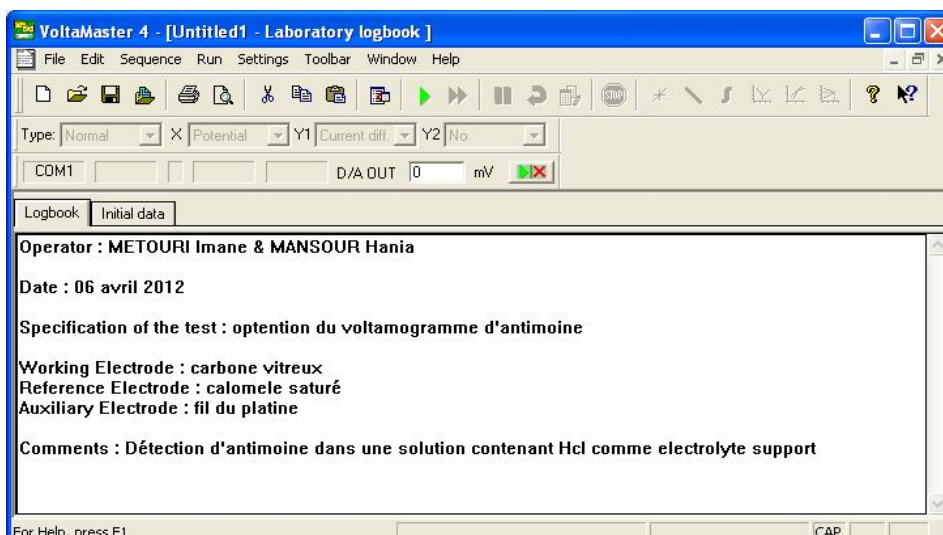
### **IV- 1. Technique de la voltamétrie cyclique (CV)**

Pour l'obtention d'un voltamogramme d'une solution, on effectue un polissage de l'électrode en utilisant le papier abrasif p4000. Après polissage, on lave l'électrode avec de l'eau ultra-pure et on sèche à l'aire.

On équipe la cellule électrochimique avec l'électrode de référence, l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail. On remplit la cellule électrochimique avec la solution (25ml).

Pour chasser l'oxygène, on fait un barbotage d'azote dans la solution pour une ou deux minutes.

On branche les trois électrodes au potentiostat. On allume le potentiostat, en appuyant sur "ON" pour activer les électrodes. On exécute le logiciel VoltaMaster 4, dans le menu principal, on sélectionne "File", "New-Sequence" puis on entre les informations demandées comme suit :



On appuie sur "Sequence" puis sur "Sequence edition", on choisit "pot. Cyclic Voltammetry" et on appuie sur "Add", On sélectionne "Sequence" puis on appuie sur "Edit", on entre les conditions comme le montrer la figure suivante :

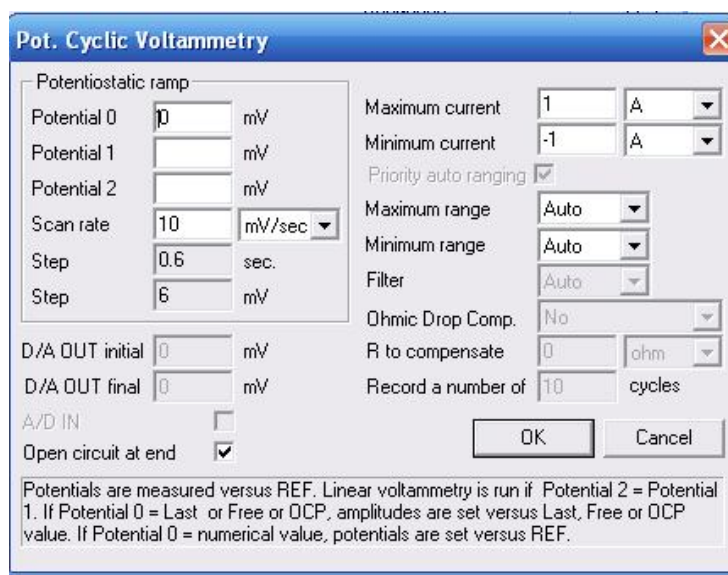
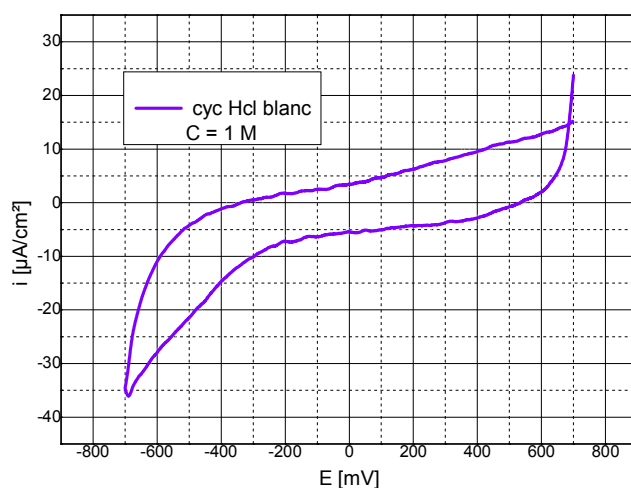


Figure III-2: Tableau de paramètres saisies

➤ **Mesure du blanc**

Cette étape à pour but de confirmer la pureté des solutions préparées et vérifier aussi la propreté de la verrerie utilisée et la préparation de l'électrode de travail le tout dans une seule étape. On choisi la gamme de détection [700,-700] mV, en fin, on obtient le voltamogramme suivant:

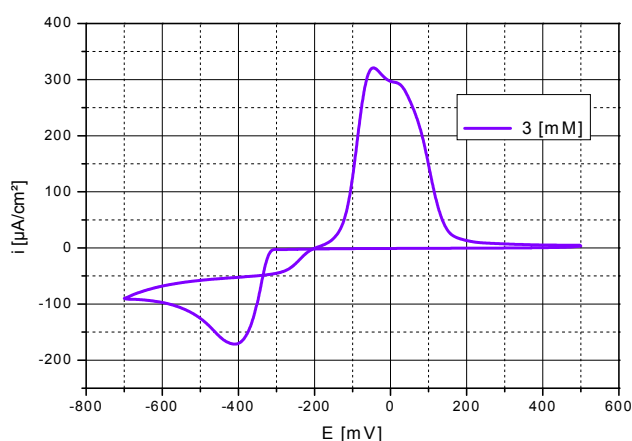


**Figure III-2: voltamogramme cyclique du blanc( Hcl aqueux 1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .**

Le courant observé à partir de cette courbe est de l'ordre de  $I_{p_a} \approx 10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $I_{p_c} \approx -20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Ceci s'explique par : soit que les solutions utilisées non pure, soit que les verreries n'est pas propre ou il y'a des accumulations sur l'électrode.

#### IV-1-1-Obtention du voltamogramme de l'antimoine à partir du C.V :

On remplit maintenant la cellule électrochimique avec la solution de chlorure de l'antimoine. Puis on assure que les trois électrodes sont immergées dans la solution. On entre les conditions nécessaires, finalement on obtient le voltamogramme suivant:

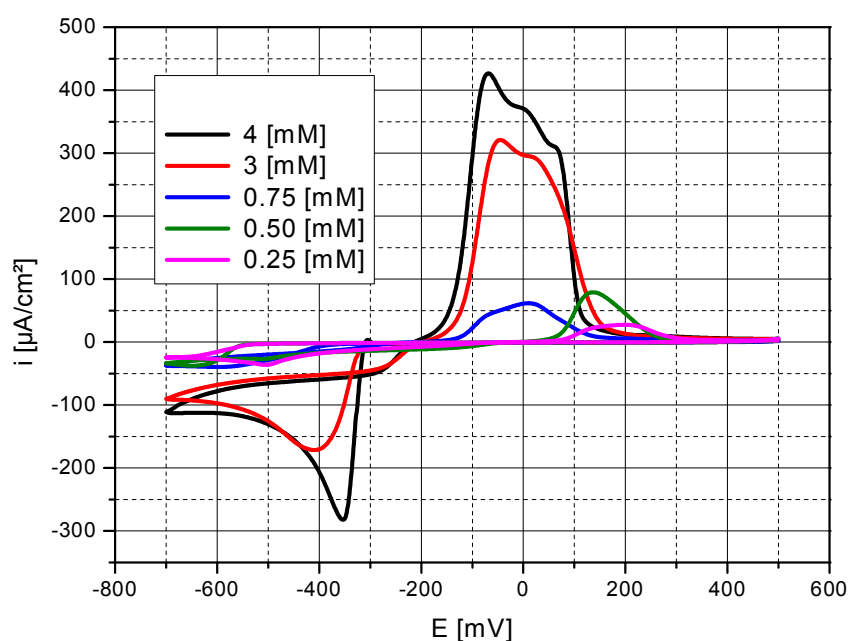


**Figure III-3: voltamogramme cyclique d'antimoine (3mM), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .**

Dans cette courbe il y'a deux pics: Pic d'oxydation: apparait à potentiel 0 mV et trouve courant anodique correspond  $320 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Pic de réduction à potentiel 400 mV et courant cathodique  $-174.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . donc la zone de travail de notre recherche est [500.-500] mV.

Dans cette gamme où le pic d'oxydation et réduction apparent, le courant de solution blanc trouve faible valeur parallèle le courant de solution de  $\text{SbCl}_3$ .

On utilise les mêmes conditions décrites comme la solution précédente. Pour obtenir les voltammogrammes des autres solutions. La figure suivante regroupe les différents voltammogrammes obtenus:



**Figure III -4 : voltammogrammes cycliques d'antimoine (4, 3, 0.75, 0.5 ,0.25mM) dans HCl (1M), sur Carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$**

**Remarque :** Les voltammogrammes montrent qu'il y a une augmentation du courant de pic anodique avec l'augmentation de la concentration d'antimoine.

#### **IV-1-2. Obtention des courbes d'étalonnages d'antimoine à partir du C.V**

Les valeurs de la densité du courant de pic anodique de chaque voltammogramme par rapport à la concentration de chaque solution standard d'antimoine, sont représentés dans le tableau suivant :

$I_{pa}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	27.44	61.65	79.52	320	455.7
C (μM)	0.25	0.5	0.75	3	4

Tableau III -2 : tableau représentatif des valeurs de la densité du courant du pic anodique obtenues à partir des voltamogrammes des solutions standard d'antimoine.

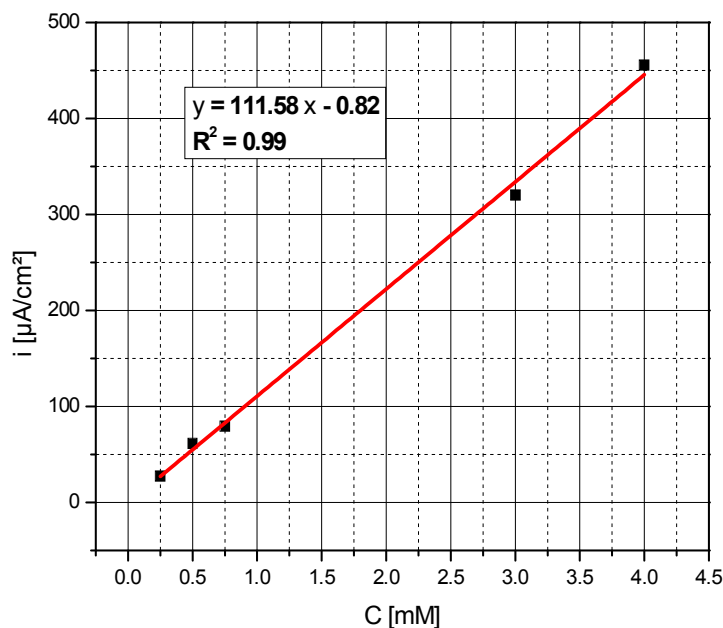
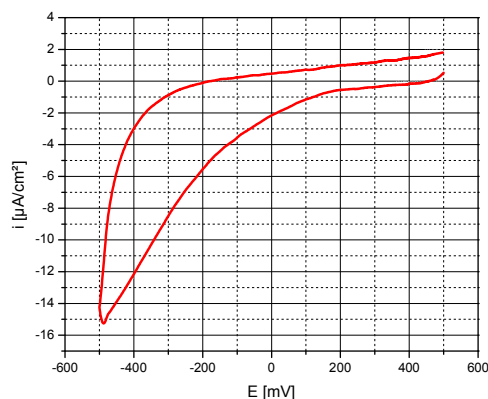


Figure III -5 : courbe d'étalonnage obtenue à partir du CV pour différentes concentrations d'antimoine à 100 mV/s sur une électrode de carbone vitreux.

L'équation obtenue à partir de la courbe d'étalonnage linéaire dans le domaine de concentration d'antimoine étudié est  $Y = -0.82 + 111.58x$ , où  $Y$  représente la valeur du courant du pic en ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) et  $x$  représente la valeur de la concentration d'antimoine exprimée en (mM) avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.99$ .

#### IV-1-3- Analyse des échantillons :

On remplit maintenant la cellule électrochimique avec les solutions des échantillons traités de Khôl. Après le traitement des échantillons par la méthode on trouve généralement les voltamogrammes comme suit:

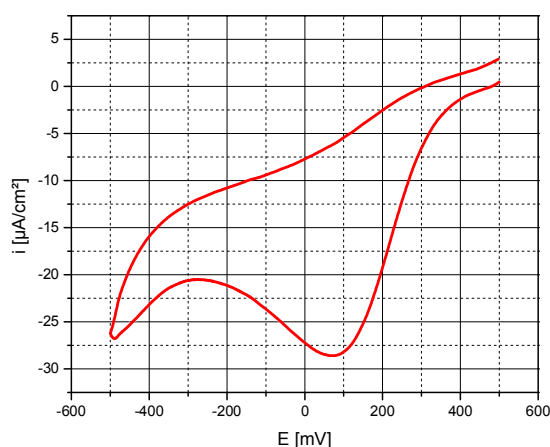


**Figure III-6: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 7), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .**

Dans la zone de travail, il y'a un faible courant de l'ordre  $I_{p_a} \approx 0\mu\text{A/cm}^2$ ,  $I_{p_c} \approx -16\mu\text{A/cm}^2$ .

On trouve cette observation dans les échantillons (1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20).

Dans les échantillons (2, 4, 11, 16) on obtient différents courbes, comme la courbe d'échantillon (11):



**Figure III-7: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 11), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .**

Dans cette courbe, il apparait un pic de réduction dans la zone  $[200, 0]$  mV, et un courant cathodique  $I_{p_c} \approx -25.940\mu\text{A/cm}^2\text{V}$ . Mais dans la gamme de travail il y'a un faible courant.

#### IV-1-4-Discussion:

Donc on suppose que l'absence de détection d'antimoine dans les échantillons car la concentration d'antimoine est inférieure de  $10^{-6}$  mol/l.

La non présence d'antimoine dans cet échantillon est due à sa nature, car après investigations, nous avons su qu'elle ne provenait pas de la stibine broyée, c'est une préparation à base de charbon avec quelques additifs.

#### IV-2. Technique de la voltamétrie hydrodynamique

##### IV-2-1. Obtention des polarogrammes d'antimoine à partir du VHD

L'équipement nécessaire pour effectuer la voltampérométrie hydrodynamique est le même de celui utilisé pour voltampérométrie cyclique, sauf que l'électrode de travail fixe est remplacée par une électrode tournante. On fait entrer les conditions comme le montre la figure suivante :

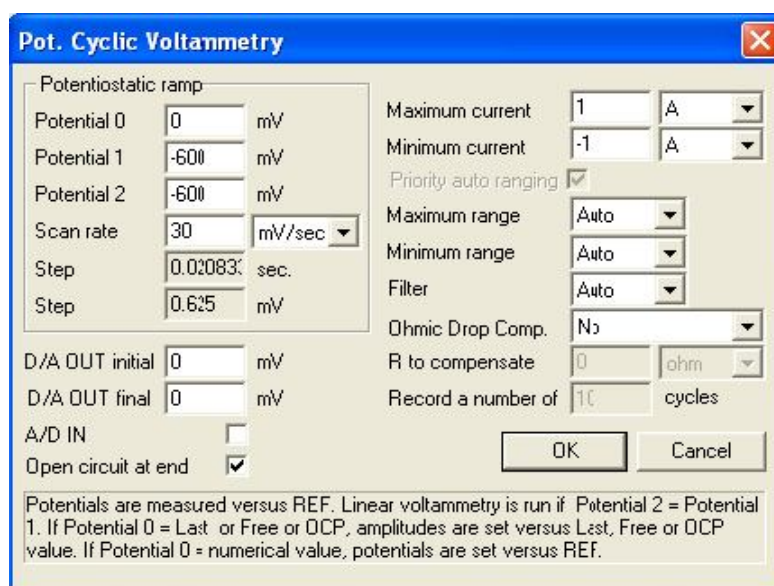
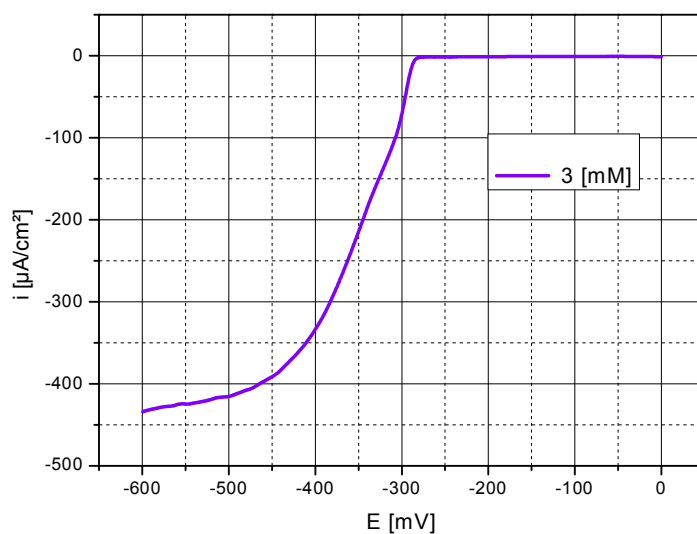


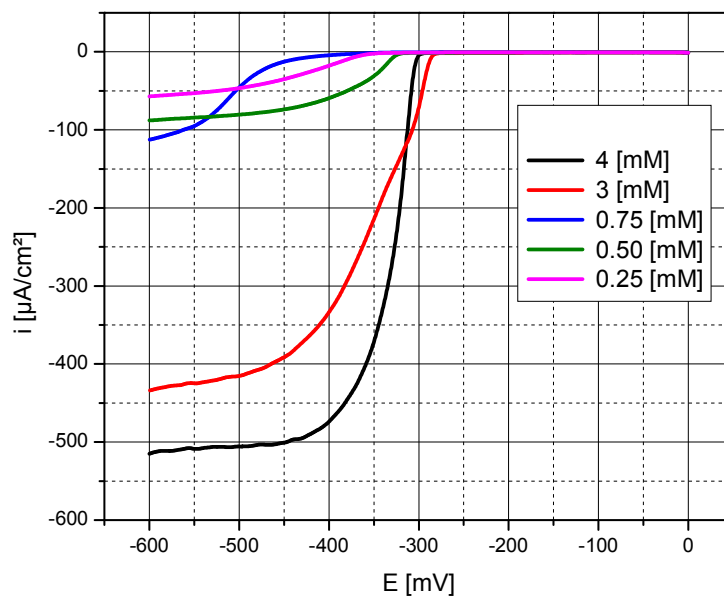
Figure III -8 : Paramètres de détection d'antimoine (III) par VMH

On met la rotation en marche, fixée sur 1200rpm. Et lorsqu'on clique sur ok, l'écran affiche l'évolution du traçage de la courbe du courant en fonction du potentiel imposé .La figure suivante montre le polarogramme obtenu à partir de la voltampérométrie hydrodynamique pour une solution d'antimoine à (3 mM)



**Figure III -9 : polarogramme d'antimoine (3 mM), dans HCl (1M) sur électrode de carbone vitreux à  $v=30mV/s$  et  $f=1200rpm$ .**

Les polarogrammes des solutions restantes sont obtenus en utilisant les mêmes conditions décrites pour la solution à 3 mM précédente, les différents polarogrammes obtenus:



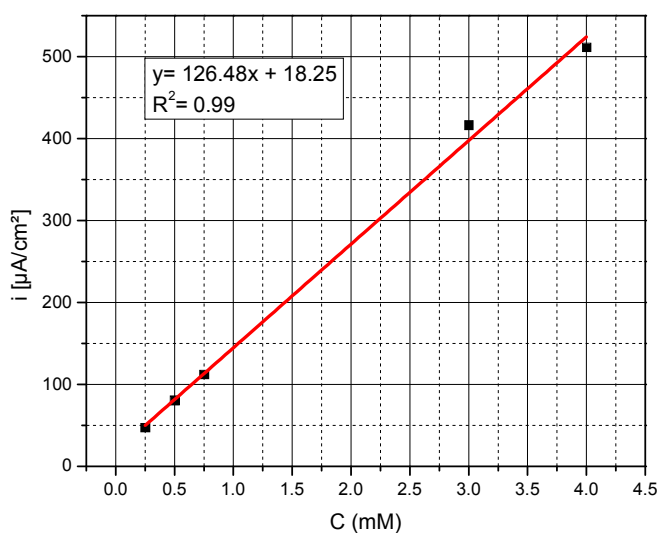
**Figure III -10 : Polarogrammes d'antimoine (4, 3, 0.75, 0.5, 0.25 mM) dans HCl, sur une électrode de carbone vitreux à  $v=30mV/s$  et  $f=1200rpm$ .**

#### IV.2.2 . Obtention des courbes d'étalonnages d'antimoine à partir du VHD

Les courbes d'étalonnage sont obtenues en traçant le courant limite de diffusion de chaque polarogramme contre la concentration de chaque solution standard d'antimoine.

C (mM)	0.25	0.5	0.75	3	4
$i_l$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	46.73	80.54	112.12	416.1	510.9

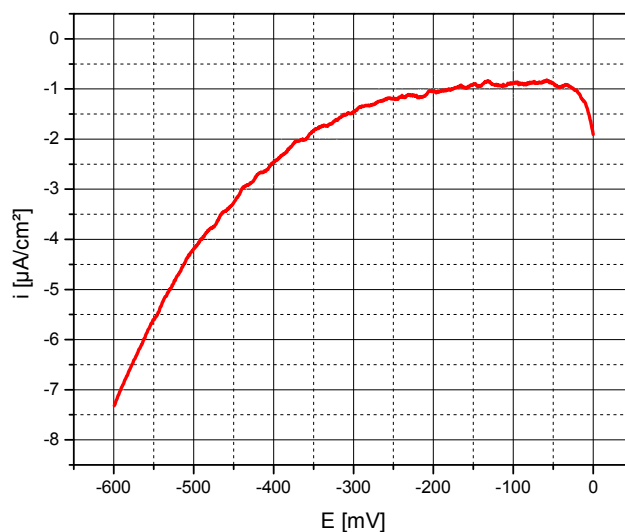
**Tableau III-3 : tableau représentatif des valeurs du courant limite de diffusion obtenues à partir des polarogrammes des solutions standard d'antimoine.**



**Figure III -11 : courbe d'étalonnage obtenue à partir du VHD pour différentes concentrations d'antimoine à 30 mV/s,  $f=1200$  sur une électrode de carbone vitreux.**

L'équation obtenue à partir de la courbe d'étalonnage linéaire dans le domaine de concentration d'antimoine étudié est  $Y = 18.25 + 126.48x$ , où  $Y$  représente la valeur du courant du pic en ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) et  $x$  représente la valeur de la concentration d'antimoine exprimée en (mM) avec une coefficient de corrélation  $R^2 = 0.99$ .

## IV-2-3- Analyse des échantillons :



*Figure III-12 : polarogramme d'antimoine (échantillon 1), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$*

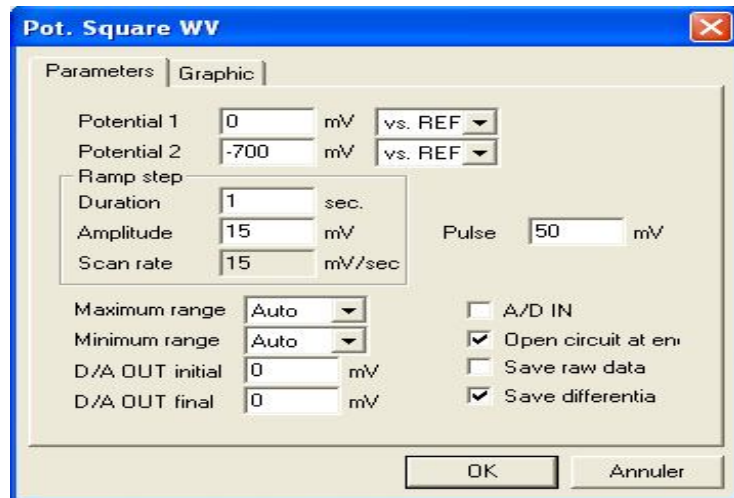
Le courant enregistré en polarographie est faible, est de l'ordre  $I_{\text{lim}} \approx -7.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , cette remarque observé dans tous les échantillons. On explique ces résultats; soit les échantillons ne contiennent pas l'antimoine, soit le khôl contient faible concentration d'antimoine.

## IV-3. Technique de la voltamétrie à onde carrée

## IV-3-1. Obtention des voltamogrammes d'antimoine à partir du SWV

L'équipement nécessaire pour effectuer la voltampérométrie à onde carrée est le même que celui utilisé pour la voltampérométrie cyclique.

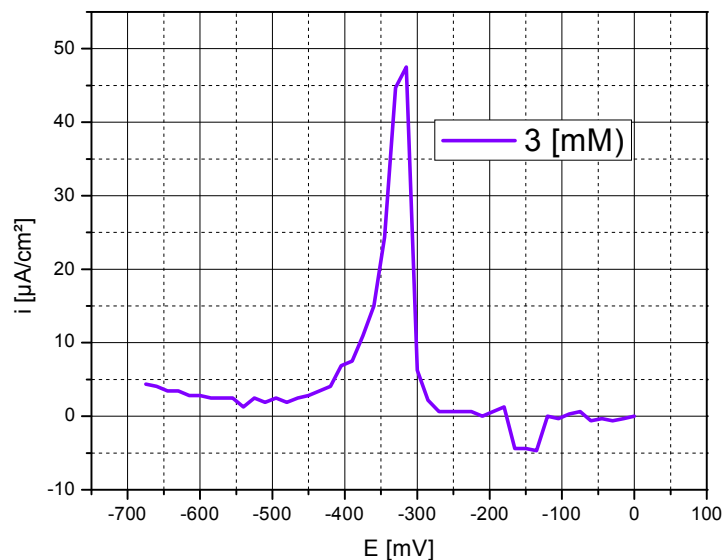
Après on sélectionne "File", "New Sequence" puis on entre les informations demandées ; on sélectionne "Sequence" puis "Sequence edition et dans le tableau de dialogue qui apparaît on sélectionne "pulse" puis "pot. Square WV" et on appuie sur "Add", on sélectionne de nouveau "pot. Square WV" situé sur la droite du tableau de dialogue puis on appuie sur "Edit", et enfin on fait entrer les conditions comme le montre la figure suivante :



**Figure III-13 : Paramètres de détection d'antimoine(III) par SWV**

On clique sur ok, et l'écran affiche l'évolution du traçage de la courbe du courant en fonction du potentiel imposé.

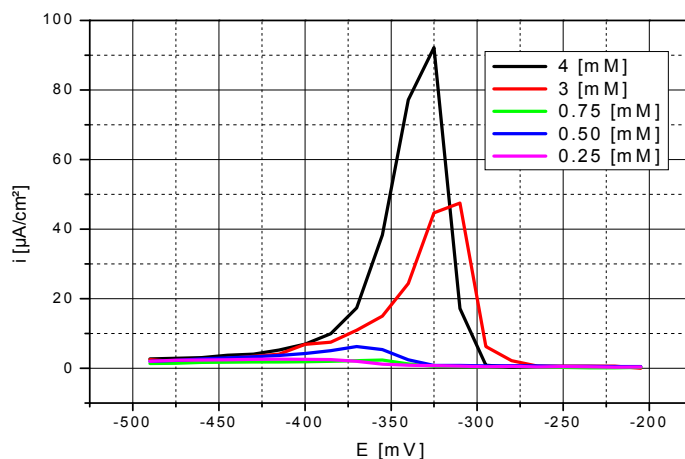
La figure suivante montre le voltamogramme à onde carrée obtenu pour une solution d'antimoine à 3 mM :



**Figure III-14 : voltamogramme du SWV d'antimoine (3mM), dans Hcl aqueux (1 M) sur Carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.**

On remarque fort courant en voltamogramme du SWV, de l'ordre  $I_a \approx 47.26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , ce pic apparait dans la zone  $[-300,-400]$  mV.

Les voltamogrammes des solutions restantes sont obtenus en utilisant les mêmes conditions décrites pour la solution à 3mM précédente, la figure (III-15) regroupe les différents voltamogrammes obtenus.



**Figure III-15 : Voltamogramme de la SWV d'antimoine (4, 3, 0.75, 0.5, 0.25 mM), dans Hcl aqueux (1mM) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.**

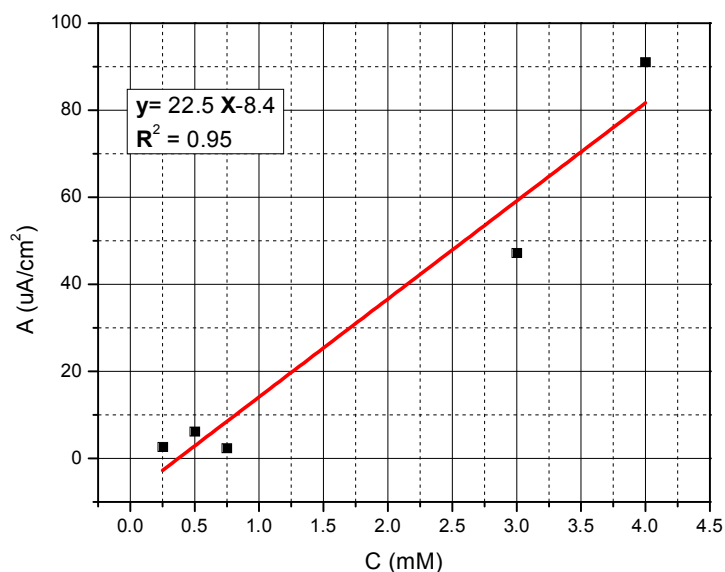
Tous les pics des solutions restantes appaèrent dans la même zone de potentiel, et on remarque qu'il y'a une augmentation du courant de pic anodique avec l'augmentation de la concentration d'antimoine.

#### **IV-3-2. Obtention des courbes d'étalonnages d'antimoine à partir du SWV**

les valeurs du courant de pic anodique de chaque voltamogramme par rapport à la concentration de chaque solution standard d'antimoine, sont représentés dans le tableau suivant :

Concentration (mM)	0.25	0.5	0.75	3	4
i du pic ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	2.64	6.16	2.37	47.26	90.98

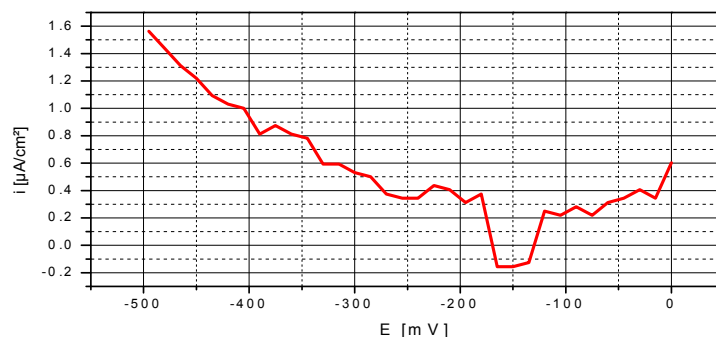
**Tableau III-4 : tableau représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des voltamogrammes des solutions standard d'antimoine.**



**Figure III-16 : courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour différentes concentrations d'antimoine sur une électrode de carbone vitreux.**

L'équation obtenue à partir de la courbe d'étalonnage linéaire dans le domaine de concentration d'antimoine étudié est  $Y = - 8.4 + 22.5x$ , où  $Y$  représente la valeur du courant du pic en ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) et  $x$  représente la valeur de la concentration d'antimoine exprimée en (mM) avec une coefficient de corrélation  $R^2 = 0.95$ .

#### IV-3-3- Analyse des échantillons :



**Figure III-17: voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 1), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.**

**IV-3-4- Discussion:**

Dans la zone [-300, -400] mV ou le pic de réduction on suppose apparaître, on a enregistré un faible courant, cette observation est remarquée dans tous les voltammogrammes des échantillons, donc il n'y a pas de détection d'antimoine.

Après les traitements par la méthode d'onde carrée, on confirme que tous les échantillons ne contiennent pas d'antimoine car cette méthode (SWV) est la plus précise dans le domaine à faible concentration (détecte des concentrations  $\approx 10^{-8}$  mol/l).

Donc, si le khôl ne contient pas l'antimoine, quels sont les éléments qui composent le khôl ? Pour répondre à cette question, nous avons développé la gamme de balayage linéaire de potentiel jusqu'à -1000 mV.

Les résultats montrent qu'il y a une détection à un potentiel  $E \approx 550$  mV dans la majorité des échantillons, cette détection exprime la présence de plomb dans le khôl, les observations sont présentées dans le tableau :

N° d'Ech	plomb	N° d'Ech	plomb	N° d'Ech	plomb	N° d'Ech	plomb
01	-	06	+	11	-	16	+
02	-	07	+	12	-	17	+
03	+	08	+	13	+	18	-
04	-	09	+	14	+	19	+
05	+	10	-	15	+	20	-

**Tableau III-5 : tableau représentatif du Plomb dans les échantillons dans HCl aqueux à partir du SWV**

Selon ces observations, nous concluons que le Khôl utilisé dans notre région ne contient pas d'antimoine, mais contrairement, il contient le plomb et autres différents composants, en raison de :

- ✓ L'antimoine est devenu difficile à trouver, et par conséquent dispendieux, il aurait été graduellement remplacé à travers le temps par la galène (sulfure de plomb). Cela veut dire qu'on y a ajouté du plomb (sous forme de galène) pour gagner du poids et favoriser la coloration en noir.

- ✓ La base de la préparation du Khôl traditionnelle ne contient pas de sulfure d'antimoine, mais constitue des autres métaux différents, Ceci s'explique par : soit que ce produit n'a pas été purifié après extraction, soit qu'il a été frelaté.

Et aussi remarque qu'il existe des échantillons ne contiennent pas l'antimoine et le plomb, donc la question reste " quelles sont les composés qui constituent ces échantillons?"

**Remarque :** *tous les graphes (voltammogrammes et polarogrammes) des échantillons sont dans l'annexe.*

## *Conclusion*

Ce travail avait pour principal objectif de connaître de la présence de l'antimoine dans le khôl et de vérifier la crédibilité des rumeurs et la circulation des publications qui déclarent que l'antimoine est l'élément clé dans le khôl .

Pour cela, nous avons travaillé sur une variété et d'endroits différents d'échantillonnage et nous avons fourni toutes les mesures pour obtenir les meilleurs résultats.

Nos résultats montrent que le khôl ne contient pas d'antimoine . encore nous avons noté la présence de plomb et d'autres composants dans certains échantillons et pas dans d'autres échantillons.

En conclusion , le khôl utilisé dans la région d'El-oued contient du plomb, qui est dangé pour la santé et ne contient pas l'élément d'antimoine, qui est utile pour l'œil, ce qui favorise l'existence de contrôle dans des lieux faisant de khôl et les marchés.

Donc pour finir, il faut connaître d'une manière ou d'une autre les composante santé du Khôl .

# ***ANNEXE***

***Voltamogrammes et polarogrammes des échantillons***

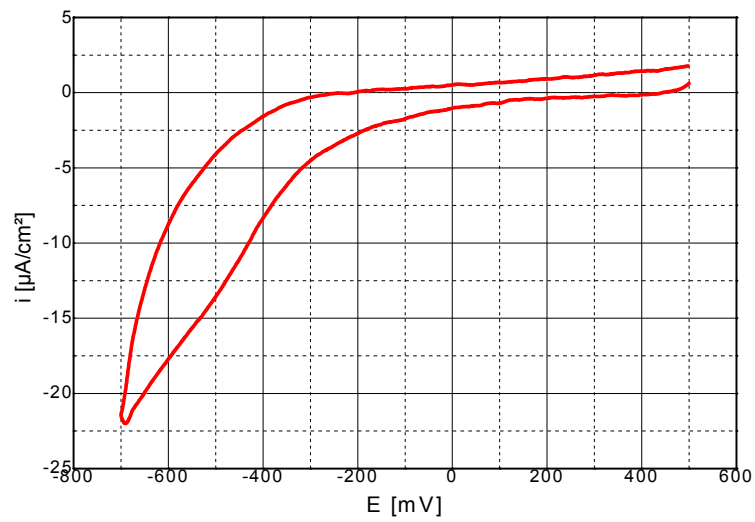


Figure 1: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 1), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

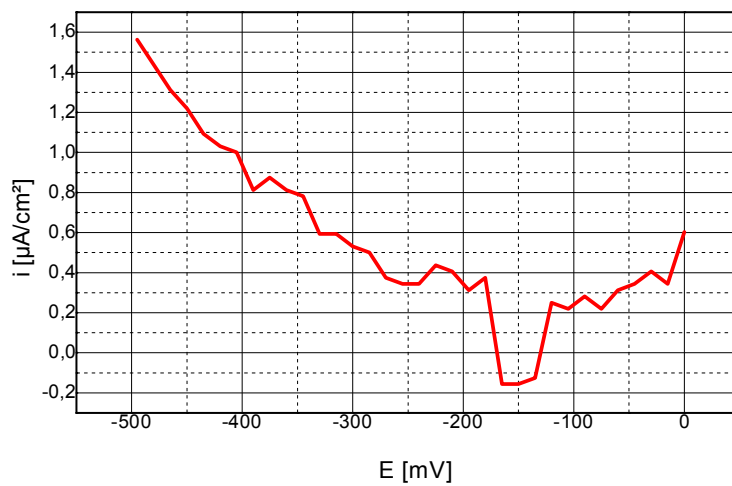


Figure 2: voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 1), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

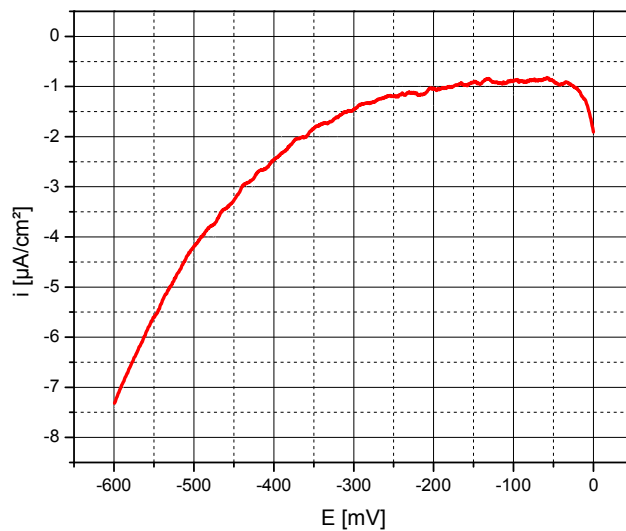


Figure 3 : polarogramme d'antimoine (échantillon 1), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

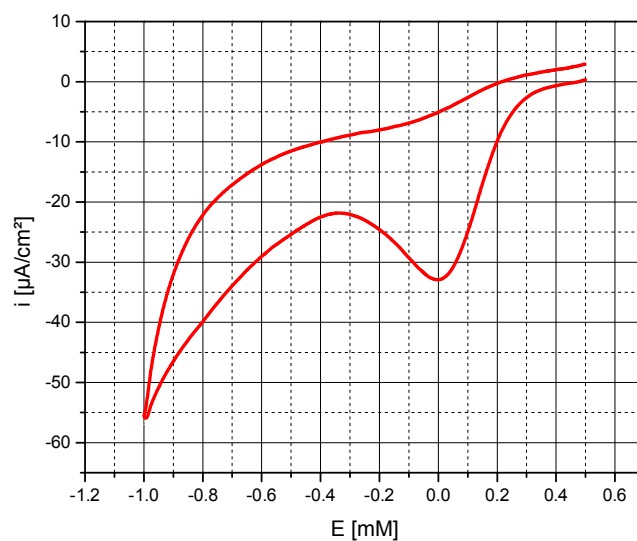


Figure 4: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 2), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

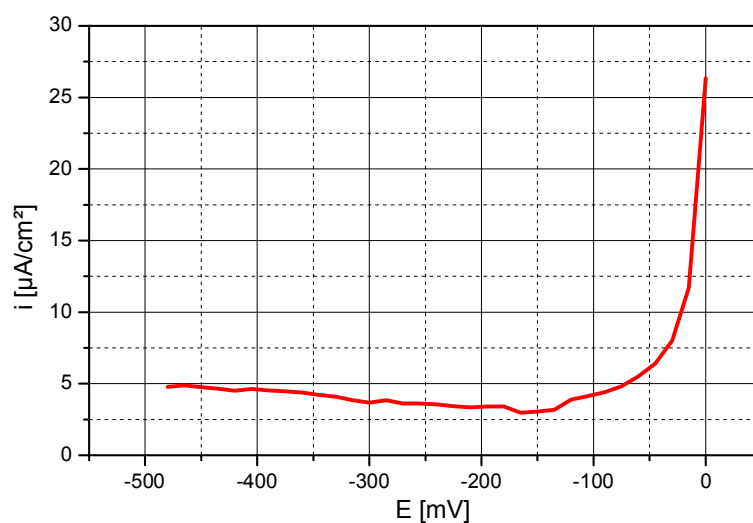


Figure 5: voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 2), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

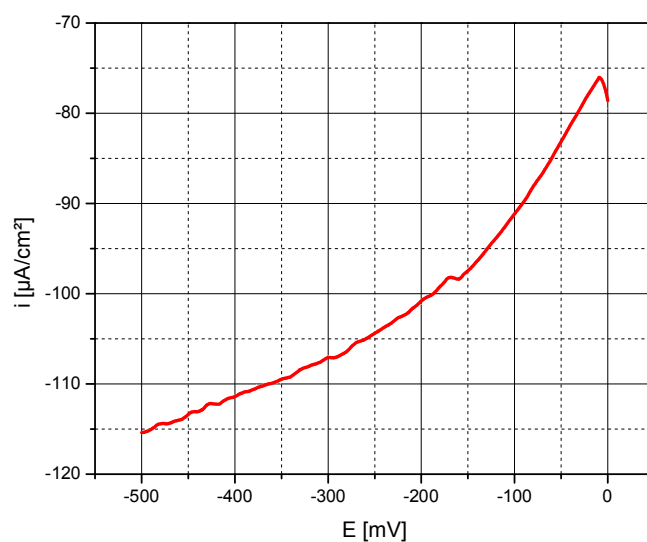


Figure 6 : polarogramme d'antimoine (échantillon 2), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

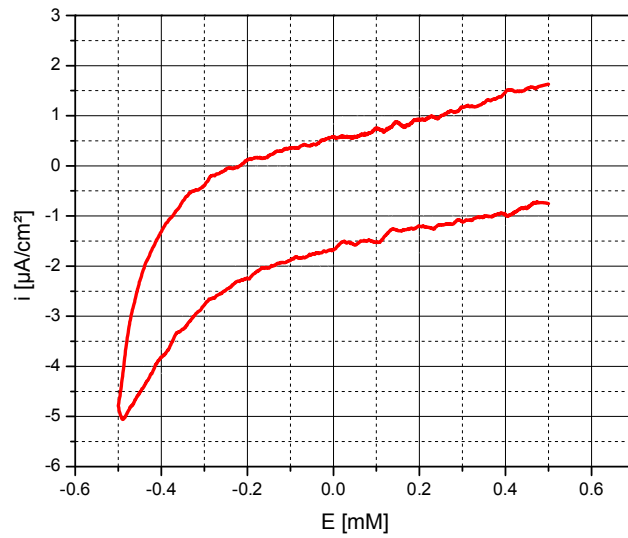


Figure 7: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 3), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

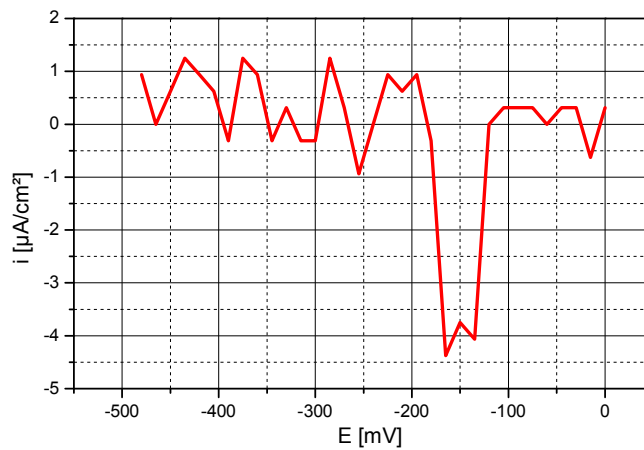


Figure 8: voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 3), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

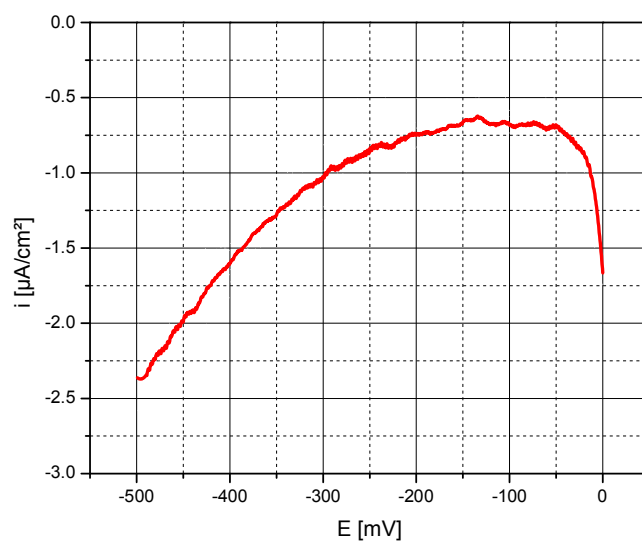


Figure 9 : polarogramme d'antimoine (échantillon 3), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30mV/s$  et  $\omega=1200rpm$ .

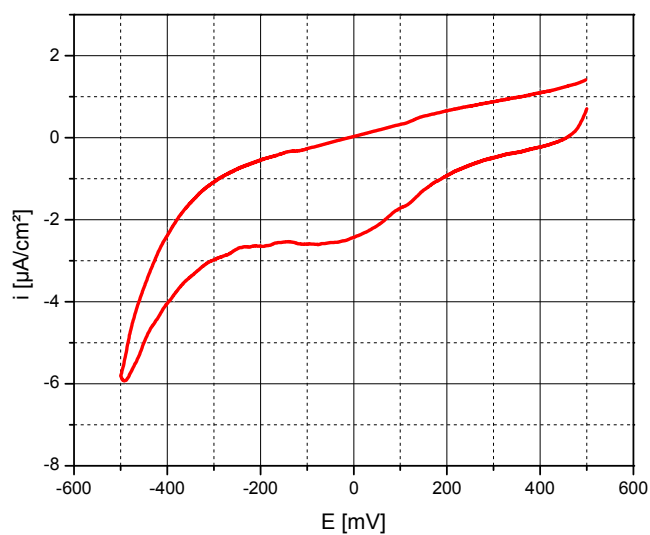


Figure 10: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 4), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100mV/s$ .

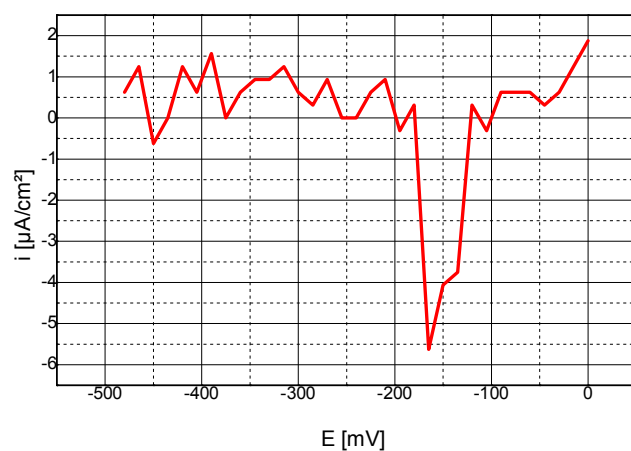


Figure 11: voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 4), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

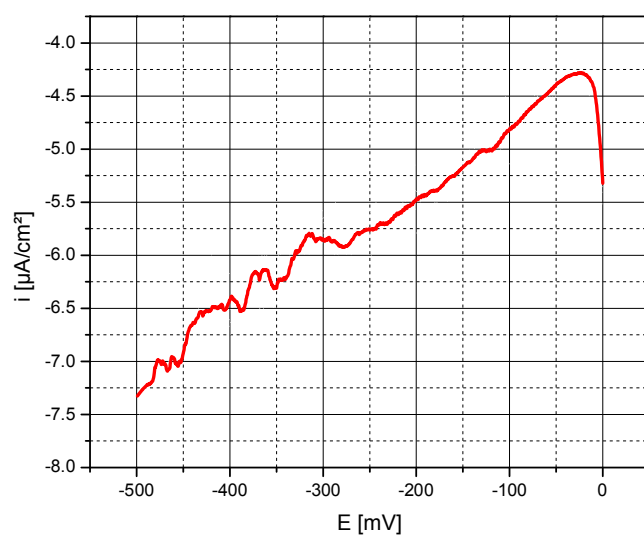


Figure 12 : polarogramme d'antimoine (échantillon 4), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

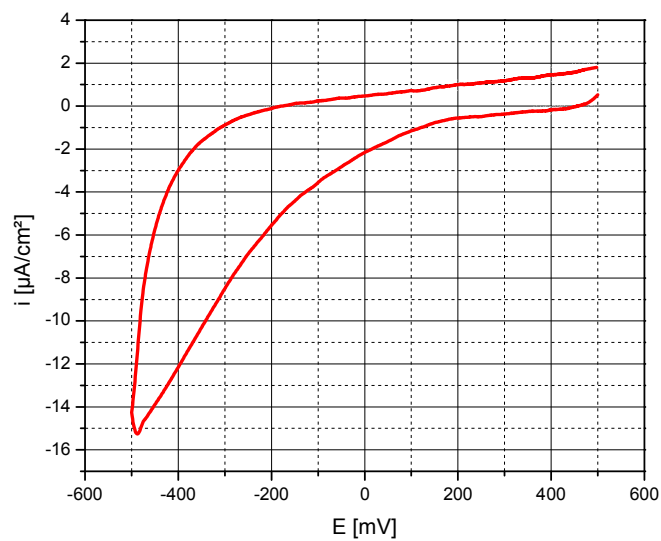


Figure 13: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 5), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

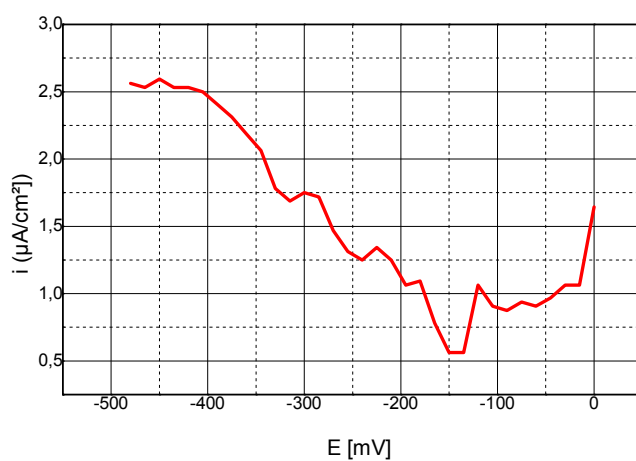


Figure 14: voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 5), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

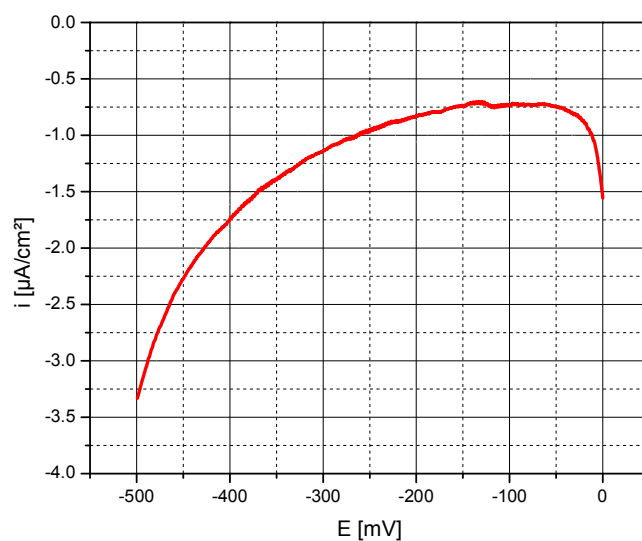


Figure 15 : polarogramme d'antimoine (échantillon 5), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

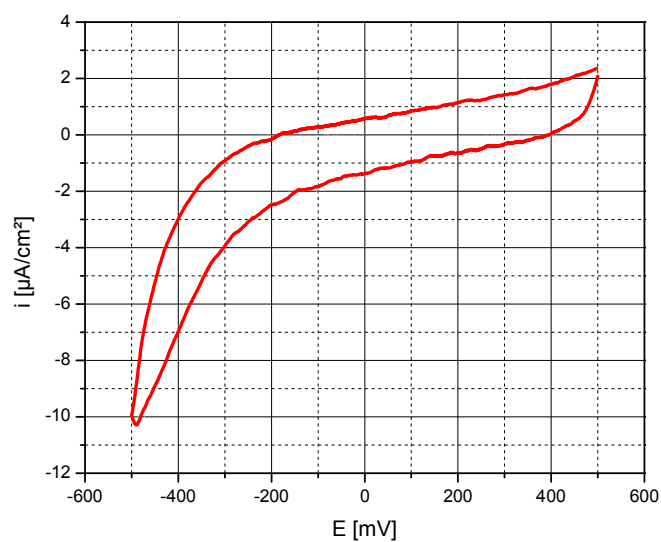


Figure 16: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 6), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

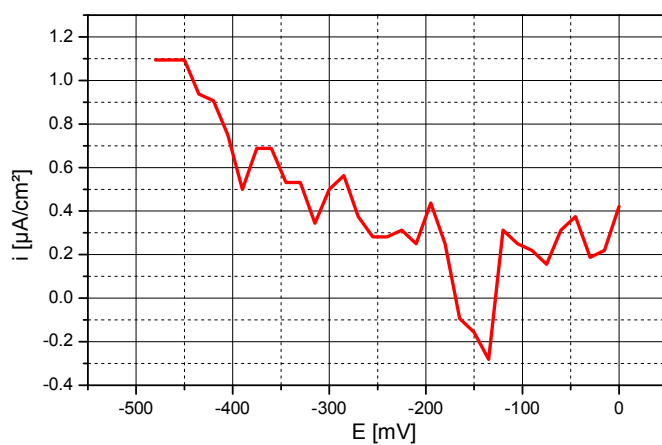


Figure 17: voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 6), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

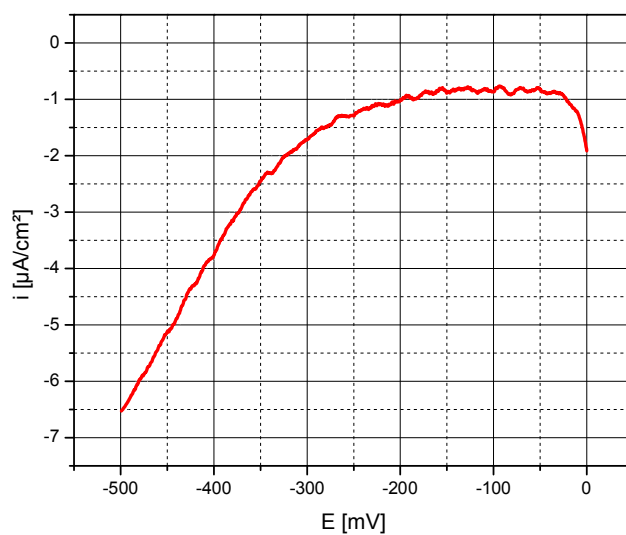


Figure 18 : polarogramme d'antimoine (échantillon 6), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

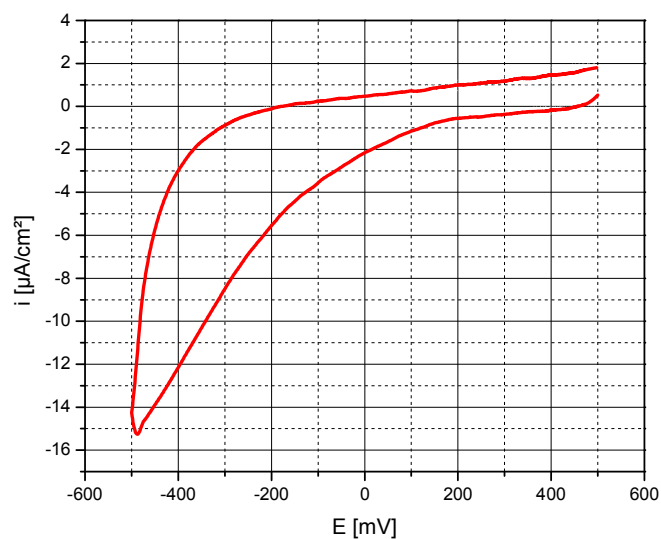


Figure 19: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 7), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

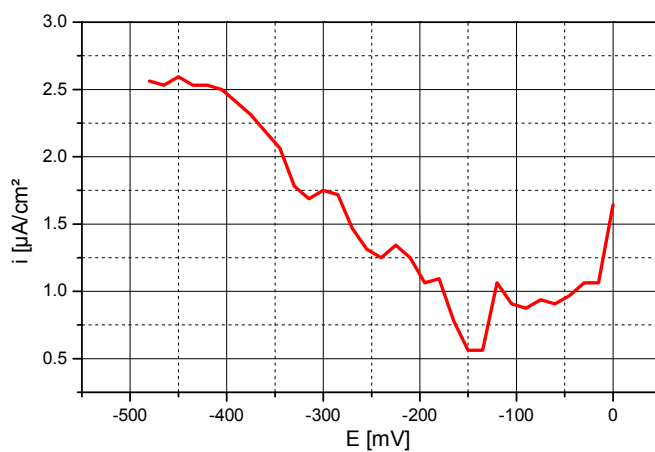


Figure 20: voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 7), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude=  $15\text{mV}$ , et pulse= $50\text{mV}$ .

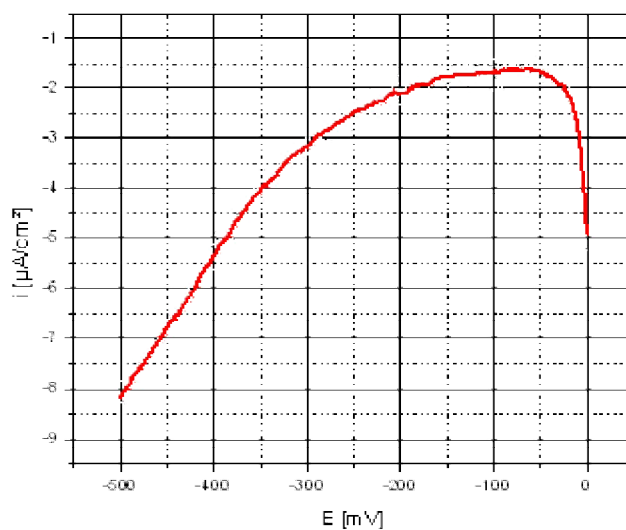


Figure 21 : polarogramme d'antimoine (échantillon 7), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

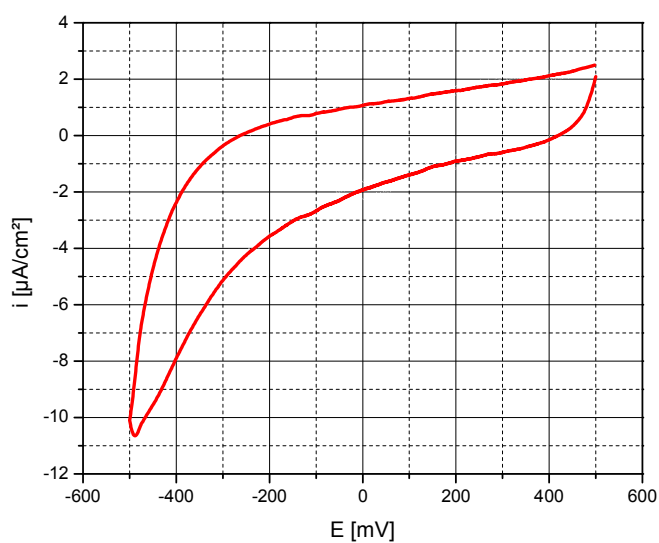


Figure 22: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 8), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

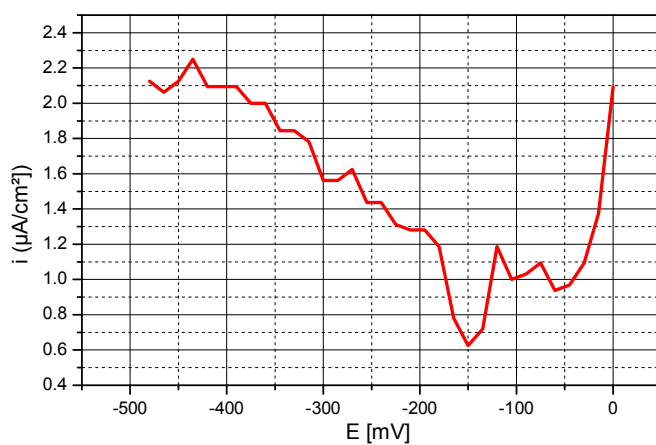


Figure 23: voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 8), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

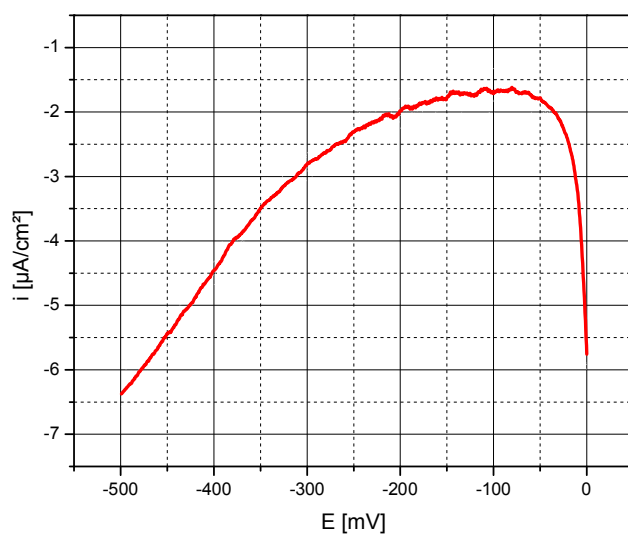


Figure 24: polarogramme d'antimoine (échantillon 8), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

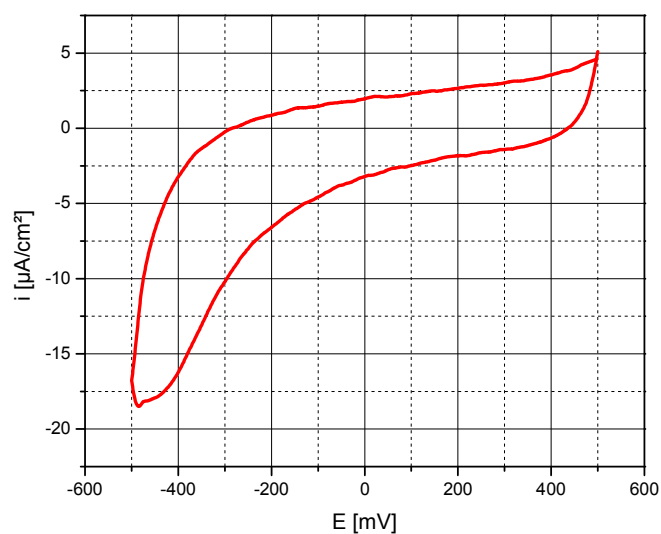


Figure 25: voltammogramme cyclique d'antimoine (échantillon 9), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

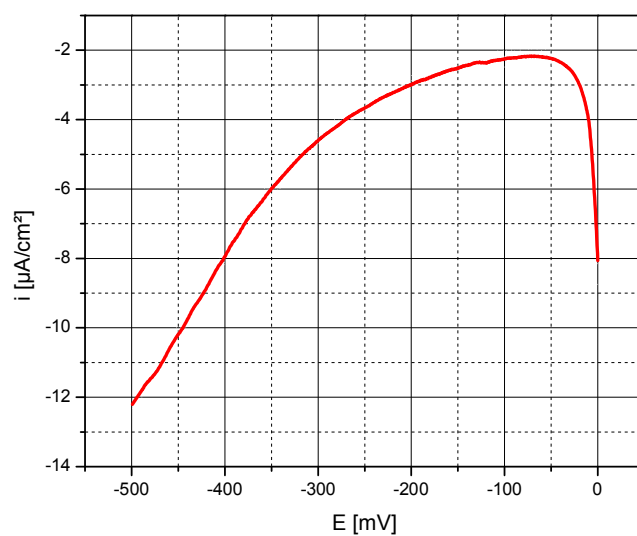


Figure 26 : polarogramme d'antimoine (échantillon 9), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

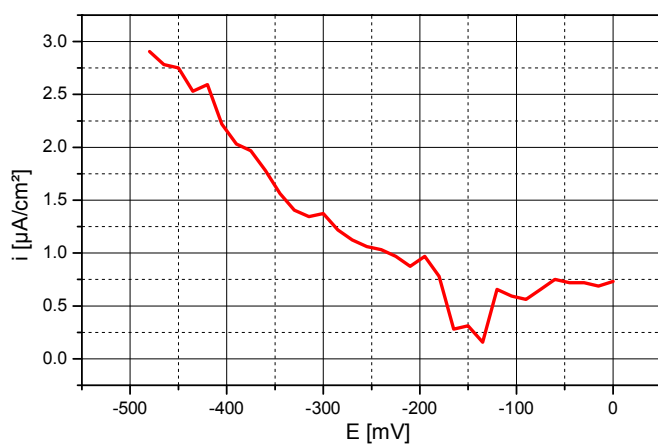


Figure 27: voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 9), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

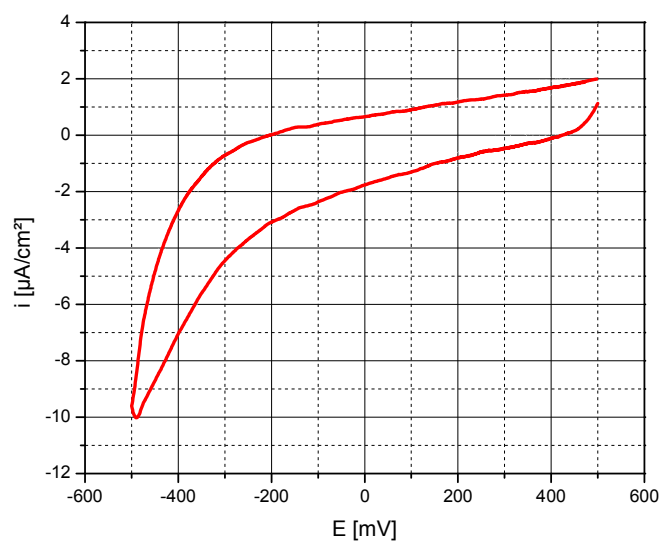


Figure 28: voltammogramme cyclique d'antimoine (échantillon 10), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

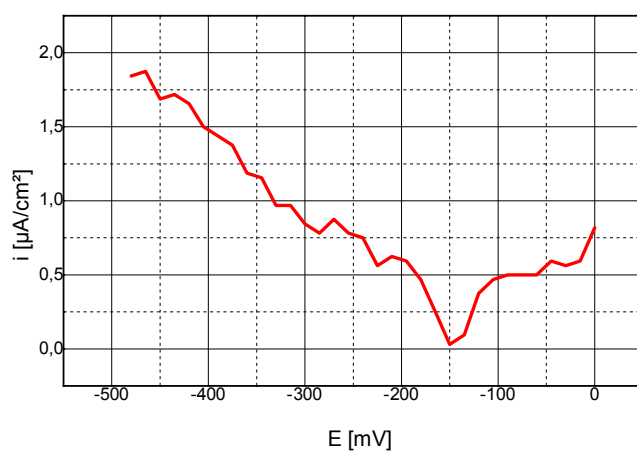


Figure 29: voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 10), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

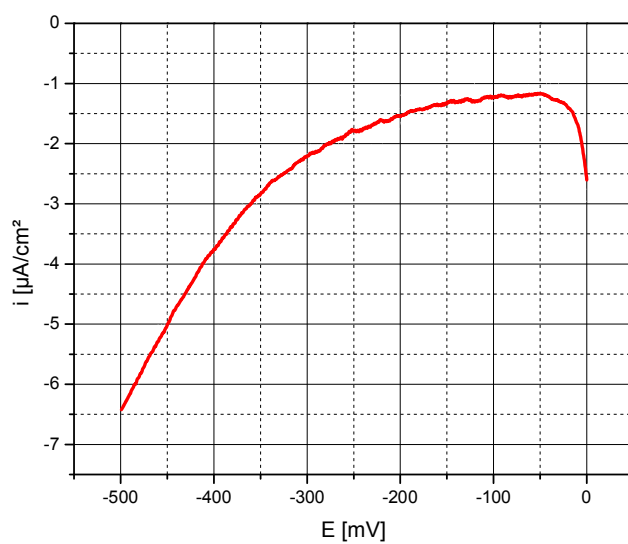


Figure 30 : polarogramme d'antimoine (échantillon 10), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30mV/s$  et  $\omega=1200rpm$ .

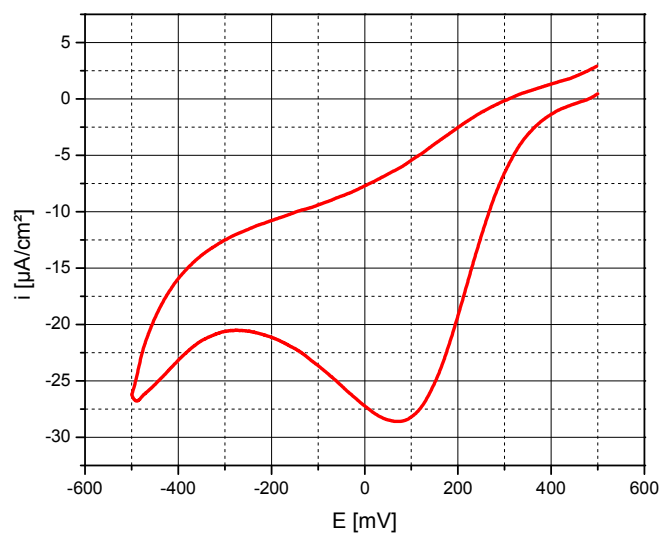


Figure 31: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 11), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

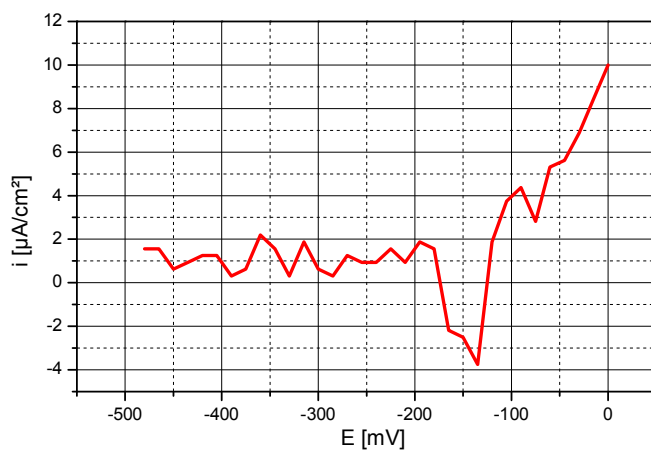


Figure 32: voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 11), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude=  $15\text{mV}$ , et pulse= $50\text{mV}$ .

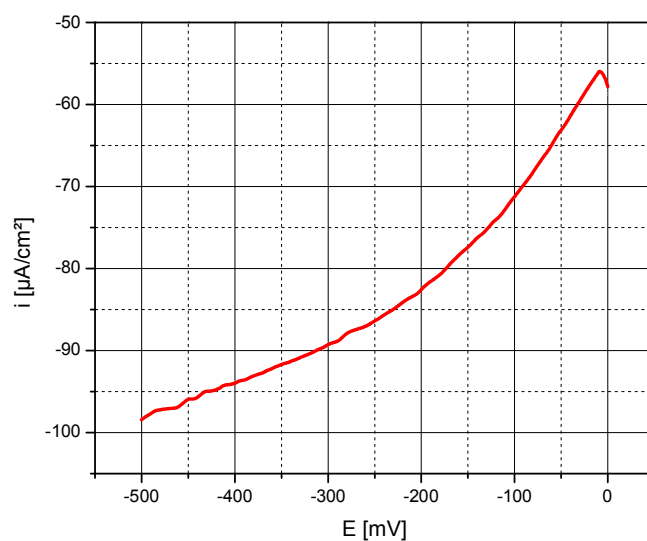


Figure 33 : polarogramme d'antimoine (échantillon 11), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

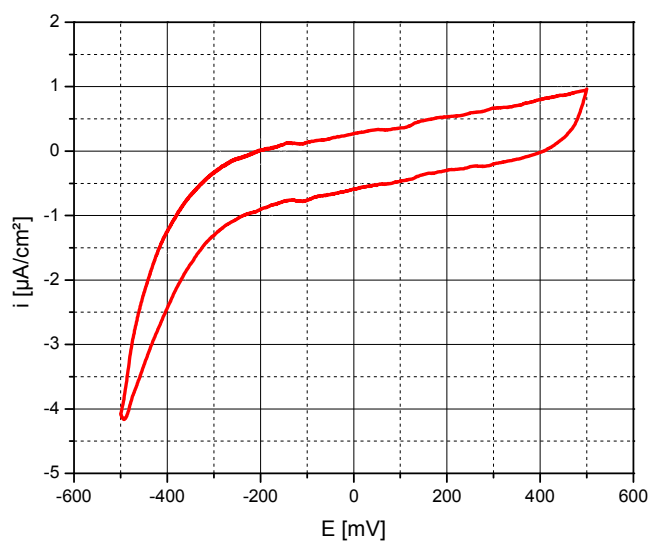


Figure 34: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 12), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

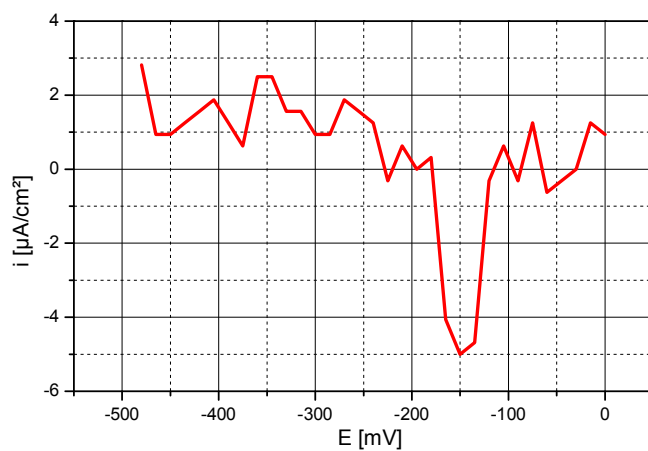


Figure 35: voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 12), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

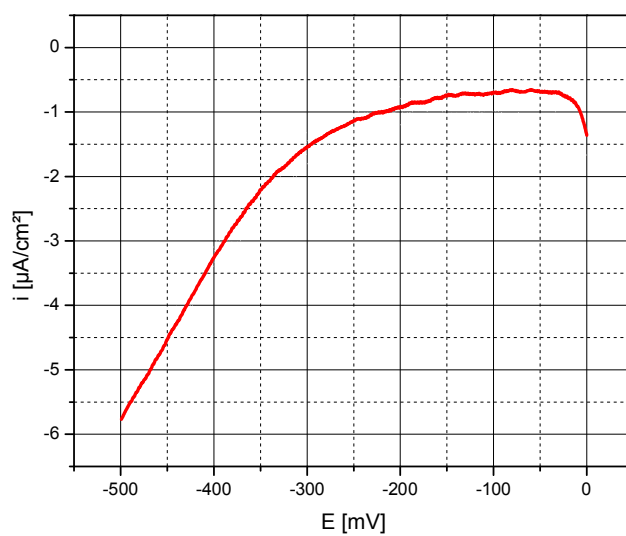


Figure 36 : polarogramme d'antimoine (échantillon 12), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

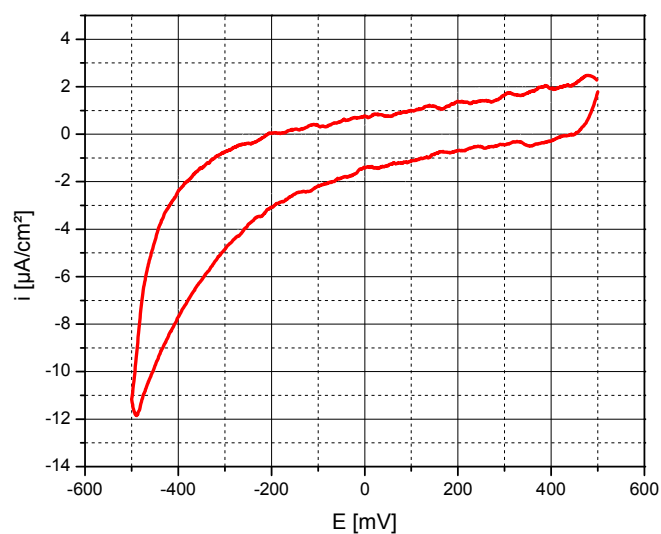


Figure 37: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 13), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

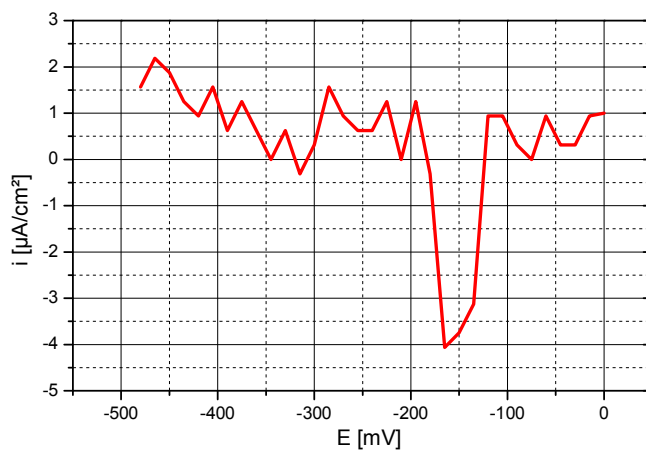


Figure 38: voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 13), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude=  $15\text{mV}$ , et pulse= $50\text{mV}$ .

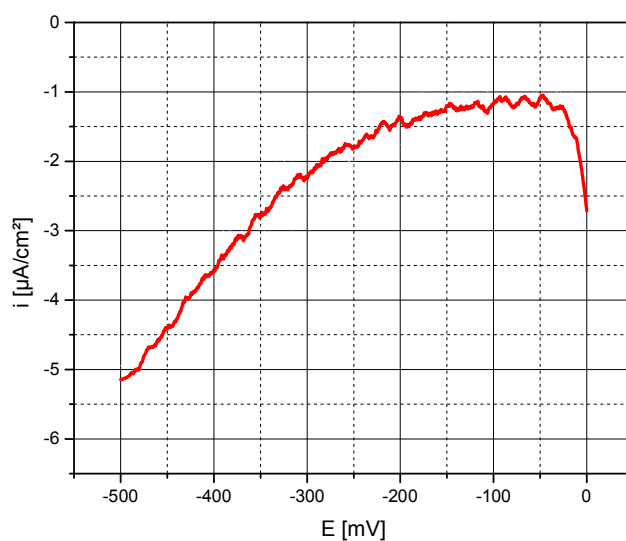


Figure 39 : polarogramme d'antimoine (échantillon 13), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

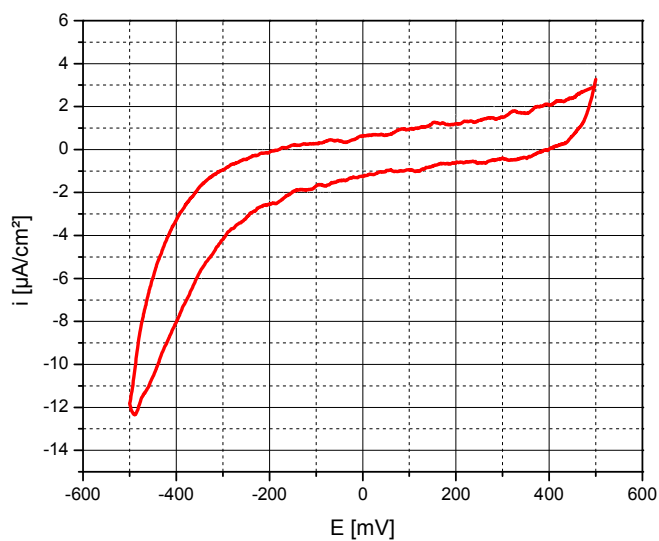


Figure 40: voltammogramme cyclique d'antimoine (échantillon 14), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

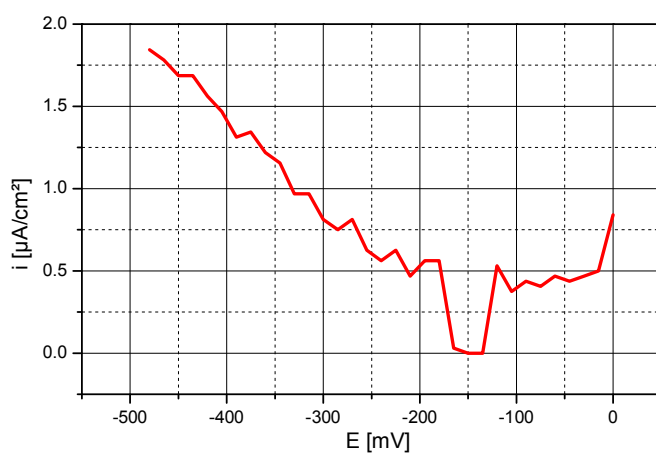


Figure 41: voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 14), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

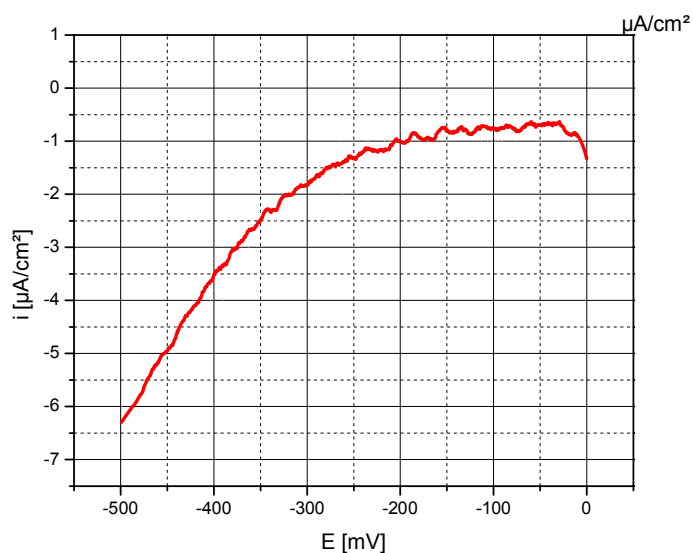


Figure 42 : polarogramme d'antimoine (échantillon 14), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

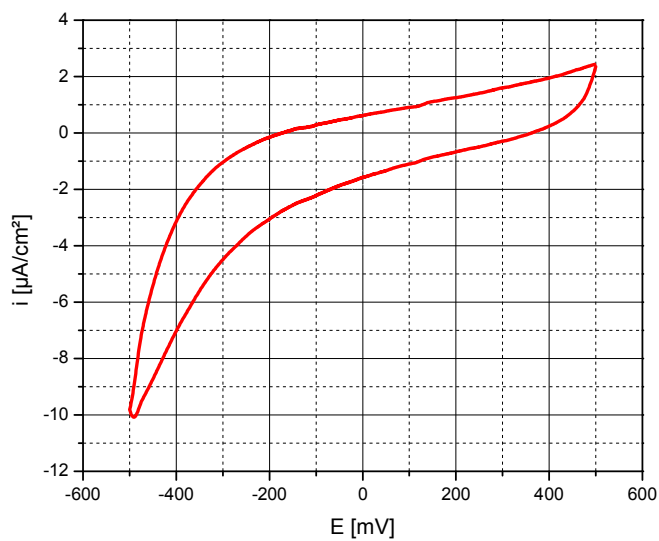


Figure 43: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 15), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s.}^2$

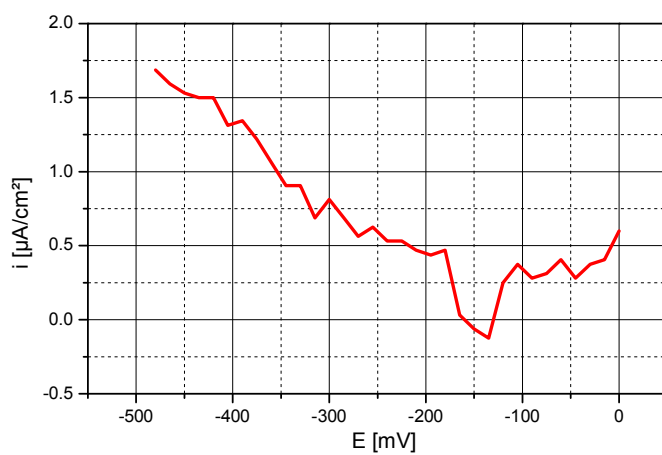


Figure 44: voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 15), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

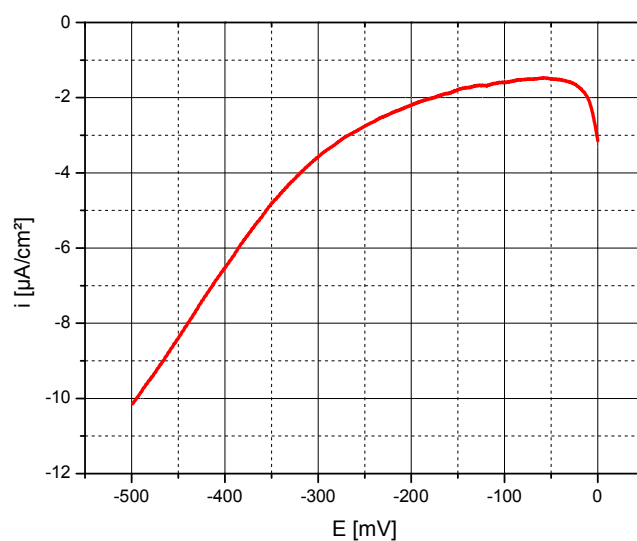


Figure 45 : polarogramme d'antimoine (échantillon 15), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

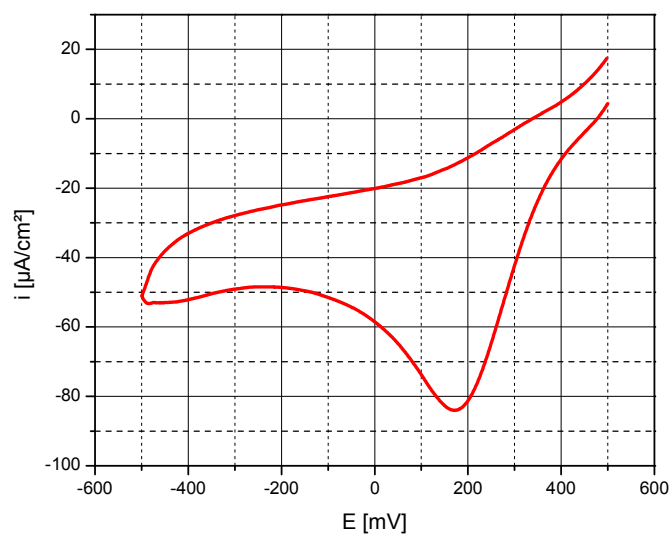


Figure 46: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 16), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

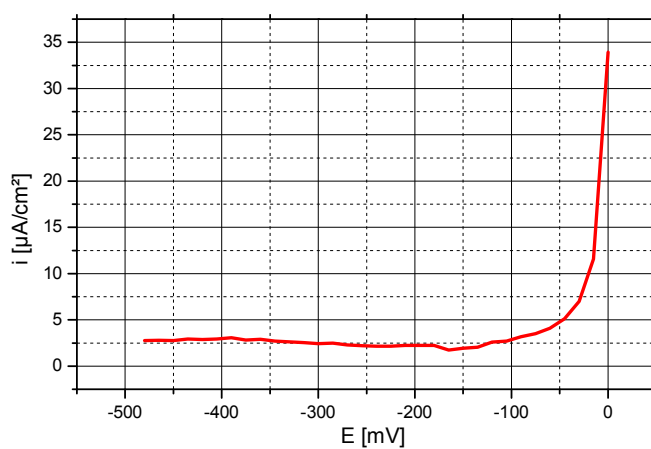


Figure 47: voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 16), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

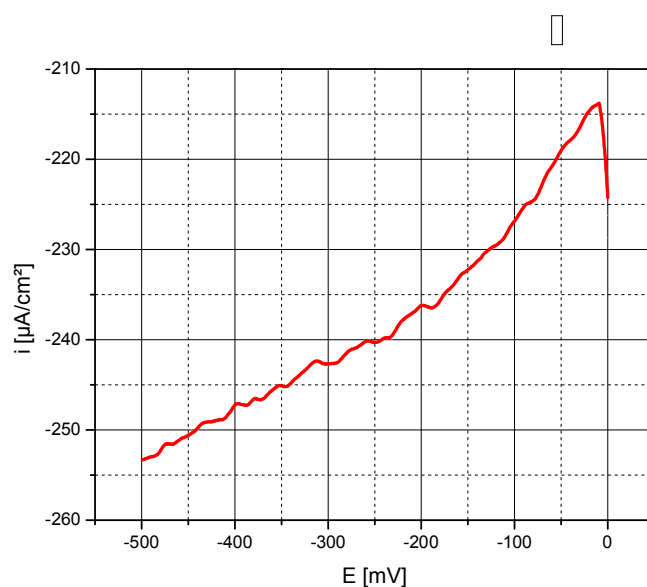


Figure 48 : polarogramme d'antimoine (échantillon 16), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30mV/s$  et  $\omega=1200rpm$ .

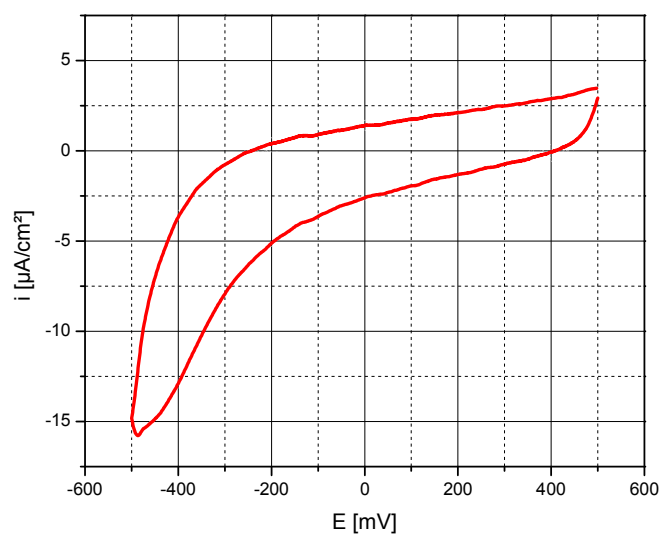


Figure 49: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 17), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

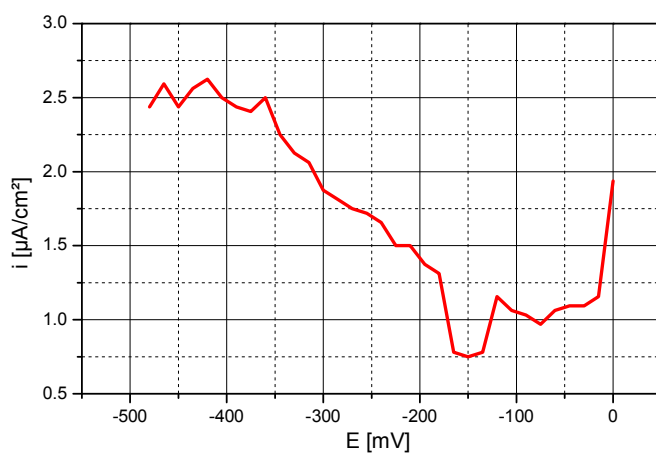


Figure 50: voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 17), dans HCl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

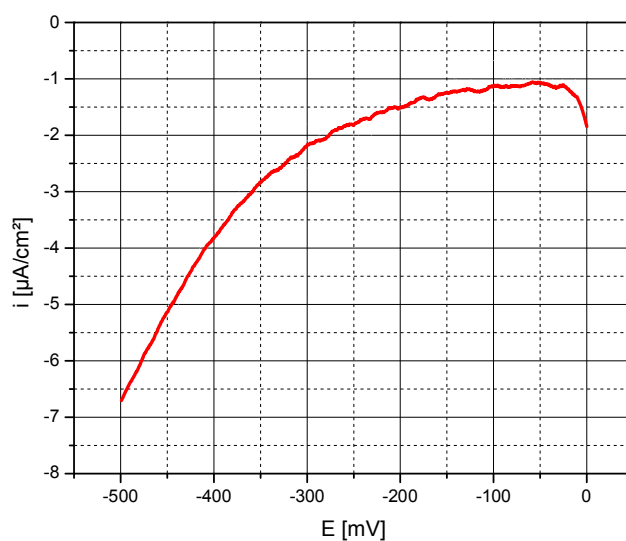


Figure 51 : polarogramme d'antimoine (échantillon 17), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

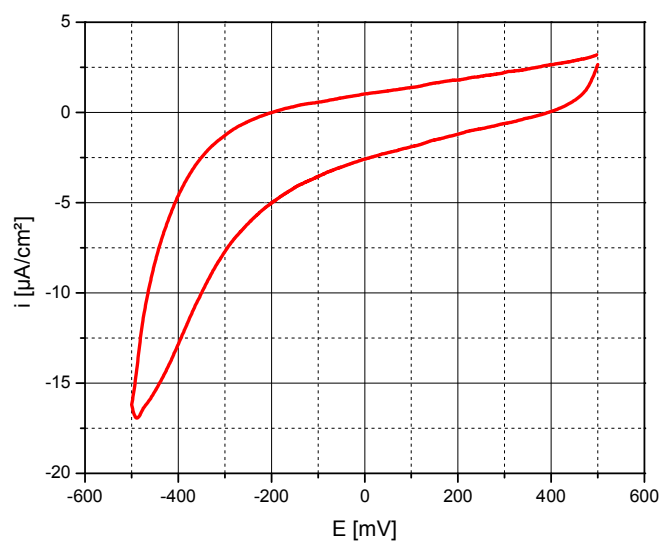


Figure 52: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 18), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

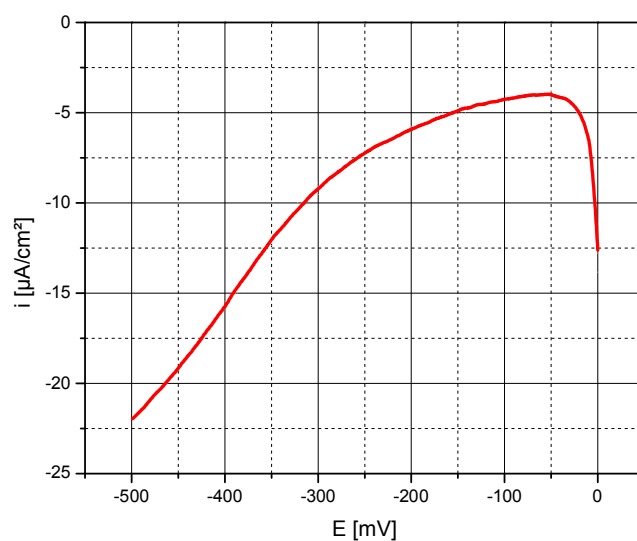


Figure 53 : polarogramme d'antimoine (échantillon 18), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

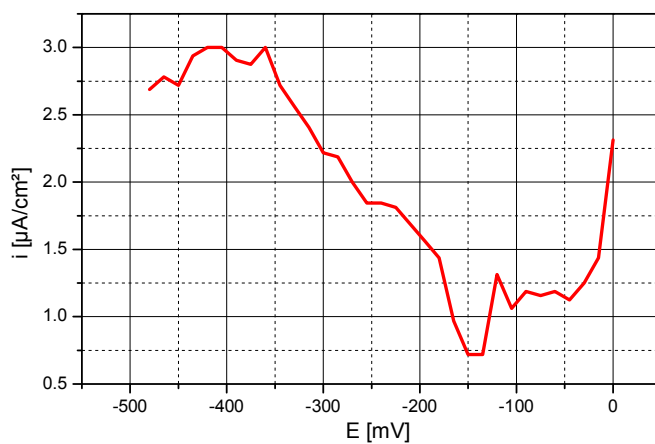


Figure 54: voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 18), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

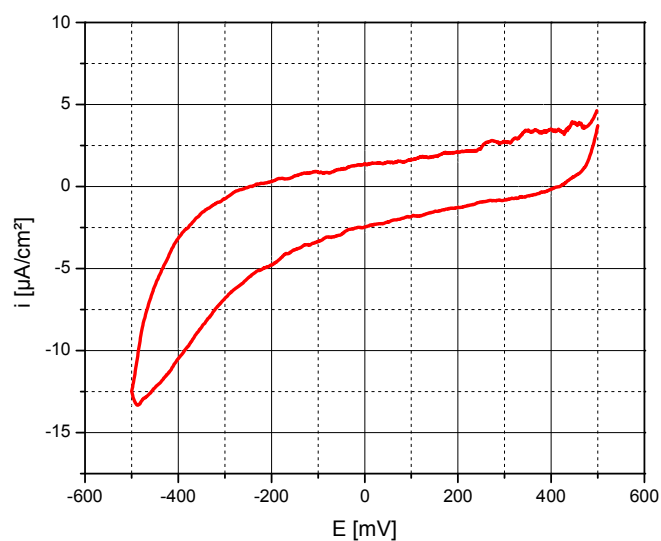


Figure 55: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 19), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

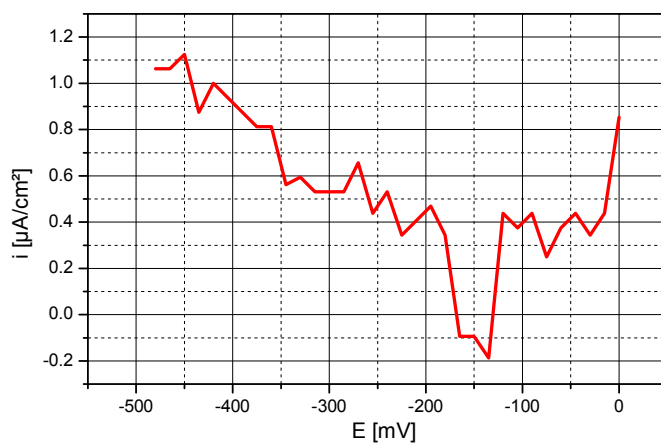


Figure 56: voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 19), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude=  $15\text{mV}$ , et pulse= $50\text{mV}$ .

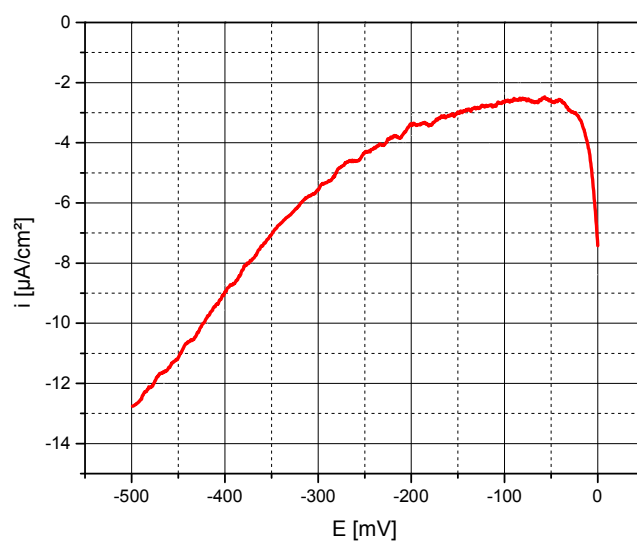


Figure 57 : polarogramme d'antimoine (échantillon 19), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30mV/s$  et  $\omega=1200rpm$ .

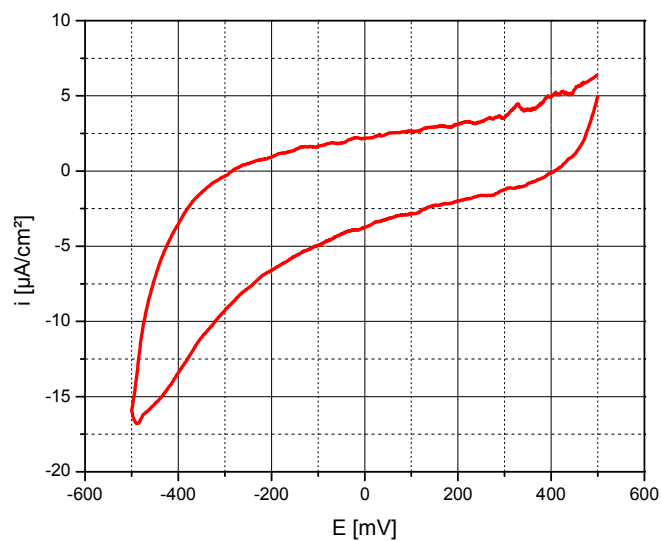


Figure 58: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 20), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100mV/s$ .

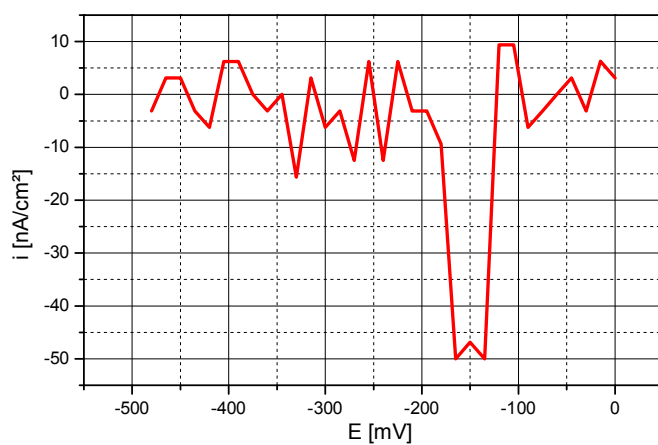


Figure 59: voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 20), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

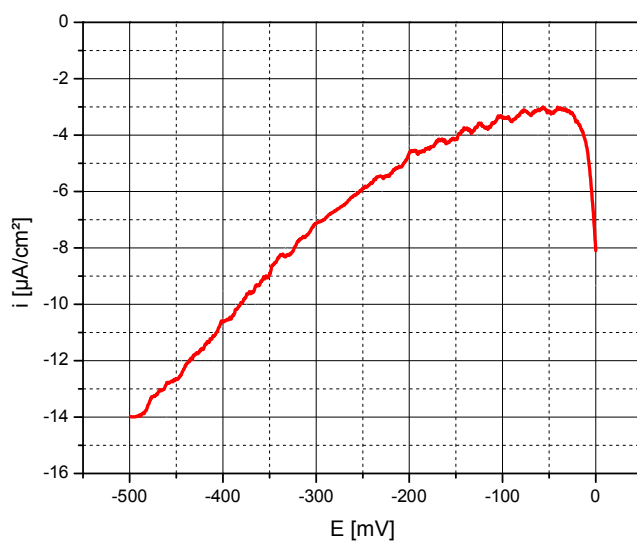


Figure 60 : polarogramme d'antimoine (échantillon 20), dans Hcl aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

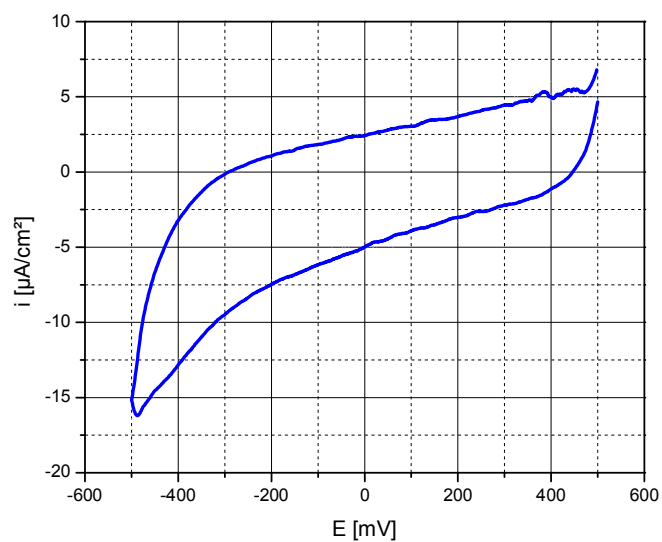


Figure 61: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 1), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

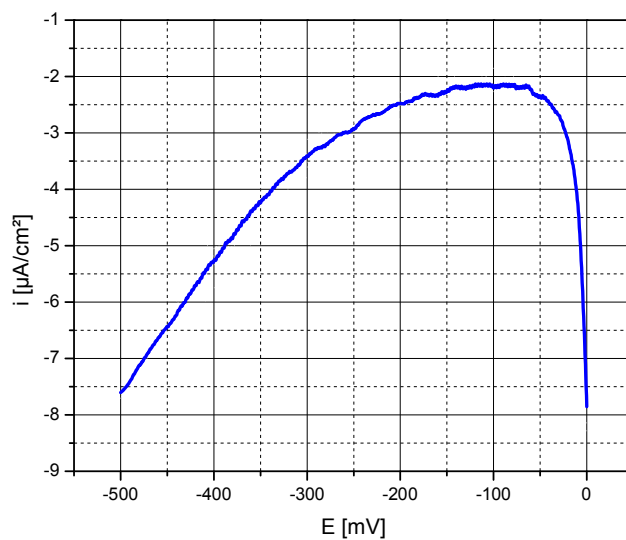


Figure 62: polarogramme d'antimoine (échantillon 1), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

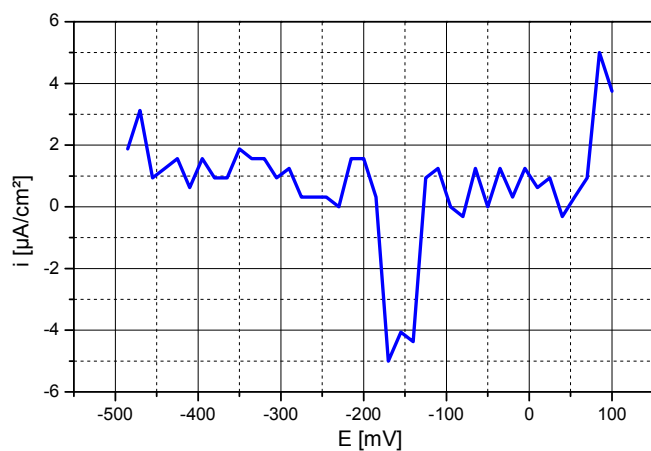


Figure 63 : voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 1), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

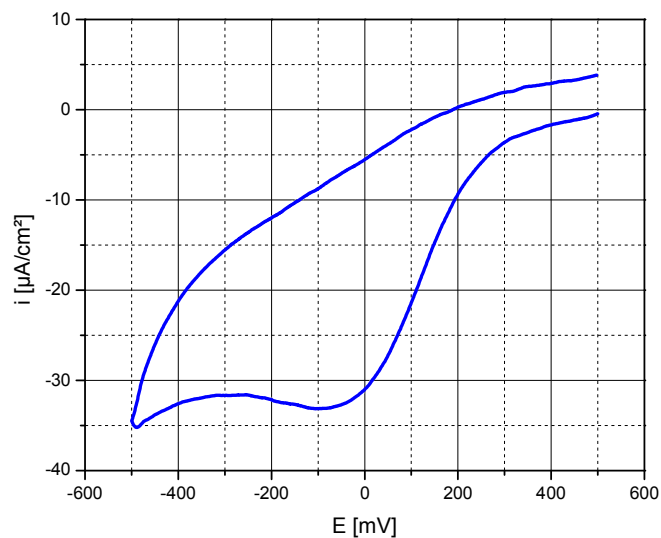


Figure 64: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 2), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

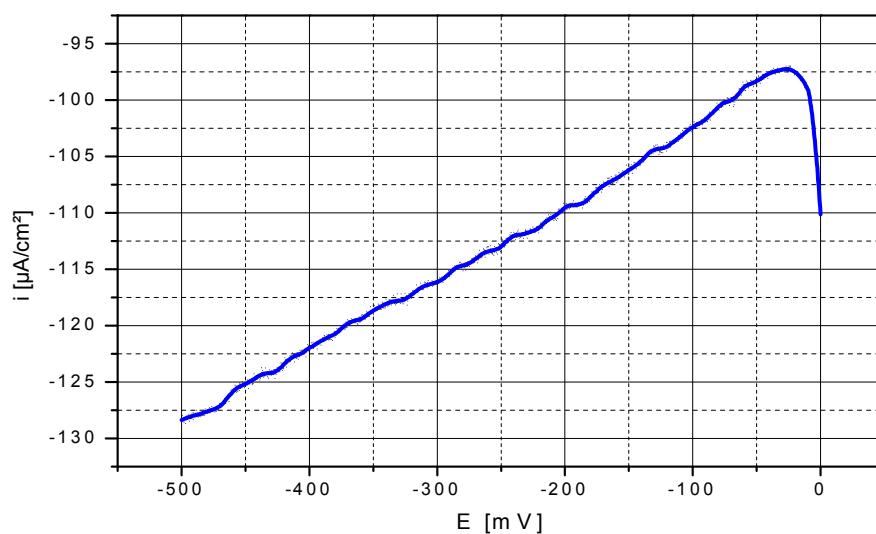


Figure 65: polarogramme d'antimoine (échantillon 2), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

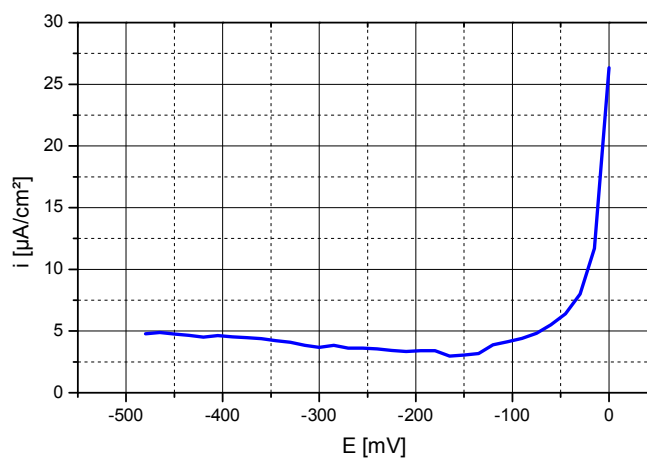


Figure 66 : voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 2), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

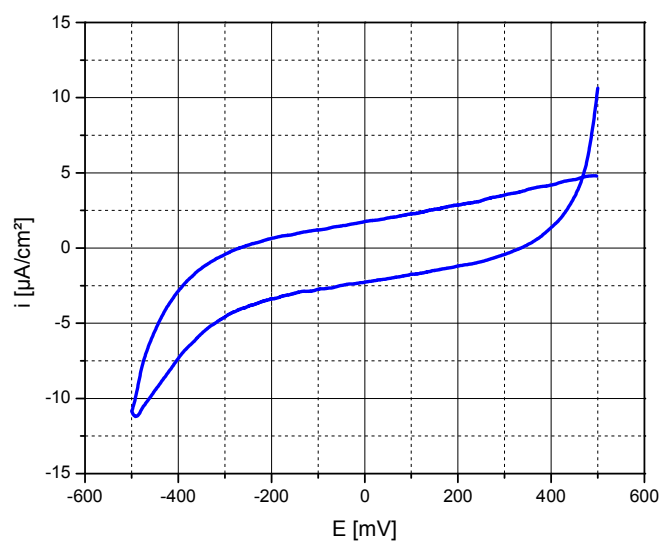


Figure 67: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 3), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

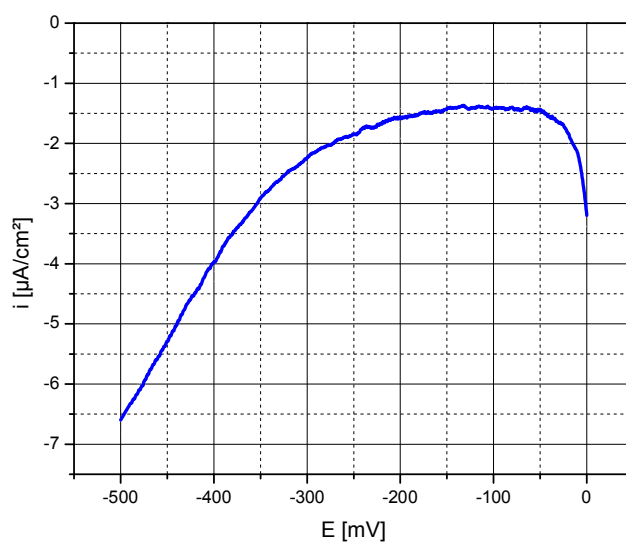


Figure 68: polarogramme d'antimoine (échantillon 3), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

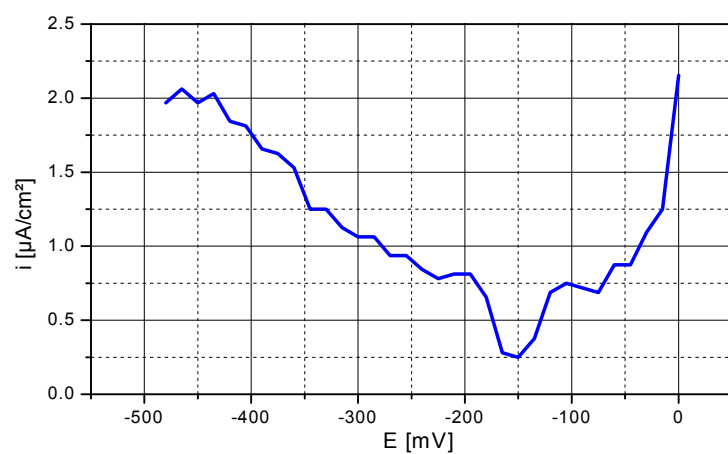


Figure 69 : voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 3), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

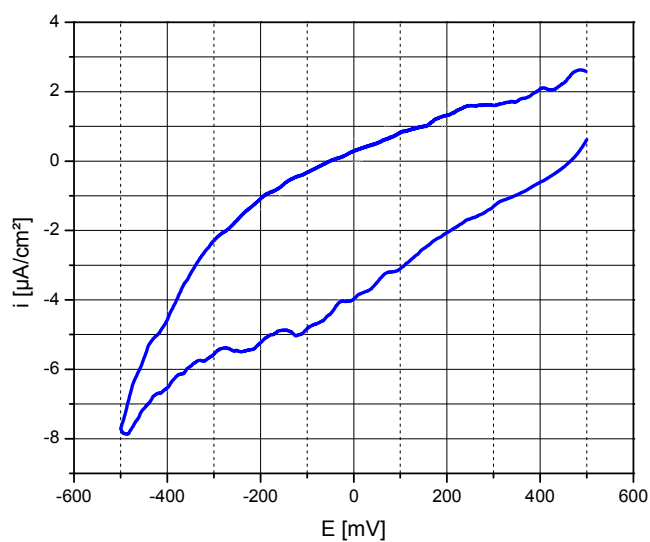


Figure 70: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 4), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

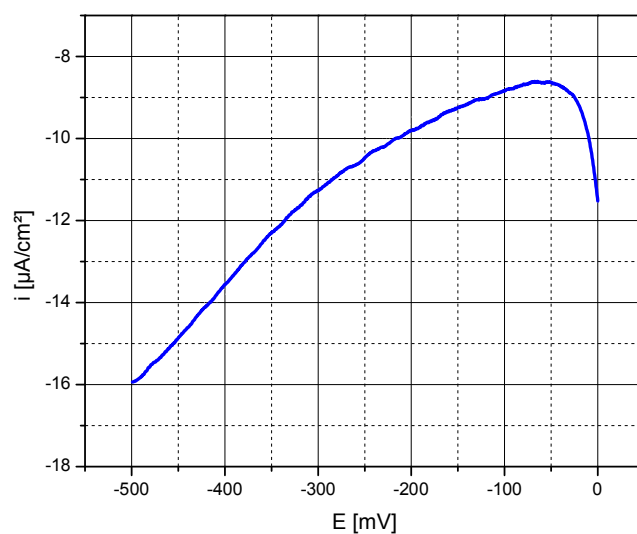


Figure 71: polarogramme d'antimoine (échantillon 4), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

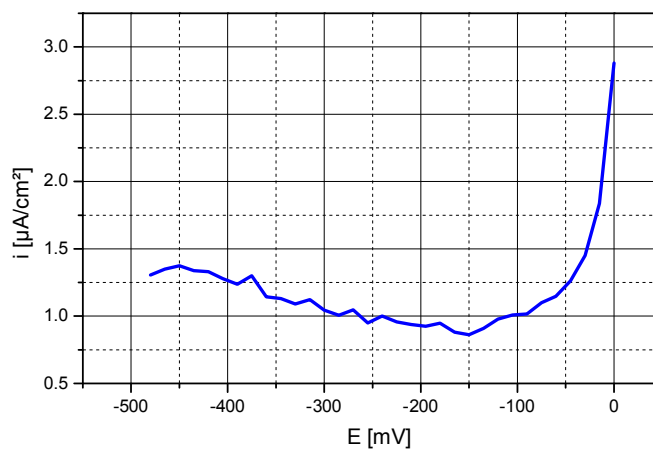


Figure 72 : voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 4), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

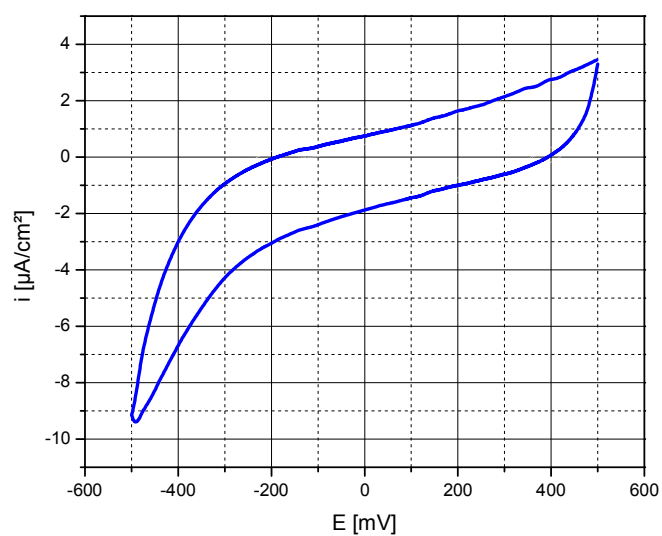


Figure 73: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 5), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

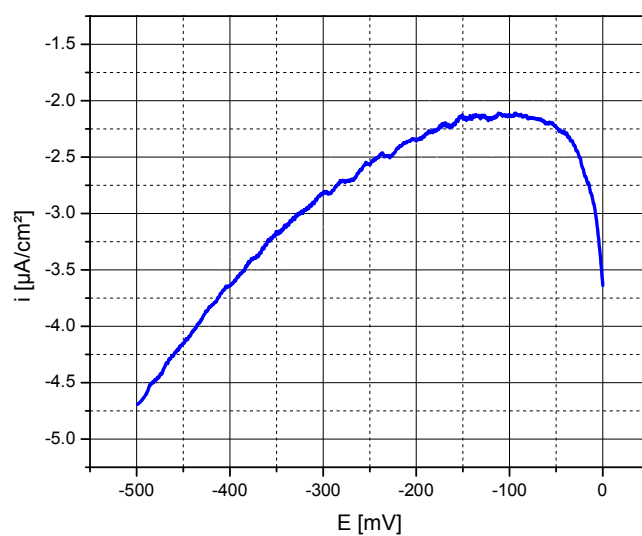


Figure 74: polarogramme d'antimoine (échantillon 5), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

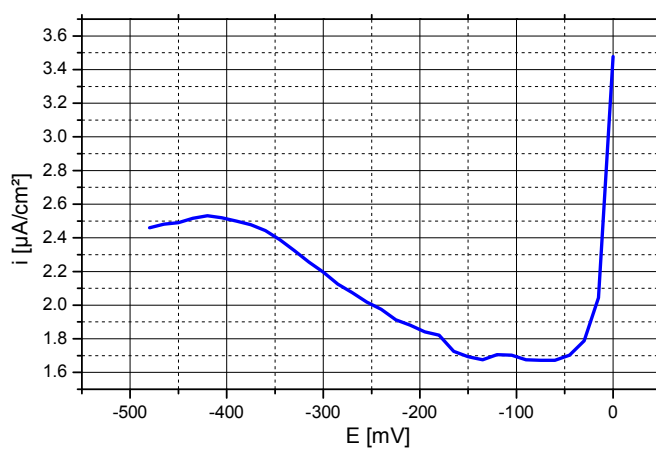


Figure 75 : voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 5), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

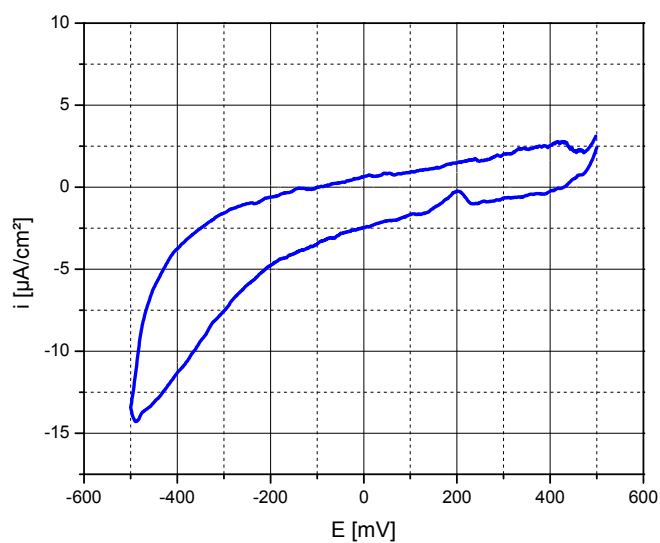


Figure 76: voltammogramme cyclique d'antimoine (échantillon 6), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

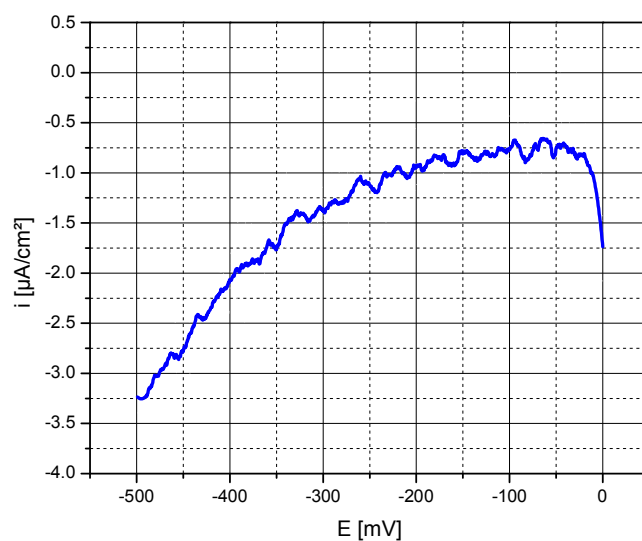


Figure 77: polarogramme d'antimoine (échantillon 6), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

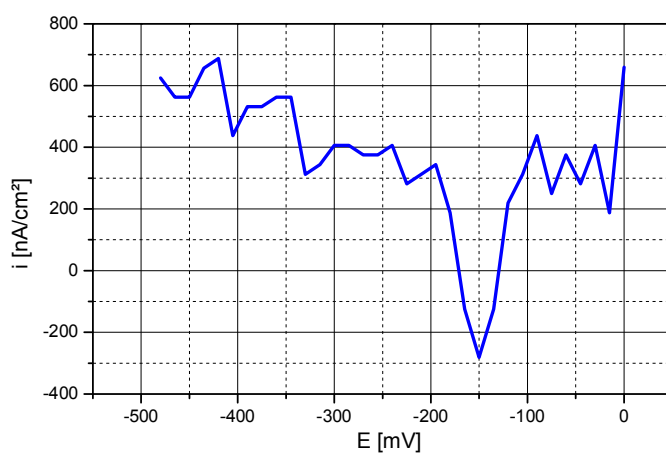


Figure 78 : voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 6), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

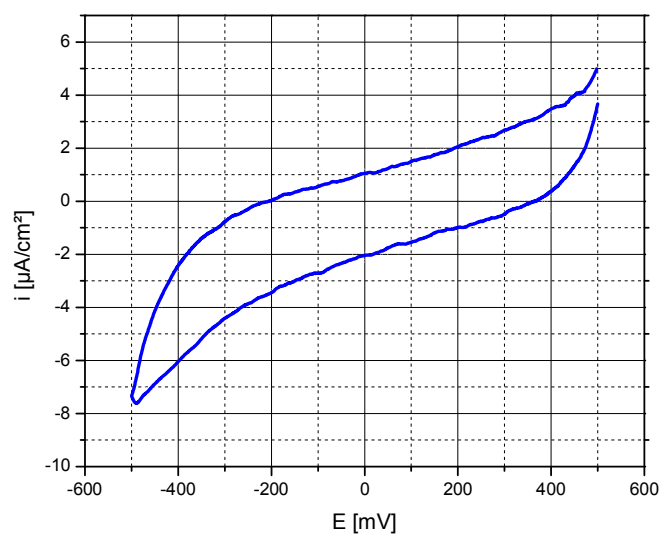


Figure 79: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 7), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

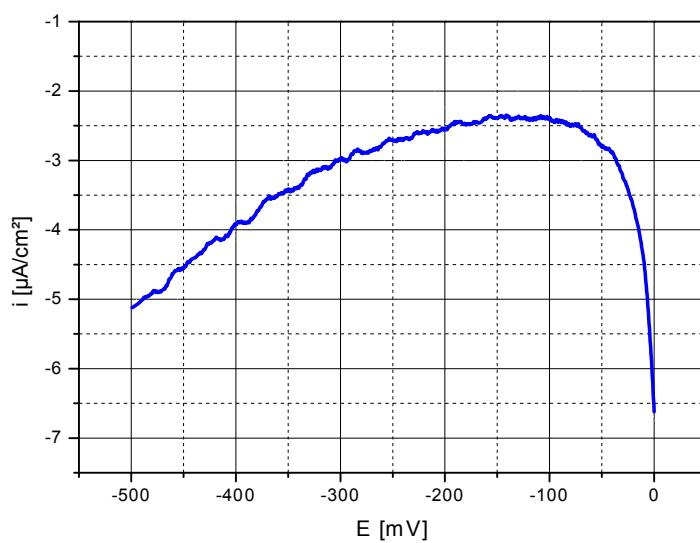


Figure 80: polarogramme d'antimoine (échantillon 7), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

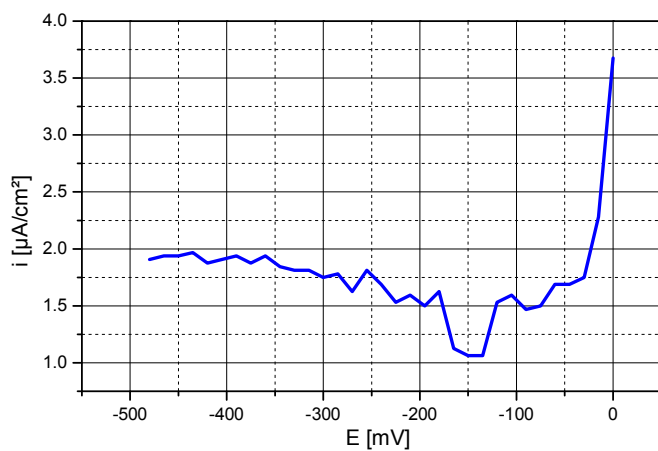


Figure 81 : voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 7), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

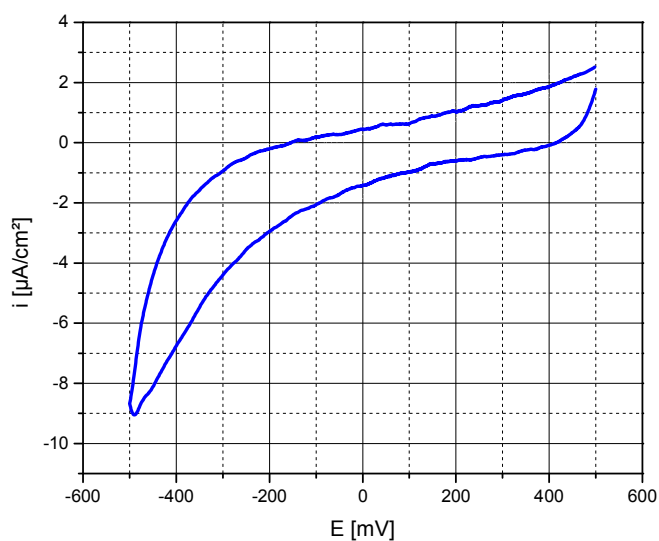


Figure 82: voltammogramme cyclique d'antimoine (échantillon 8), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

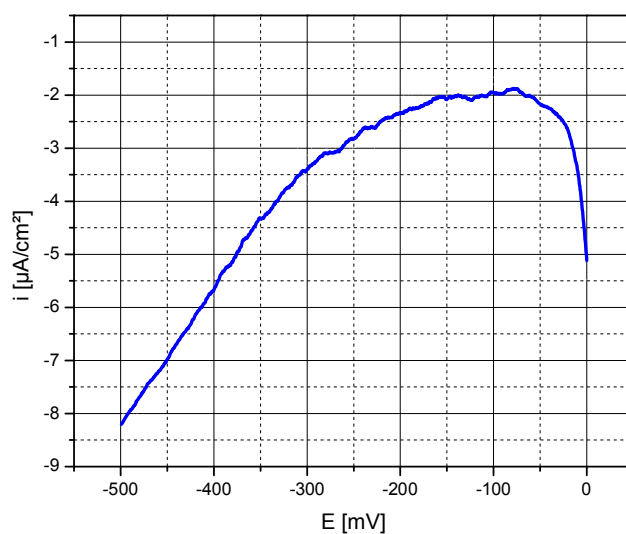


Figure 83: polarogramme d'antimoine (échantillon 8), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

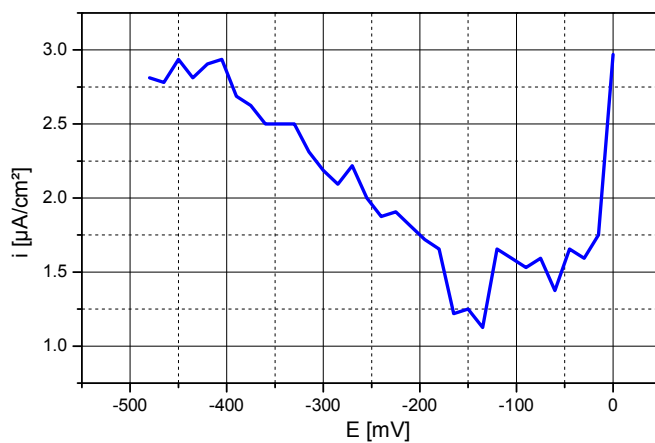


Figure 84 : voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 8), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

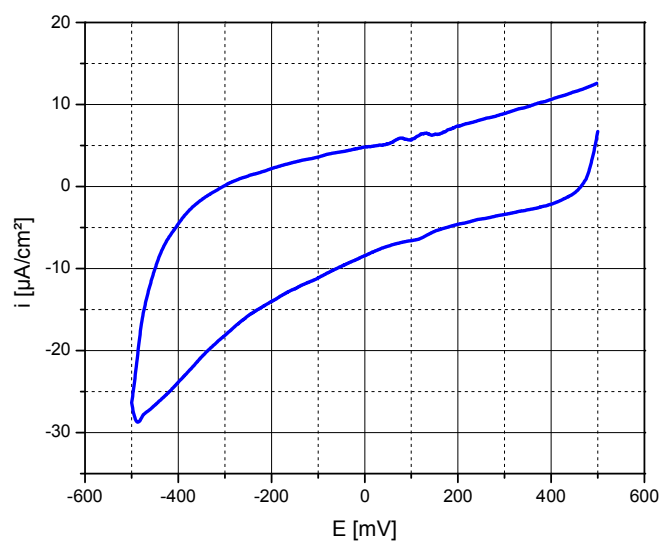


Figure 85: voltammogramme cyclique d'antimoine (échantillon 9), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

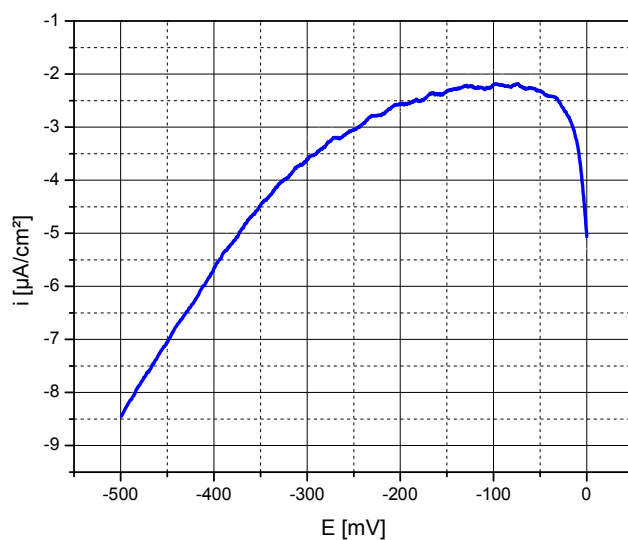


Figure 86: polarogramme d'antimoine (échantillon 9), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

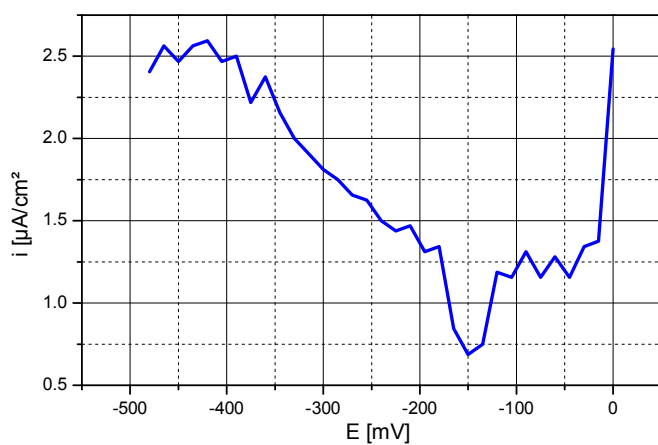


Figure 87 : voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 9), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

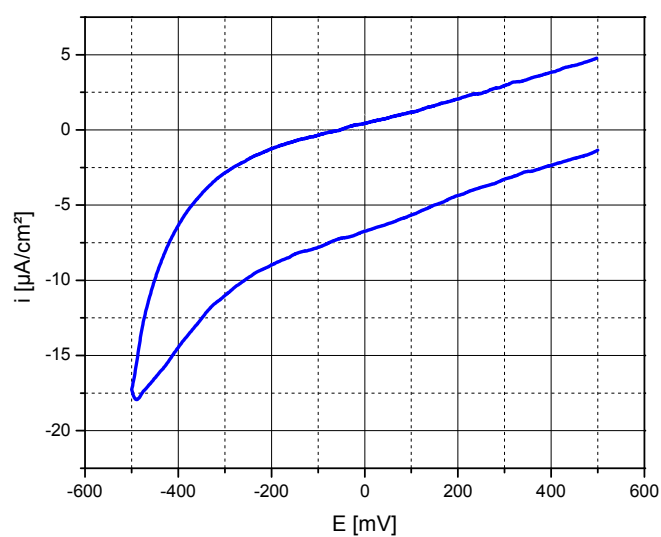


Figure 88: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 10), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

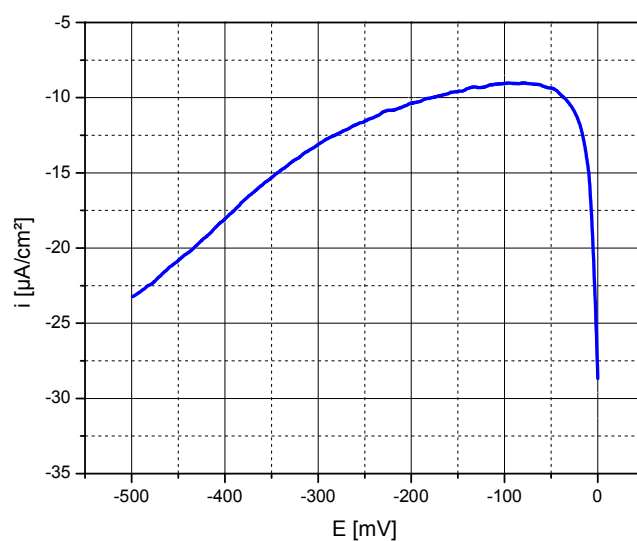


Figure 89: polarogramme d'antimoine (échantillon 10), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

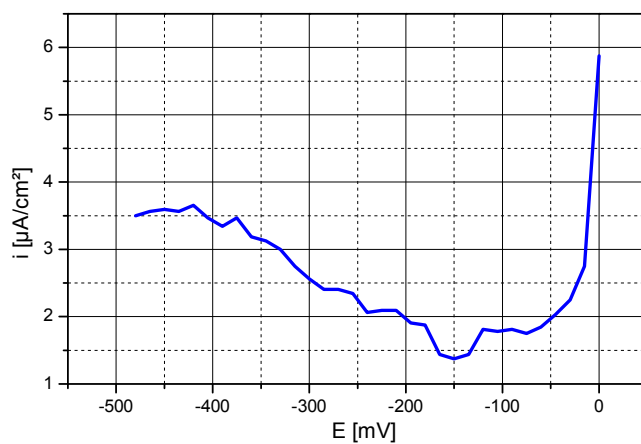


Figure 90 : voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 10), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

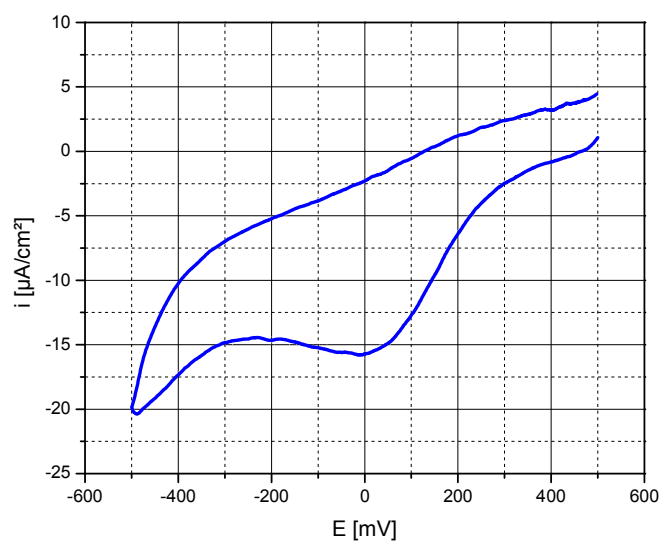


Figure 91: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 11), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

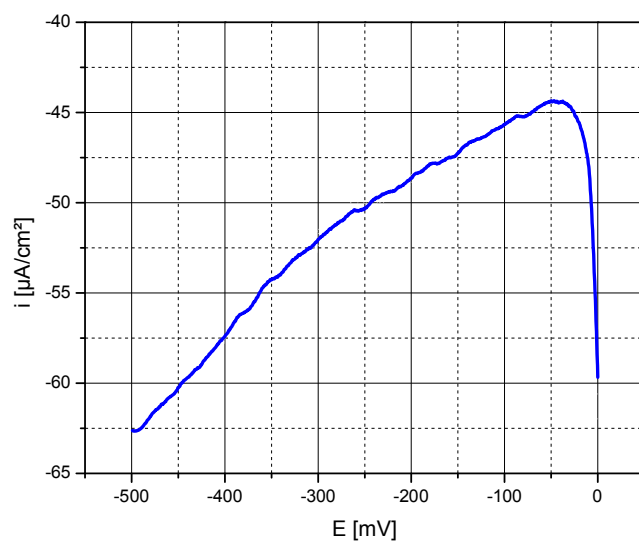


Figure 92: polarogramme d'antimoine (échantillon 11), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

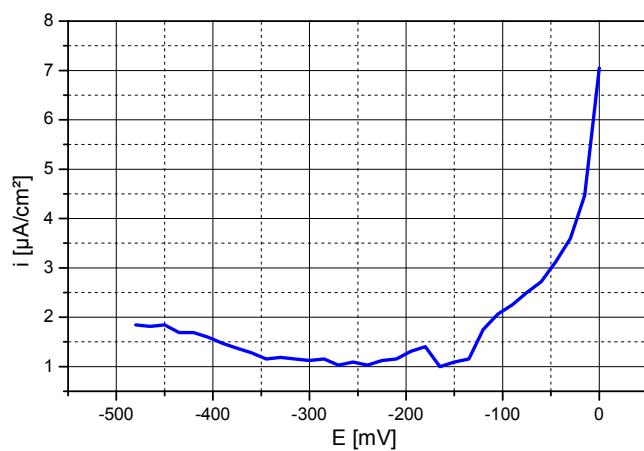


Figure 93 : voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 11), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

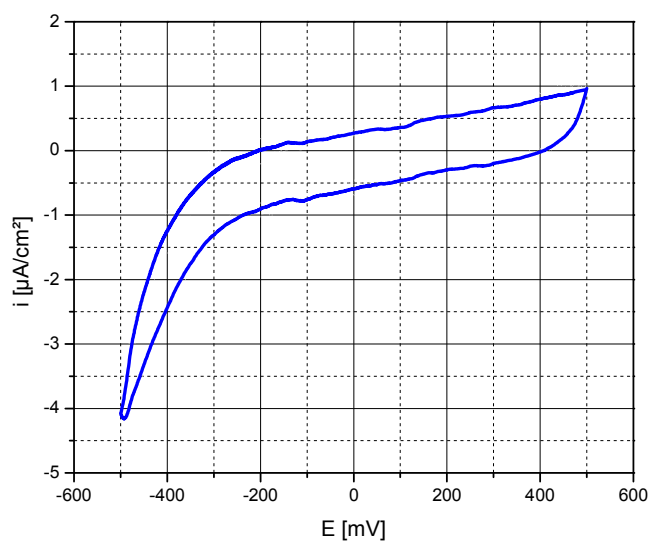


Figure 94: voltammogramme cyclique d'antimoine (échantillon 12), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

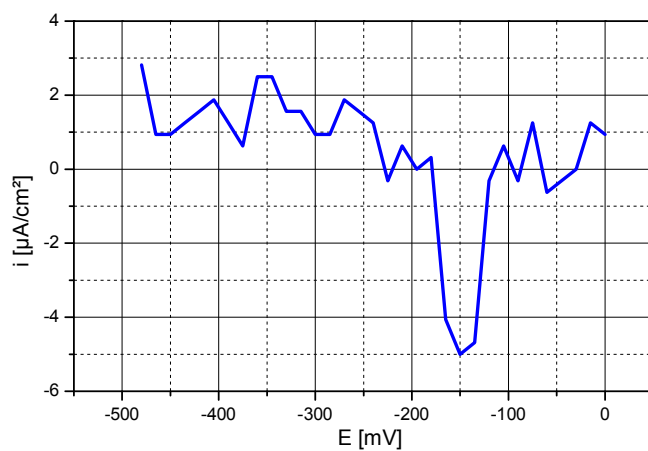


Figure 95: voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 12), dans HNO<sub>3</sub> aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

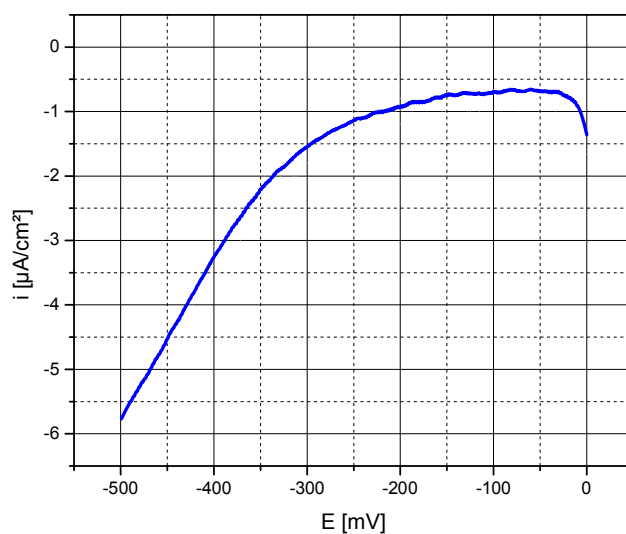


Figure 96: polarogramme d'antimoine (échantillon 12), dans HNO<sub>3</sub> aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

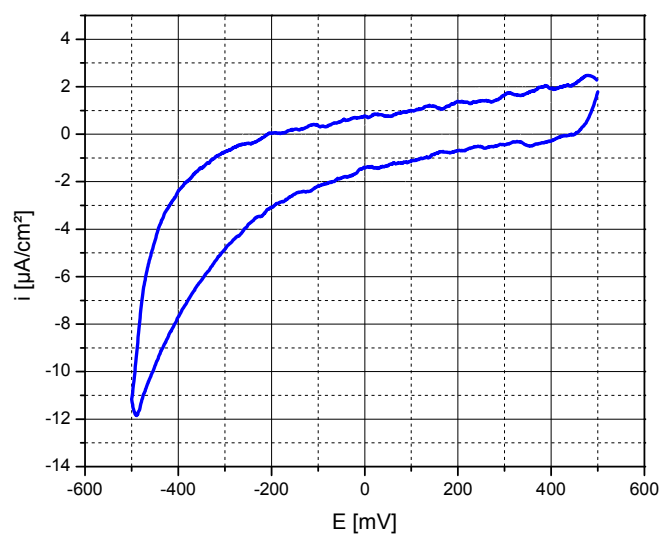


Figure 97: voltammogramme cyclique d'antimoine (échantillon 13), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

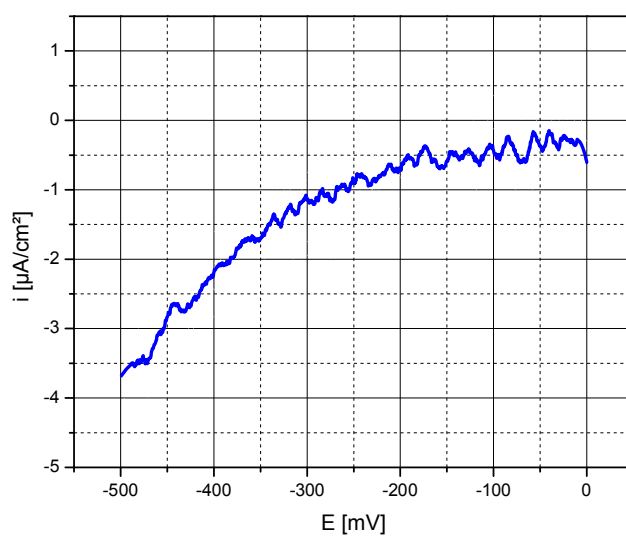


Figure 98: polarogramme d'antimoine (échantillon 13), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

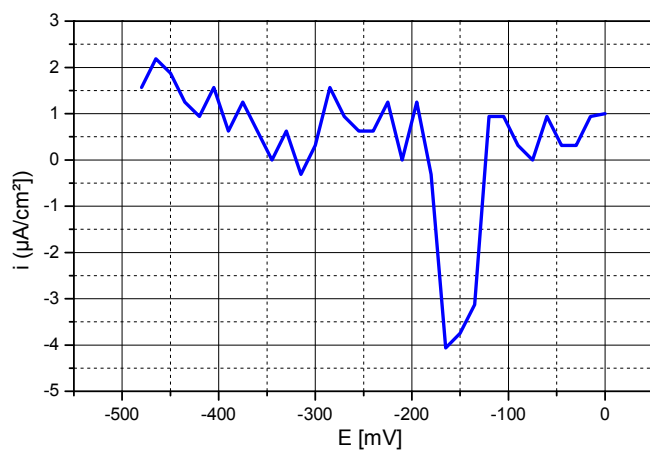


Figure 99 : voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 13), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

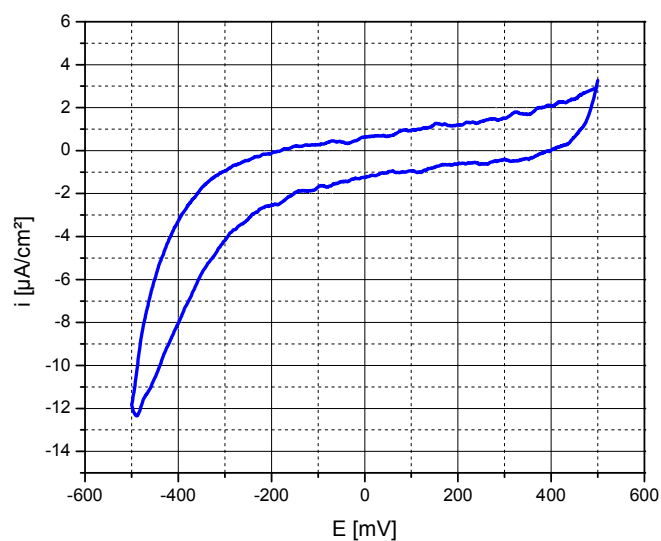


Figure 100: voltammogramme cyclique d'antimoine (échantillon 14), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

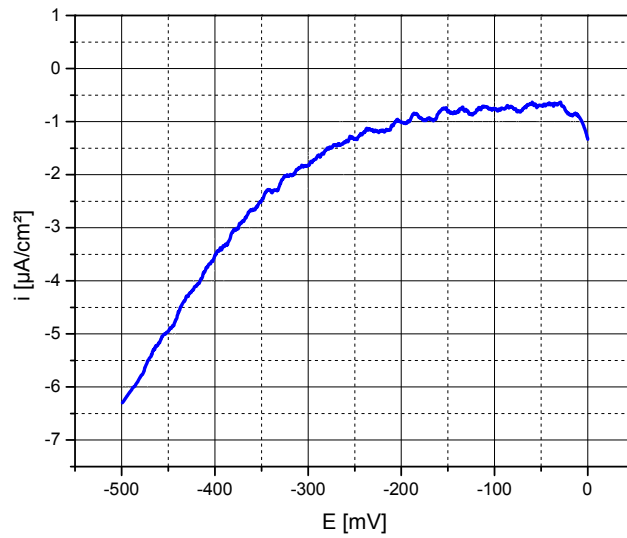


Figure 101: polarogramme d'antimoine (échantillon 14), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

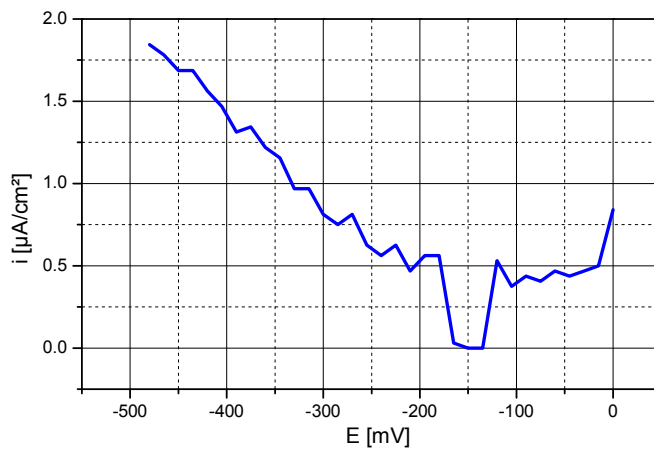


Figure 102 : voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 14), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

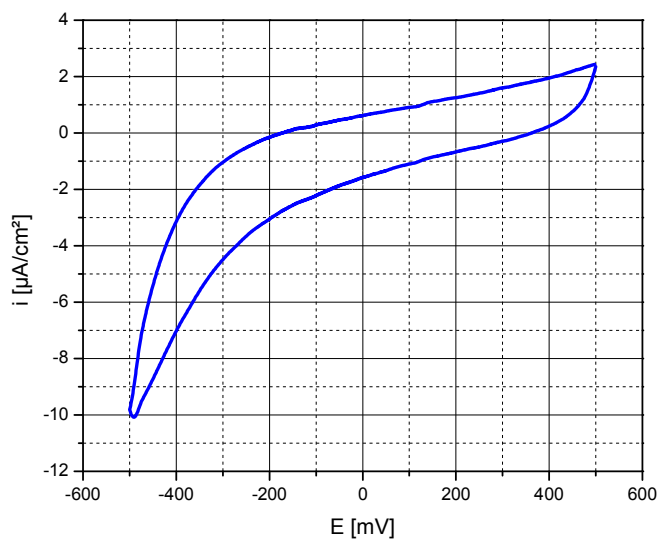


Figure 103: voltammogramme cyclique d'antimoine (échantillon 15), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

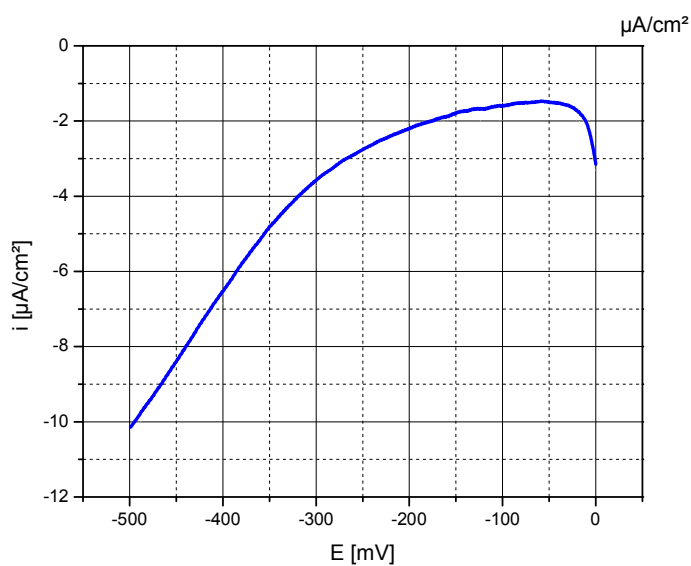


Figure 104: polarogramme d'antimoine (échantillon 15), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

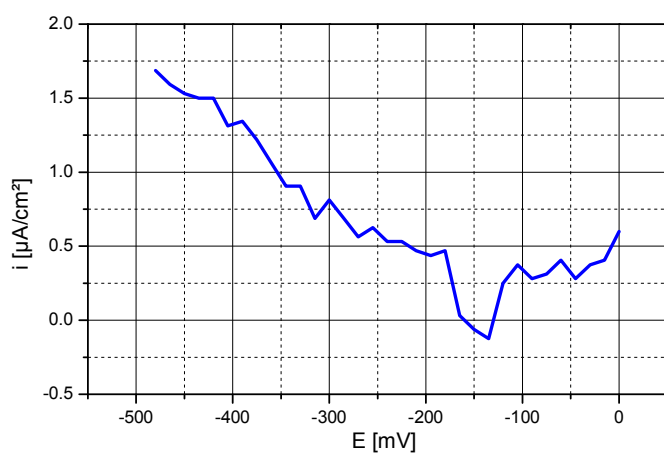


Figure 105 : voltammogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 15), dans  $HNO_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

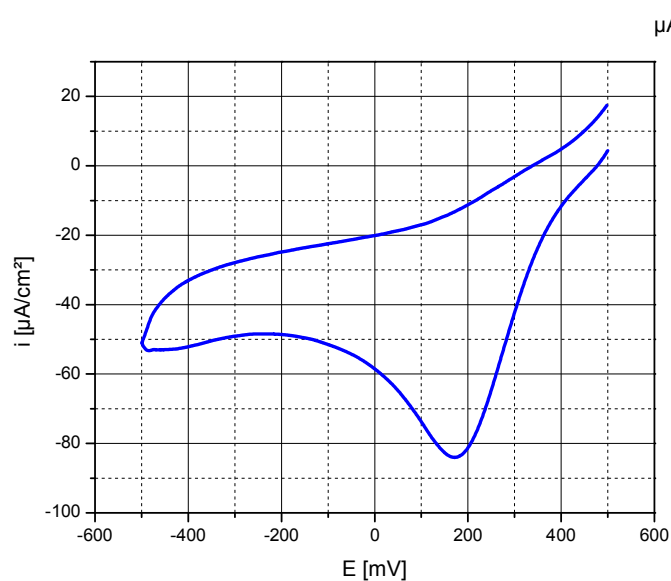


Figure 106: voltammogramme cyclique d'antimoine (échantillon 16), dans  $HNO_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100mV/s$ .

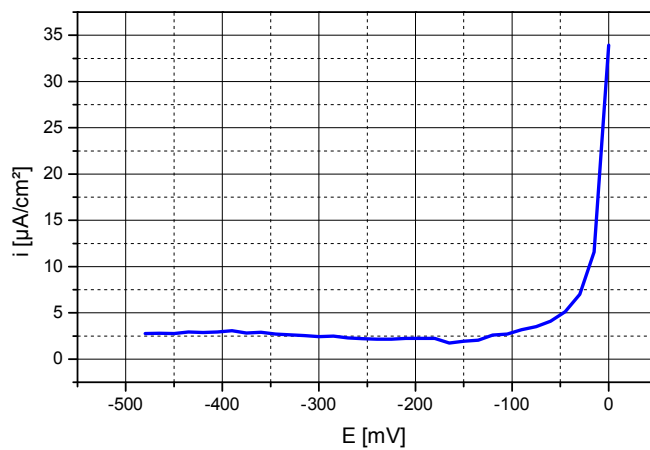


Figure 107 : voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 16), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

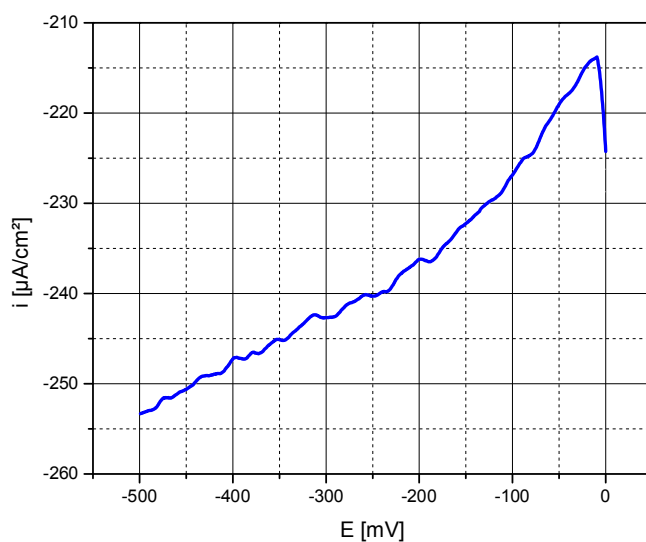


Figure 108: polarogramme d'antimoine (échantillon 16), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

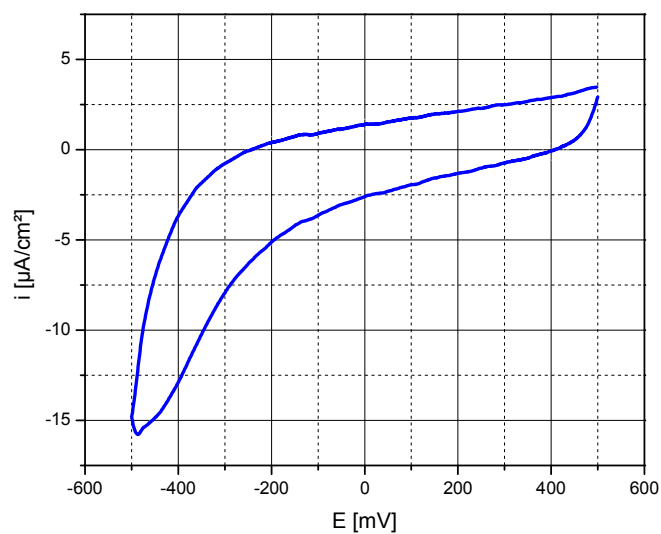


Figure 109: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 17), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

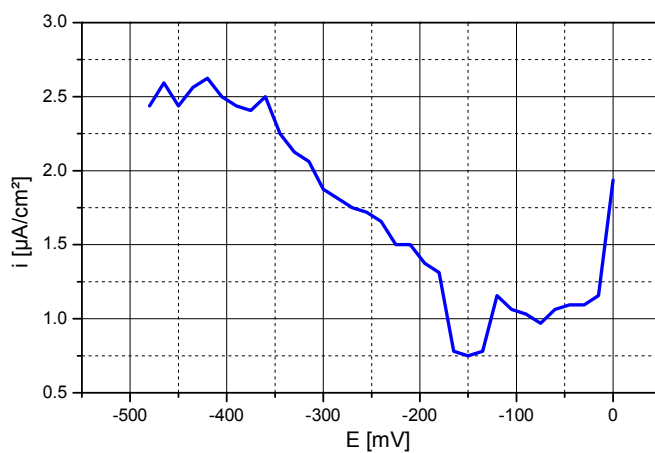


Figure 110 : voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 17), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

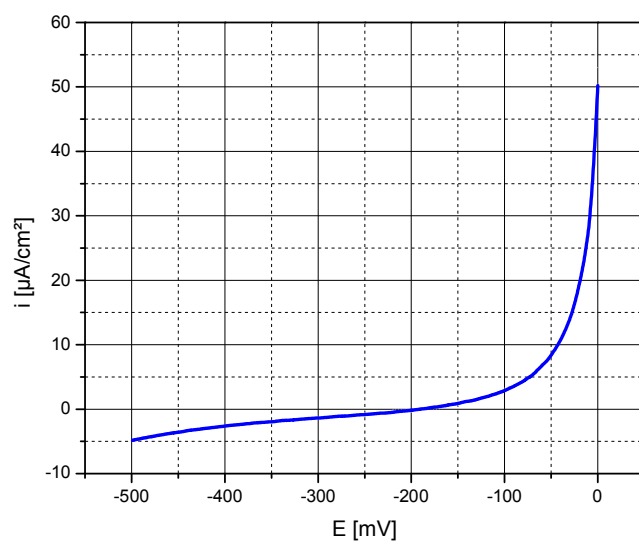


Figure 111: polarogramme d'antimoine (échantillon 17), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

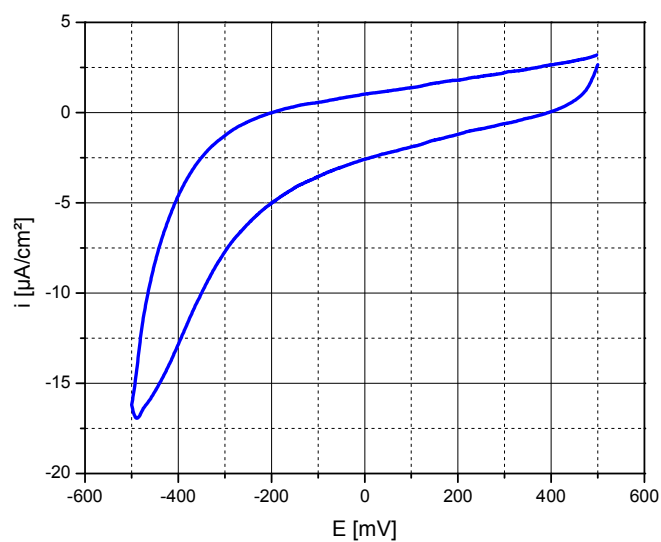


Figure 112: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 18), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

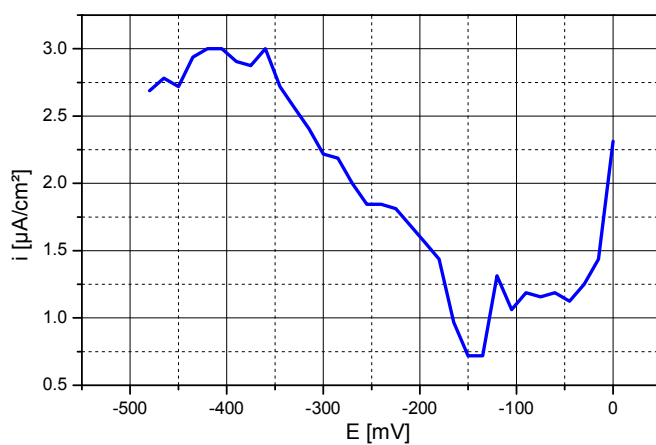


Figure 113 : voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 18), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

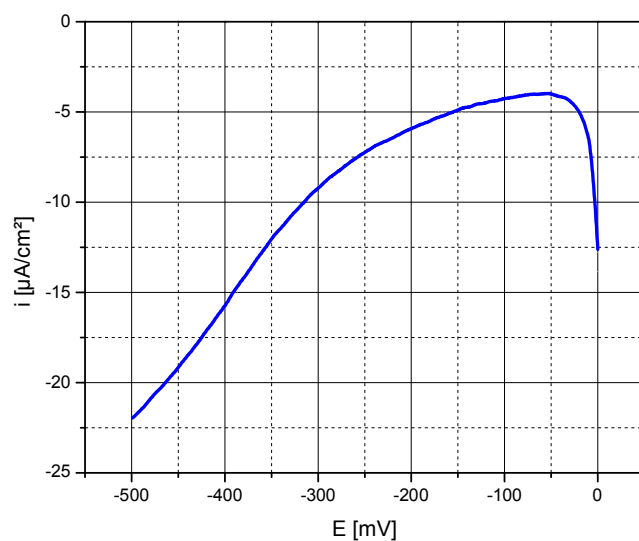


Figure 114: polarogramme d'antimoine (échantillon 18), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

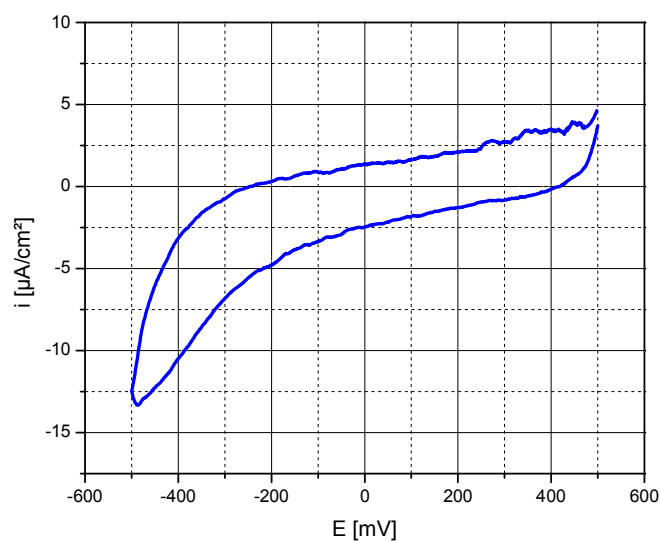


Figure 115: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 19), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

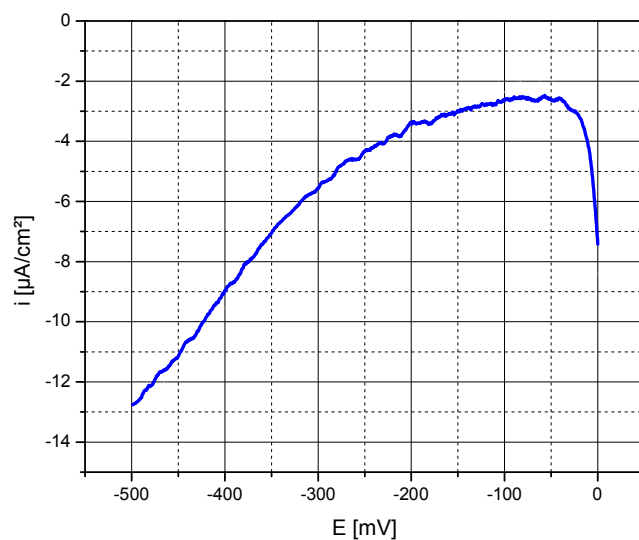


Figure 116: polarogramme d'antimoine (échantillon 19), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

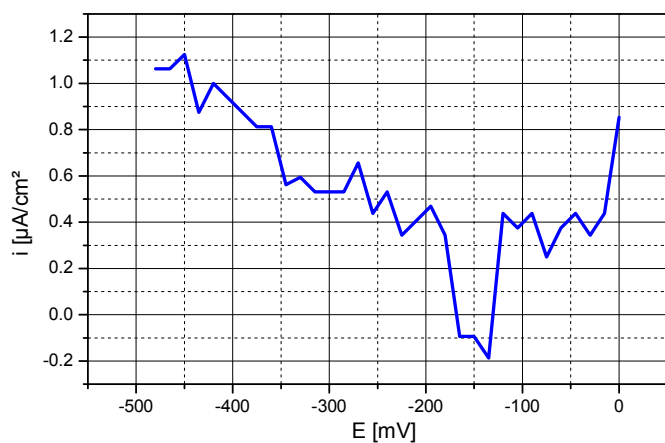


Figure 117 : voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 19), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

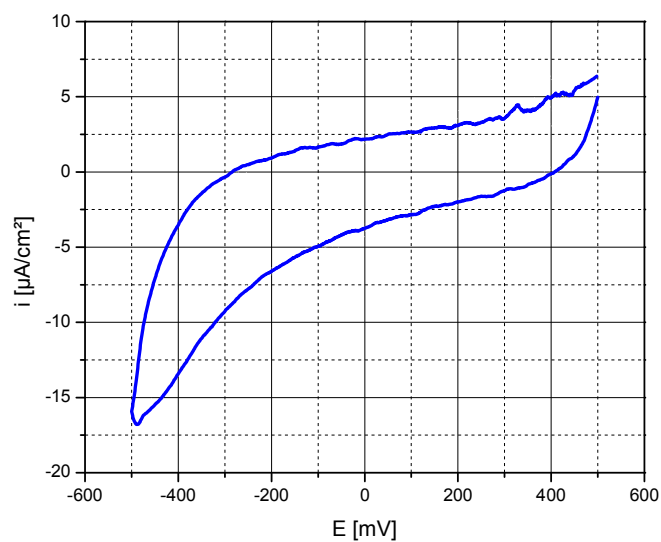


Figure 118: voltamogramme cyclique d'antimoine (échantillon 20), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=100\text{mV/s}$ .

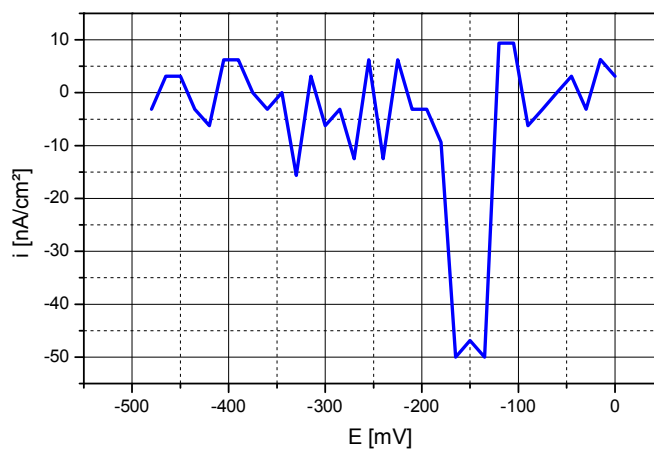


Figure 119 : voltamogrammes de la SWV d'antimoine (échantillon 20), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

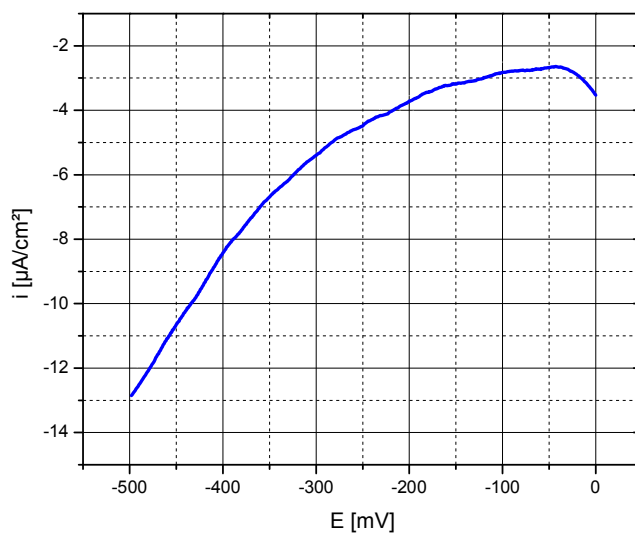


Figure 120: polarogramme d'antimoine (échantillon 20), dans  $\text{HNO}_3$  aqueux (1M) sur carbone vitreux à  $v=30\text{mV/s}$  et  $\omega=1200\text{rpm}$ .

























































