



Académie de Recherche et d'
Enseignement Supérieur de la
Commission de Coopération au
Développement



Université Ouaga 1
Pr Joseph Ki-Zerbo

Ecole Doctorale de Santé



Faculté de Pharmacie

Contribution au développement d'électrodes miniaturisées pour le dosage de métaux lourds à l'état de trace dans les eaux de consommation

SAKIRA Abdoul Karim, pharmacien (Diplôme d'état)

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences Biomédicales et Pharmaceutiques

Promoteur : Jean-Michel KAUFFMANN, Professeur ordinaire
(Laboratoire de Chimie Analytique Instrumentale et Bioélectrochimie)

Co-promoteur : Touridomon Issa SOMÉ, Maître de Conférence Agrégé
(Laboratoire de Chimie Analytique et Toxicologie)

Jury : Prof. Pierre Innocent GUISSOU (Président, Université Ouaga 1)
Prof. Kla Anglade MALAN (Université Félix-Houphouët-Boigny, Abidjan)
Prof. Philippe HUBERT (Université de Liège)
Prof. Anne-Lise HANTSON (Université de Mons)
Prof. Pierre VAN ANTWERPEN (Université Libre de Bruxelles)
Dr. Issa TAPSOBA (Université Ouaga 1)

Année Académique 2015-2016

Préambule

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'exécution de deux projets de recherche-développement, dont les bénéficiaires finaux sont les populations de la région Nord du Burkina Faso qui connaît un réel problème d'approvisionnement en eau potable. Le premier projet financé par le Danemark à travers le PADSEA II a permis de documenter et de soulever le problème de santé publique que représente la présence de l'arsenic dans les eaux souterraines de la région. Le deuxième projet, financé par la Belgique à travers un programme inter universitaire ciblé soutenu par la commission de coopération au développement, est une contribution à l'évaluation de l'ampleur des points d'eau contaminés par l'arsenic d'une part et à la remédiation des eaux contaminées d'autre part à travers la mise au point d'un outil de détermination du métalloïde et d'un dispositif d'assainissement des eaux (Université de Mons).

Remerciements

Nos premiers remerciements vont à l'endroit des bailleurs de fonds que sont Danida (Danemark), et l'ARES-CCD (Belgique) qui ont alloué des fonds pour rendre possible la recherche de solution à un problème aussi sensible que celui de l'accès à l'eau potable.

Nous renouvelons en particulier toute notre reconnaissance à l'ARES-CCD pour l'effort consenti depuis plus de trente ans au développement de la recherche scientifique dans notre pays. Son intervention est fort remarquable à travers la formation des ressources humaines et l'équipement des laboratoires de recherche. Ce présent projet vient allonger la liste des travaux réalisés, ou en cours de réalisation. Ceci traduit la bonne santé des relations de coopération et de collaboration scientifiques nord sud entre le Burkina Faso et le Royaume de Belgique.

Nos remerciements sont adressés au personnel de l'équipe de recherche du projet dirigé par le Professeur Innocent Pierre GUISSOU « **Projet de Recherche 104.BKF.814-2006 : Etude de l'impact sanitaire et environnemental de l'utilisation des eaux souterraines contaminées par l'arsenic au Burkina Faso** » Nous remercions le professeur Innocent Pierre Guissou pour nous avoir intégré dans son équipe de recherche et dirigé remarquablement une partie du travail. Ses qualités scientifiques et humaines forcent notre profond respect.

Nos remerciements sont adressés au personnel de l'équipe de recherche du projet dirigé par le Professeur Jean-Michel Kauffmann « **Contribution à l'amélioration de l'accès à une eau potable de qualité pour les populations de la région nord du Burkina Faso** ». Nous exprimons notre profonde gratitude à l'égard de notre directeur de thèse, le professeur Jean-Michel Kauffmann qui nous a très bien accueilli dans son laboratoire et dispensé un encadrement de qualité. Ses qualités humaines et scientifiques nous inspirent beaucoup d'admiration et de respect.

Nous adressons nos sincères remerciements à l'endroit de notre directeur de thèse, le professeur Touridomon Issa Somé qui nous a ouvert les portes de cette formation à la recherche par la recherche qui marquait le début d'une série d'expériences et de rencontres enrichissantes. Nous le remercions pour la confiance renouvelée en notre personne, l'encadrement de qualité dont avons pu bénéficier, ainsi que pour les nombreux conseils et encouragements.

Nous avons effectué une partie importante du travail dans le laboratoire de Chimie Analytique du professeur Philippe Hubert à Liège. Nous remercions le professeur Philippe Hubert pour nous avoir accepté dans son laboratoire ainsi que son collaborateur Dr Eric Ziemons avec qui nous avons eu de bons moments de travail.

Nous remercions les professeurs Guel Boubié et Anne-Lise Hantson pour leur collaboration et leurs conseils.

Nous restons très sensibles à l'honneur que nous font les membres du jury en acceptant de juger ce travail : le professeur Pierre Innocent Guissou, le professeur Philippe Hubert, le professeur Kla Anglade Malan, la professeur Anne-Lise Hantson, le professeur Pierre Van Antwerpen, Doyen de la Faculté de Pharmacie de l'ULB et le Docteur Issa Tapsoba.

Cette page de remerciements ne saurait se terminer sans faire une mention particulière à Mme Mertens qui s'est pleinement investie dans la coordination et la gestion administrative du projet. Nous saluons son dynamisme.

Nous remercions également tous les autres membres du personnel du laboratoire de chimie analytique instrumentale et bioélectrochimie, permanents ou de passage qui apportent également de l'ambiance : Dr Stéphanie Patris, l'artiste des posters, Marie Vandeput la sénégalaise, Dr Ahmad Sarakbi le syrien, Jérôme, David Dubois, les turques Yavuz, Nurgul, etc... Nous avons une pensée particulière pour Cobra Parsajoo et Dr Bieke Dejaegher.

Nous remercions les doctorants et promotionnaires de l'Ecole Doctorale de Santé de l'Université Ouaga 1 Pr Joseph Ki-Zerbo ; Dr Charles Sombié, Dr Souleymane Fofana, Dr Nicole Guissou, Richard Ouédraogo ...

Nous remercions toutes les personnes, amis, connaissances et collaborateurs qui nous ont apporté leur soutien ou contribué d'une façon ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

Nous n'oublions pas enfin, et surtout Jean Zoungrana à la direction régionale de la santé du Nord, personne ressource de l'arsenicisme.

Dédicaces

...A ma famille, mes parents et mon papa en particulier (Que le Tout Puissant lui accorde sa miséricorde), mon épouse et mes enfants...

RÉSUMÉ

La problématique de l'accès potable est très aigue dans plusieurs pays en développement. Entre les années 1999 et 2004, un programme d'approvisionnement en eau de consommation a été mis en œuvre au profit des populations de la région Nord du Burkina Faso à travers la réalisation de forages. Au cours de son application, ce programme a malheureusement rencontré un problème, lié à la contamination des eaux souterraines par l'arsenic, naturellement relargué à partir des roches en contact avec la nappe aquifère. Dans le cadre de ce travail, nos études conduites par la suite dans la zone nous ont permis de mettre en évidence des teneurs élevées et parfois excessives dans certaines eaux souterraines. Le contrôle chimique et microbiologique régulier de la qualité de l'eau apparaît comme un moyen primordial de prévention des risques sanitaires liés à la consommation de ces eaux. A cet effet, deux outils électroanalytiques de suivi des teneurs en arsenic et en mercure dans les eaux souterraines ont été développés. La méthode conçue sur la base du premier dispositif utilise une électrode de pâte de carbone modifiée par des nanoparticules d'or et recouverte d'une monocouche auto-assemblée de glutathion. Elle est caractérisée par une large gamme de travail comprise entre 3 et 1498 µg/L, une répétabilité de l'ordre de 5%, une exactitude de 3,5 % et une limite de détection estimée à 0,9 µg/L. Cette méthode a été appliquée avec succès à une étude de spéciation sur site. Il ressort de ces investigations que 40% des échantillons d'eaux analysés ont une prévalence relative en arsenic (III) supérieure à 50%, et 60% des échantillons ont une prévalence relative en arsenic (V) supérieure à 50%. Le second dispositif électroanalytique, développé pour la surveillance des teneurs en ions mercuriques dans les eaux souterraines, est basé sur une électrode sérigraphiée de carbone modifiée par des nanoparticules d'or. La méthode mise en œuvre à l'aide de ce transducteur est caractérisée par une gamme de travail comprise entre 1 et 100 µg/L, une répétabilité de 5%, une exactitude de 0,4% et une limite de détection estimée à 1 µg/L. L'application à l'analyse d'une série d'échantillons d'eau souterraine a révélé une teneur cinq fois supérieure à la norme pour un échantillon d'eau et des teneurs proches de la limite de quantification pour 2 échantillons. Les méthodes développées sont aisées à mettre en œuvre, elles offrent des caractéristiques de performances comparables à celles des méthodes de références pour un coût d'investissement très abordable. Elles sont bien adaptées aux mesures de suivi et des analyses sur terrain. Elles pourraient constituer pour un pays comme le Burkina Faso, une alternative très intéressante aux méthodes de spectrophotométrie atomique coûteuses et difficilement accessibles.

Mots Clés : Electrodes, nanoparticules, arsenic, mercure, eau, spéciation

Liste des sigles et abréviations

ADN	Acide Désoxyribonucléique
AMMA (III)	Acide monométhyl arsénieux
ADMA (III)	Acide diméthyl arsénieux
AMMA (V)	Acide monométhyl arsonique
ADMA (V)	Acide diméthyl arsinique
ASV	Voltampérométrie par redissolution anodique
CSV	Voltampérométrie par redissolution cathodique
Cys	Cystéine
DPV	Voltampérométrie à impulsions différentielles
e-	électron
Edep	Potentiel de préconcentration
Ep	Potentiel du pic
F	Constante de Faraday
FAAS	Spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme
ICP-MS	Spectrométrie de masse couplée à la torche à plasma induit
GSH	Glutathion
HGAAS	Spectrophotométrie d'absorption atomique de génération d'hydrure
km	Kilomètre
I	Intensité du courant
LC	Chromatographie Liquide
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
LSV	Voltampérométrie à balayage linéaire
mV	Millivolt
min	minute
PADSEA	Programme d'Appui au développement du Secteur Eau et Assainissement
OMS	Organisation Mondiale de la santé
R	Constante des gaz parfaits
SAM	Monocouche auto-assemblée
SWV	Voltampérométrie à tension carrée
tdep	temps de préconcentration
VC	Voltampérométrie cyclique
μA	Microampère
μg/g-Cr	Microgramme par gramme de créatinine

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION-----

OBJECTIF -----

PARTIE I : PROBLÉMATIQUE DE LA CONTAMINATION DES EAUX PAR L'ARSENIC -----

I.1 CONTAMINATION DES EAUX PAR L'ARSENIC A TRAVERS LE MONDE -----

I.1.1 La situation au Bangladesh et en Inde (West Bengal) -----

I.1.2 La situation à Taiwan -----

I.1.3 La situation au Mexique -----

I.1.4 La situation au Ghana-----

I.2 PHYSICO-CHIMIE DE L'ARSENIC-----

I.3 MOBILISATION ET TRANSPORT DE L'ARSENIC-----

I.4 IMPACT SANITAIRE LIÉ À LA CONSOMMATION D'EAU CONTAMINÉE-----

I.4.1 Les signes cliniques d'intoxication chronique-----

I.4.2 Les mécanismes d'action et les manifestations toxiques des composés arsénicaux -----

I.4.3 La cancérogénicité de l'arsenic-----

I.5 LES ESSAIS DE REMEDIATION -----

I.5.1 Les techniques physico-chimiques ou conventionnelles-----

I.5.2 Les techniques biologiques ou avancées-----

I.6 RÉFÉRENCES-----

PARTIE II : CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES AU NORD DU BURKINA FASO
(PROVINCE DU YATENGA ET DU BAM)

II.1 HISTORIQUE DE LA DÉCOUVERTE DE L'ARSENIC DANS LES EAUX-----

II.2 IMPACT SANITAIRE ET AMPLEUR DE LA CONTAMINATION-----

II.2.1 Matériel et méthodes-----

II.2.1.1 Echantillonnage dans la province du Yatenga -----

II.2.1.2 Echantillonnage dans la province du Bam -----

II.2.1.3 Matériel d'étude-----

II.2.1.4 Méthodes d'étude-----

II.2.1.4.1 Evaluation de l'exposition des populations-----

II.2.1.4.2 Evaluation du niveau de concentration de l'arsenic urinaire -----

II.2.1.4.3. Evaluation de la fréquence des signes cliniques-----

II.2.2. Résultats, analyses et discussions-----

II.2.2.1 Mesure de l'indicateur clinique-----

II.2.2.2 Mesure de l'indicateur biologique : le taux urinaire d'arsenic -----

II.2.2.3 Interprétation des données cliniques et biologiques -----

II.2.2.4 Teneur en arsenic dans les eaux souterraines et dans les aliments (province du Yatenga) -----

II.2.2.5 Contamination des eaux par l'arsenic dans la province du Bam-----

II.2.3 Conclusion-----

II.2.4 Références-----

PARTIE III : DÉVELOPPEMENT D'UNE ÉLECTRODE MODIFIÉE DE PÂTE DE CARBONE PAR DES NANOPARTICULES D'OR POUR LA DÉTERMINATION DE L'ARSENIC

III.1 GENERALITES

III.1.1 Les méthodes de dosage de l'arsenic

III.1.1.1 Les méthodes colorimétriques

III.1.1.2 Les méthodes de spectrophotométrie moléculaire

III.1.1.3 Les méthodes de spectrophotométrie atomique

III.1.1.4 Les méthodes voltampérométriques

III.1.1.4.1 La voltampérométrie cyclique (VC)

III.1.1.4.2 La voltampérométrie à impulsions différentielles ou DPV (Differential Pulse Voltammetry)

III.1.1.4.3 La voltampérométrie à tension carrée ou SWV (Square Wave Voltammetry)

III.1.1.4.4 Les méthodes par redissolution voltampérométrique

III.1.2 Les transducteurs

III.1.2.1 Electrodes conventionnelles

III.1.2.1.1 Les électrodes d'or

III.1.2.1.2 Les électrodes à base de carbone

III.1.2.2 Electrodes chimiquement modifiées

III.1.2.2.1 Electrodes modifiées par des monocouches auto-assemblées ou Self Assembled Monolayer, SAM

III.1.2.2.2 Electrodes modifiées par des nanoparticules d'or

III.1.2.3 Electrodes sérigraphiées

III.1.3 Etat de l'art du développement de méthodes électrochimiques de détermination de l'arsenic

III.1.3.1 Les méthodes de mesure de l'arsenic et les stratégies de résolution de l'interférence du cuivre

III.1.3.2 Le choix de l'électrolyte support et l'interférence due aux chlorures

III.1.3.3 Le choix du matériau d'électrode : modification par les nanoparticules et les molécules biologiques actives

III.1.3.4 Autres techniques électrochimiques de mesure de l'arsenic : la redissolution potentiométrique et l'analyse par injection dans un flux continu

III.1.4 Spéciation de l'arsenic

III.1.5 Conservation des échantillons pour analyse

III.2 METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

III.2.1 Introduction

III.2.2 Réactifs et solutions

III.2.3 Choix des électrodes de travail

III.2.4 Appareillage

III.2.5 Techniques et méthodes d'investigation

III.2.5.1 Etudes des réactions redox des espèces de l'arsenic par voltampérométrie cyclique sur disque d'or et fil d'or

III.2.5.2 Détection de l'arsenic par voltampérométrie par redissolution anodique à tension carrée sur disque d'or

III.2.5.3 Electrode sérigraphiée de carbone modifiée par des nano-particules d'or (Au-NP/SPCE)

III.2.5.4 Electrode à pâte de carbone modifiée par des nanoparticules d'or (Au-NP/CPE)

III.2.5.5 Modification de Au-NP/CPE par une monocouche auto-assemblée de thiols (GS-Au NP/CPE)

III.2.6 Étude des interférences – résolution de l'interférence avec le cuivre

III.2.7 Étude de spéciation – détermination de l'arsenic (V), de l'arsenic (III) et de l'arsenic inorganique total

III.2.8 Protocole de dosage de l'arsenic

III.2.9 Validation analytique des méthodes

III.2.10 Protocole de dosage de l'arsenic par spectrophotométrie d'absorption atomique de génération d'hydrures volatils

III.3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.3.1 Comportement électrochimique de l'arsenic (III) sur différentes électrodes

III.3.1.1	Le disque d'or	-----
III.3.1.1.1	Voltampérométrie cyclique de l'arsenic (III) sur disque d'or	-----
III.3.1.1.2	Voltampérométrie par redissolution anodique sur disque d'or	-----
III.3.1.2	L'électrode de carbone sérigraphiée modifiée par des nanoparticules d'or (Au-NP/SPCE)	-----
III.3.1.2.1	Voltampérométrie cyclique de l'arsenic sur Au-NP/SPCE	-----
III.3.1.2.2	Voltampérométrie de l'arsenic par redissolution anodique sur l'électrode Au-NP/SPCE	-----
III.3.1.3	L'électrode à pâte de carbone (CPE) et optimisations initiales	-----
III.3.1.3.1	Modification électrochimique	-----
III.3.1.3.2	Modification physico-chimique	-----
III.3.1.3.3	Influence de la nature et de la concentration de l'électrolyte support	-----
III.3.2	Etude des interférences sur l'électrode Au-NP/CPE	-----
III.3.2.1	Étude de l'interférence avec le cuivre	-----
III.3.2.2	Étude des interférences avec d'autres éléments	-----
III.3.3	Résolution de l'interférence du cuivre	-----
III.3.3.1	Modification de la surface de Au-NP/CPE par les dérivés à groupements thiols	-----
III.3.3.2	Comparaison des électrodes Au-NP/CPE et disque d'or modifiées par la cystéamine	-----
III.3.3.3	Abaissement du seuil de détection sur l'électrode Au-NP/CPE recouverte de thiols	-----
III.3.4	Répétabilité, droite d'étalonnage et limite de détection	-----
III.5.5	Etude de spéciation	-----
III.3.6	Application au dosage de l'arsenic dans les échantillons d'eau de puits	-----
III.3.7	Conclusion	-----
III.3.8	Références	-----

III.4 ETUDE DE LA SPÉCIATION DE L'ARSENIC DANS LES EAUX SOUTERRAINES DE LA RÉGION NORD DU BURKINA FASO

III.4.1	Introduction	-----
III.4.2	Matériels et méthodes	-----
III.4.2.1	Réactifs et solutions	-----
III.4.2.2	Procédure de détermination de l'arsenic (III)	-----
III.4.2.3	Etude de spéciation	-----
III.4.2.4	Détermination des teneurs en fer	-----
III.4.2.5	Echantillonnage	-----
III.4.3	Résultats et discussions	-----
III.4.3.1	Choix de l'agent conservateur	-----
III.4.3.2	Mesure de l'arsenic (III) in situ	-----
III.4.3.3	Influence de l'agent conservateur sur l'évolution de la teneur en arsenic (III)	-----
III.4.3.3.1	Mesure après sept jours (J_0+7)	-----
III.4.3.3.2	Mesure après vingt et un jours (J_0+21)	-----
III.4.3.3	Distribution des espèces inorganiques d'arsenic trivalent et pentavalent	-----
III.4.4	Conclusion	-----
III.4.5	Références	-----

PARTIE IV : DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE DOSAGE DU MERCURE À L'AIDE D'UNE ÉLECTRODE SÉRIGRAPHIÉE DE CARBONE MODIFIÉE PAR DES NANOPARTICULES D'OR (Au-NP/SPCE)

IV.1	INTRODUCTION	-----
IV.2	GENERALITES	-----
IV.2.1	Sources d'exposition au mercure	-----

IV.2.1.1	Le mercure dans l'air	-----
IV.2.1.2	Le mercure dans l'eau	-----
IV.2.1.3	Le mercure dans les aliments	-----
IV.2.1.4	Le mercure dans les produits pharmaceutiques	-----
IV.2.2	Toxicité du mercure	-----
IV.2.2.1	Le méthylmercure et l'éthylmercure	-----
IV.2.2.2	Le mercure élémentaire	-----
IV.2.2.3	Le mercure inorganique	-----
IV.2.3	Méthodes électrochimiques de détermination du mercure (II)	-----
IV.2.3.1	Les électrodes non modifiées	-----
IV.2.3.2	Les électrodes modifiées	-----
IV.3	MATÉRIEL ET MÉTHODES	-----
IV.3.1	Appareillage, réactifs et solutions	-----
IV.3.2	Préparation des électrodes	-----
IV.3.3	Optimisation de la détection du mercure	-----
IV.3.4	Échantillonnage et détermination du mercure (II) dans les échantillons d'eau par SWASV	-----
IV.4	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	-----
IV.4.1	Étude de la réponse du mercure sur les différentes électrodes	-----
IV.4.1.1	L'électrode à pâte de carbone modifiée par un film d'or (AuF-CPE)	-----
IV.4.1.2	L'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argent micronisé (Ag-CPE)	-----
IV.4.1.3	Cys-Au-NP/SPCE	-----
IV.4.1.4	Électrode sérigraphiée de carbone modifiée par des nanoparticules d'or (Au-NP/SPCE)	-----
IV.4.2	Influence du potentiel de dépôt et du temps de dépôt sur l'intensité du pic de Hg (II) sur l'électrode Au-NP/SCPE	-----
IV.4.3	Concentration de l'électrolyte support	-----
IV.4.4	Vitesse d'agitation	-----
IV.4.5	Domaine de linéarité, répétabilité, limite de détection	-----
IV.4.6	Études des interférences	-----
IV.4.7	Application aux eaux souterraines	-----
IV.5	CONCLUSION	-----
IV.6	RÉFÉRENCES	-----
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		-----

