

Spéciation des métaux trivalents dans les eaux naturelles : étude des interactions Indium / acide humique

Mirella Dammous

▶ **To cite this version:**

Mirella Dammous. Spéciation des métaux trivalents dans les eaux naturelles : étude des interactions Indium / acide humique. Sciences de la Terre. 2014. hal-01841393

HAL Id: hal-01841393
https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01841393

Submitted on 17 Jul 2018

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

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

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Faculté des Sciences et technologies
Département géosciences
Master 2 Sols, Eaux et Environnement

RAPPORT DE STAGE

Spéciation des métaux trivalents dans les eaux naturelles : étude des interactions Indium/acide humique.



DAMMOUS Mirella
2013-2014

Responsable de stage
ROTUREAU Elise
PINHEIRO J. PAULO

Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux
Université de Lorraine, CNRS UMR 7360

Préambule

L'étude proposée dans ce mémoire fait partie du projet Labex « Ressources 21 » dont l'un des principaux objectifs étant de comprendre le devenir et l'impact environnemental des métaux *stratégiques*, particulièrement les terres rares et les platinoïdes. Cette a été réalisée au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC).

Le LIEC est une unité mixte de recherche (UMR 7360) créée en janvier 2013 par la fusion de trois laboratoires (LIEBE, le LIMOS et une partie du LEM).

Le premier objectif du LIEC est de comprendre le fonctionnement des écosystèmes continentaux fortement perturbés par l'activité humaine, avec pour finalité leur réhabilitation. Dans ce but, le laboratoire met en œuvre une recherche interdisciplinaire alliant les concepts et méthodes de la géochimie environnementale, de la science du sol, de l'écologie microbienne, de la physico-chimie colloïdale, de l'écotoxicologue, de l'écologie fonctionnelle.

Remerciement

Je remercie tout particulièrement Mme ROTUREAU mon responsable du stage, pour son aide et sa contribution dans ma formation. La qualité de son encadrement et sa disponibilité mon beaucoup aidé à réaliser ce travail dans les meilleures conditions. De même, Mr PINHEIRO m'a fait profiter de ses expériences et les discussions que nous avons menées ensemble ont été fructueuses pour l'avancement de mon travail.

Merci à toute l'équipe de LIEC pour l'accueil et la bonne ambiance, vous avez tellement été là quand il le fallait.

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble des professeurs du Master II eaux, sols et environnement pour l'enseignement qu'il m'a apporté et les membres de jury d'avoir accepté de juger mon travail.

Enfin, je tiens à remercier ma famille qui m'a toujours soutenue, et, en particulier, mes parents ma sœur et mon frère pour leur générosité, leur discernement et leur soutien inconditionnel.

Je leur dédie mes réussites passées et à venir.

Spéciation des métaux trivalents dans les eaux naturelles :

Étude des interactions Indium/acide humique.

Résumé

Les métaux stratégiques, particulièrement les terres rares se trouvent en quantité non négligeable dans l'eau naturelle. L'objectif principal de cette étude étant de connaître la *spéciation* (distribution chimique) de l'*Indium* (métal stratégique) et de mieux comprendre le comportement des différentes espèces chimiques de ce métal dans les milieux naturels et leur réactivité en présence des ligands (*acide humique*). La technique Chronopotentiometryat Scanned deposition Potential (*SSCP*) a été utilisée pour son avantage de donner accès aux constantes de stabilité et de spéciation *dynamique* des complexes métalliques. Les paramètres (pH, électrolyte, force ionique et catalyseur) ont été déterminé pour comprendre l'influence de chaque paramètre sur la spéciation de ce métal trivalent modèle (Indium). Une étude primaire sur la complexation d'Indium avec des ligands simples comme l'acide acétique et l'iminodiacétique est réalisée avant d'étudier la complexation d'acide humique qui est compliqué. Après la purification de l'acide humique, nous avons pu déterminer par la technique de titrage potentiométrique la charge de ce ligand. En obtenant par SSCP les constantes de stabilité, l'hétérogénéité chimique, l'influence du pH ou encore du ratio concentration en métal/concentration en acides humiques nous a avons accès à comprendre la complexation de l'indium (In^{3+}) en présence d'acides humiques. Il s'agira d'obtenir un premier set de données sur les interactions entre l'Indium et les acides humiques. Finalement, seul l'Indium comme métal trivalent est compatible par cette technique SCCP et un grand nombre de ligand peut être complexé à l'Indium.

Mots clés : acide acétique, acide humique, iminodiacétique, Indium, spéciation dynamique, SSCP,

Sommaire

Introduction 1
I. Synthèse bibliographique 2
1. Spéciation des métaux dans les eaux naturelles 2
2. Spéciation dynamique 2
3. Les métaux trivalents 4
4. Généralités de l'Indium 4
4.1. Bref historique 4
4.2. Spéciation de l'Indium dans une solution aqueuse 5
5. Constante de stabilité d'Indium avec plusieurs ligands 5
6. La substance humique 6
7. Contexte de l'étude 6
II. Théorie de la technique déplétive stripping chronopotentiométrie (SCP) 7
1. La SCP 7
2. Scanned stripping chronopotentiometry (SSCP) 8
2.1. Courbe du métal total (ou calibration) 9
2.2. Courbe en présence de ligand 10
III. Matériels et méthodes 11
1. Les techniques chronopotentiométriques pour l'étude de la spéciation des métaux 11
1.1. Appareil 11
1.2. Réactifs 11
1.3. Procédure de préparation de l'électrode: déposition du film du mercure et nettoyage par réoxydation 11
2. Titrage potentiométrique 12
2.1. Appareil 12
2.2. Réactifs 12
2.3. Principe de fonctionnement 12
3. La substance Humique 13
3.1. La collecte et la préparation des échantillons 13
3.2. Extraction de la substance humique 13
3.3. Fractionnement de l'acide humique et fulvique 13
3.4. Préparation de la solution de l'acide humique 13
IV. Résultats et discussion 14
1. La limite de détection de l'Indium 14
2. La détermination de l'électrolyte 15

2.1. Na Cl/NaNO3 15
2.2. Force ionique 16
2.3. Catalyseur 16
3. Spéciation de l'Indium en fonction du pH 17
4. Spéciation de l'Indium avec plusieurs ligands 18
4.1. Indium/Acide Acétique 18
4.2. Indium/IDA 19
5. Caractérisation des acides humiques par titration 21
6. Spéciation de l'Indium avec l'acide humique 22
Conclusions et perspectives 24
Références bibliographiques 24

Liste des figures

Figure 1: Schéma représentant la spéciation d'un métal M dans un système aquatique (Buffle, 1988). 2
Figure 2 : Représentation schématique de la couche de diffusion avec les trois types des complexes. 3
Figure 3: La distribution des espèces de l'Indium dans une solution aqueuses. Les espèces présentes sont : 0-In^{3+} ; 1-$InOH^{2+}$; 2-$In(OH)_2^+$; 3-$In(OH)_3$ et 4-$In(OH)_4^-$ (Wood ET Samson, 2006). 5
Figure 4: La courbe d'oxydation du métal (E par rapport à t) et sa dérivée dt/dE par rapport à E pour le calcul de τ 8
Figure 5: Schéma de l'électrode à disque tournante (RDE-TMFE). 8
Figure 6: La courbe de SSCP pour $3x10^{-7}$M de Cadmium en absence(•) et en présence (Δ) de ligand. 9
Figure 7: deux courbes SSCP d'Indium ($5x10^{-7}$M) en rouge et le Plomb ($5x10^{-7}$M) en noir 10
Figure 8: Schéma de la procédure utilisée pour recueillir des échantillons de la tourbe. 13
Figure 9 : l'acide Humique en solution 14
Figure 10: Le Log du temps d'électrolyte à un potentiel de -0 ,72V en fonction e la concentration de l'Indium. 15
Figure 11: La courbe modèle et expérimentale du SSCP de l'indium à $5x10^{-7}$ M, à 0,1 M et 0,3 M de $NaNO_3$ et à pH 3,15 16
Figure 12: Les courbes modèles et expérimentales du SSCP avec (•) et sans (▪) KI, indium à $5x10^{-7}$ M, $NaNO_3$ à 0,025M, et pH 3. 16
Figure 13: Les courbes modèles et expérimentales du SSCP à cinq différents pH de l'indium à $5x10^{-7}$ M et NaNO3 à 0,025 M. 17
Figure 14: Les courbes modèles et expérimental du SSCP en présence et absence de différente concentration d'acide acétique avec de l'indium à $5x10^{-7}$ M et $NaNO_3$ à 0,025M 19
Figure 15: Le temps d'électrolyse τ* en second par rapport à la concentration du ligand IDA en mol/L, à pH 4,5 et E_d=-0,72v. 19
Figure 16 : Les courbes modèles et expérimental du SSCP en présence et absence de différente concentration d'IDA avec de l'indium à $5x10^{-7}$ M et $NaNO_3$ à 0,025M 20
Figure 17 : La consommation de 0,5 g/L d'acide humique dans 0,1M $NaNO_3$ contaminé et non contaminé par des métaux lourds et dans 0,025M $NaNO_3$ non contaminé. 22
Figure 18 : Les courbes modèles et expérimental du SSCP en présence et absence de 0,01g /L d'acide humique avec différente concentration d'indium à $5x10^{-7}$ M et $NaNO_3$ à 0,025M. 22

Liste des tableaux

Tableau 1 : les rayons de quelques ions trivalents (Wood ET Samson,2006). 4
Tableau 2 : les constantes de stabilités des espèces hydrolysées de l'Indium (Wood ET Samson, 2006). 5
Tableau 3 : Les différentes constantes de stabilité de l'Indium avec différentes ligands (NTA= acide nitrilotriacétique et IDA= acide iminodiacétique). 6
Tableau 4: $E_{3/4} - E_{1/4}$ Théorique et expérimentale pour un métal divalent et un métal trivalent. 10
Tableau 5: La concentration des différentes espèces de l'In en modifiant le pH d'après Visual Minteq. 17
Tableau 6 : Le $\Delta E_{1/2}$ à $5x10^{-5}$M de l'acide acétique et l'IDA. 21

Introduction

Dans l'environnement, la pollution par les métaux a un rôle très important dans l'évolution écologique. Les métaux sont naturellement présents dans les milieux aquatiques dans de faible concentration mais l'activité humaine peut augmenter ces concentrations. Pour comprendre la biodisponibilité et la toxicité on doit étudier la spéciation de ces métaux. La spéciation est étudiée puisque le système aquatique est jamais à l'équilibre chimique alors les métaux peuvent exister sous forme libre ou complexée par des ligands présentent dans ce système (acide humique, fulvique…).Il y en a des métaux comme Al et Hg qui a des faibles concentrations sont toxiques. Mais pour d'autres, comme Cu et Zn, qui selon leurs concentrations peuvent jouer un rôle vitales ou toxiques (Buffle ET Tercier-Waeber, 2005). Jusqu'à présent, il existe un manque dans les méthodes expérimentales qui permettent de donner des mesures sur la complexation des ions métalliques dans les conditions environnementales. Donc, l'intérêt augmente pour développer des méthodes qui sont capables d'identifier la complexation des métaux, car la spéciation de ces éléments est indispensable pour évaluer le risque sanitaire qu'ils font courir aux populations et leurs effets sur les écosystèmes.

Parmi les métaux contaminants, on trouve l'Indium qui est utilisé dans plus d'un milliard de produits électroniques (écrans plats, téléphones mobiles etc…). La contamination par l'Indium est très répandue dans le monde entier. Ce n'est qu'au début des années 1990, que les questions ont été posées sur les risques sanitaires sur l'exposition aux composés de l'Indium. La contamination des nappes souterraines et superficielles par ces effluents industriels provoque de graves risques pour la santé des populations vivant à proximité des usines et pour l'écosystème. En plus, peu d'études ont été faites sur l'impact de l'Indium sur l'homme et sur l'écotoxicité (Tanaka, 2004).

L'objectif de ce travail est d'étudier l'indium comme un modèle des métaux trivalents qui fait partie des métaux stratégiques. L'étude portera sur la détermination de l'électrolyte convenable pour la spéciation de l'Indium par la technique de SSCP, puis l'effet de chaque ligand sur la complexation de l'In. Les ligands utilisés sont :

- Acide acétique
- Acide iminodiacétique(IDA)
- Acide humique

Le présent manuscrit s'organisera de la manière à résumer les travaux récents dans le domaine de la spéciation de l'Indium, la première partie sera intitulée 'synthèse bibliographique'. La deuxième partie intitulée 'la théorie de la technique déplétive stripping chronopotentiométrie' présentera une explication d'une façon détaillée de cette technique. La troisième partie, 'matériels et méthodes' s'intéressera sur la préparation des substances humiques et la méthode de titration potentiométrique que nous avons utilisé pour l'acide humique. La quatrième partie 'résultats et discussion' sera conservée pour les courbes de la SSCP et les courbes de la titration potentiométrique. Enfin une conclusion avec les perspectives de ce travail.

I. Synthèse bibliographique

1. Spéciation des métaux dans les eaux naturelles

Dans les milieux aquatiques naturels, la spéciation des contaminants métalliques joue un rôle important dans la détermination de la biodisponibilité et la toxicité de ces éléments vis-à-vis d'organismes vivants. Par définition, la spéciation des métaux en solution est l'ensemble des différentes formes physico-chimiques d'un métal qui, réunies, donnent sa concentration totale (Buffle, 1988).

Les cations métalliques peuvent former des complexes stables avec une grande variété des ligands d'origine organique et inorganique comme le montre la figure1. Une très petite concentration en métal se trouve sous forme de cation hydraté, il s'agit de la fraction libre qui est généralement assimilée à la fraction bio-disponible et donc potentiellement toxique pour les systèmes biotiques. Parmi les ligands naturels présents en solution, on trouve les ligands moléculaires (chlorures, carbonate, phosphate etc.) les ligands particulaires de type organiques (macromoléculaires comme les acides humiques ou les polysaccharides) et les ligands minéraux (oxyde métalliques, phases minérales). L'ensemble de ces complexes métalliques avec ces ligands présentent un large spectre de constantes de complexation (Buffle, 1988).

D'une manière générale, on définit pour chaque réaction de complexation, $M + L \underset{Kd}{\overset{Ka}{\rightleftharpoons}} ML$, une constante de stabilité K qui est égale à $K = k_a/k_d$ où $k_d$est la constante de dissociation et k_a est la constante d'association (Buffle, 1988).

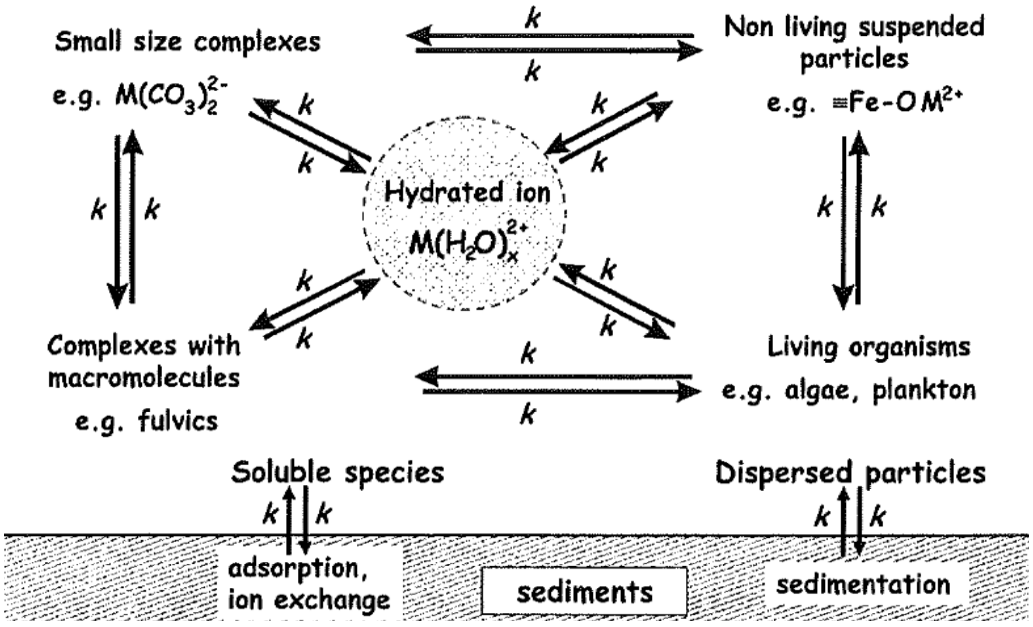


Figure 1: Schéma représentant la spéciation d'un métal M dans un système aquatique (Buffle, 1988).

2. Spéciation dynamique

Les modèles qui permettent de prédire l'internalisation de ces éléments chimiques par des organismes vivants ne prennent en compte que la fraction en métal dite libre. Or, dans certains cas, certains complexes métalliques peuvent participer au transport de ces contaminants vers l'organisme cible. Ce point sera détaillé ultérieurement.

Considérons un microorganisme pouvant internaliser un métal, toxique ou essentiel. Lorsque cet organisme accumule des métaux libres, il se forme une couche de diffusion proche de son interface. Cette couche de

diffusion correspond également à une échelle de temps. Lorsque l'on atteint l'état stationnaire, il se forme un gradient de concentration au sein de cette couche de diffusion. Ceci est représenté dans la figure 2.

Concernant les métaux complexés, on distingue deux types de comportement (van Leeuwen *et al.,*2005):

-les complexes **inertes** : Il s'agit d'un complexe qui a une cinétique d'association/dissociation beaucoup plus lente que le temps caractérisque du processus d'accumulation. En d'autres termes, ils ne se dissocient pas dans la couche de diffusion. Par conséquent, ces espèces inertes ne participent pas aux processus d'accumulation.

- les complexes **dynamiques** : ce sont les complexes qui ont des cinétiques d'association/dissociation qui sont comparables à l'échelle de temps du processus d'accumulation. Deux types de complexes dynamiques peuvent être définis. Pour un complexe dit **labile**, la fréquence d'association/dissociation est beaucoup plus rapide que le temps de transport dans la couche de diffusion. Dans ce cas, c'est la diffusion qui est le processus limitant et ce complexe participe totalement à l'internalisation du métal.

Dans le cas d'un complexe **non labile**, la cinétique d'association/dissociation est du même ordre de grandeur que l'échelle de temps de transport. Le complexe métallique non labile va participer en partie à l'internalisation mais dans ce cas, on aura une limitation par la cinétique.

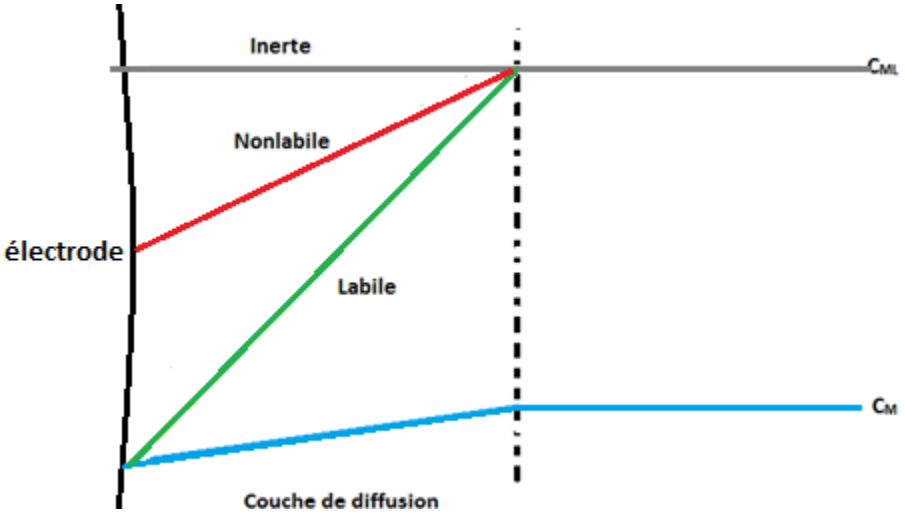


Figure 2 : Représentation schématique de la couche de diffusion avec les trois types des complexes.

Pour déterminer la spéciation dynamique des métaux en solution, il est donc crucial de déterminer les constantes cinétiques d'association et de dissociation des complexes et de les comparer aux temps de temps et d'espace caractéristiques du processus environnemental que l'on souhaite étudié (internalisation de métaux par des bactéries, transport dans les biofilms etc.).

On peut prédire les constantes d'association pour la formation d'un complexe entre un **ligand moléculaire** et un ion métallique à l'aide du mécanisme d'Eigen-Fuoss. Le mécanisme d'Eigen se fait en 2 étapes.
Tout d'abord, on a la formation d'un complexe de sphère externe (le métal garde sa sphère d'hydratation). Ce mécanisme est rapide et est définit par une constante de complexation appelé *K*os. Cette dernière est généralement dépendante de la force ionique et de la charge du métal et du ligand. Elle peut être calculée par une équation qui dépend de ces deux paramètres.
La deuxième est l'étape d'échange entre une molécule d'eau dans la sphère interne et le ligand, on a donc la formation du complexe de sphère interne. C'est l'étape limitante de la formation du complexe qui dépend de la cinétique de déshydratation $k_{-\mathrm{w}}$. Cette dernière peut se trouver dans des tables et dépendre de chaque métal.
Au final on en déduit donc la constante d'association $k_{\mathrm{a}} = k_{-\mathrm{w}} K_{\mathrm{os}}$(Levich, 1977).

Pour résumer, ce modèle permet de prédire les constantes d'associations à partir de la force ionique du milieu, de la nature du métal et de celle du ligand moléculaire mis en jeu.
Cependant, ce modèle n'est pas applicable pour les ligands particulaires (particules qui portent des groupements capables de fixer des métaux). De récents travaux ont été réalisés pour prédire la dynamique de formation de ces complexes en fonction de la taille, la géométrie, la densité de charge et la perméabilité hydrique de ces ligands qui pourraient fortement influencer les cinétiques d'association dissociation (Duval et al., 2012.
Pour comprendre d'une manière quantitative les interactions colloïdes/contaminants métalliques dans l'environnement, il est nécessaire de caractériser la spéciation dynamique de ces métaux traces par une technique qui sera sensible à des faibles concentrations. La technique électroanalytique SSCP (stripping chronopotentiometry at scanned deposition potential) est une des techniques adaptée à la complexation des métaux grâce à sa sensibilité et sa capacité de fournir les informations sur la dynamique des complexes (Duval *et al.,* 2008) (Town *et al.,* 2012) (Van Leeuwen Et Town, 2004).

Cependant, ces travaux n'ont concerné que les métaux divalents (Cd, Zn, Cu, Pb, Ni). Il n'existe pas encore de telles avancées scientifiques pour les métaux trivalents qui ont une chimie beaucoup plus complexes car ils sont plus réactifs. Nous souhaitons au cours de cette étude mieux comprendre la spéciation dynamique de ces métaux. Comme dit précédemment dans l'introduction, nous avons choisi comme modèle d'indium. Voici quelques généralités sur cet élément.

3. Les métaux trivalents

Les métaux trivalents comme l'Indium, aluminium, gallium, scandium, fer et chrome sont des métaux qui peuvent formés trois liaisons avec d'autres éléments. D'après J.Buffle, ces métaux sont dans la plupart des cas sous forme hydrolysés et/ou sous forme d'oxyde de particules hydratés, avant une forte réactivité, et cela dans les conditions naturelles (Buffle, 1988).

Les rayons des ions aluminium, gallium, scandium, germanium et silicium sont comparés dans le tableau 1, où les ions Ga^{3+}, In^{3+} et Sc^{3+} sont plus grands que Al^{3+}. La charge élevée et la taille modérée de ces ions donne une préférence à se complexer avec les molécules d'OH^-, F^- et les ligands organiques. Pour l'ion In^{3+}, à cause des couches de valences qui contiennent *10 d*-électrons, conduit à un plus grand degré de liaisons covalentes à d'autres trivalents tels qu'Al et Sc (Wood ET Samson, 2006).

Ions	Rayons A°	Ions	Rayons A°
Al^{3+}	0,54	In^{3+}	0,80
Ga^{3+}	0,62	Sc^{3+}	0,75
Ge^{3+}	0,39	Si^{4+}	0,26

Tableau 1 : les rayons de quelques ions trivalents (Wood ET Samson, 2006).

4. Généralités de l'Indium

L'indium est un métal gris clair donc le symbole est In dans le tableau périodique avec le nombre atomique de 49. Il se trouve dans le treizième groupe dans le tableau périodique des éléments. On le trouve dans les minerais de zinc, étain et cuivre (Lee ET Chung, 2012).

4.1. Bref historique

L'indium a été découvert, en 1963, en Allemagne par Ferdinard Reich et Richter lorsqu'ils étaient en train de rechercher du thallium à l'aide d'un spectrographe. C'est à partir de 1952 que commence sa large utilisation dans le domaine des semi-conducteurs. L'emploi de l'indium dans les revêtements en couche mince devient la primordiale application en 1992. La demande massive en écrans LCDs, écrans plats et ordinateurs portables, en 2003, conduit à une consommation mondiale évaluée à environ 450 tonnes/an.

L'Indium est exclusivement produit comme sous-produit en exploitant d'autres matières premières comme les minerais de la cassitérite (Wood ET Samson, 2006).

4.2. Spéciation de l'Indium dans une solution aqueuse

Dans la figure 3, on décrit les différentes espèces d'Indium en fonction du pH dans une solution aqueuse. L'ion métallique In^{3+} n'est plus l'espèce majoritaire à partir du pH 4,5. Il commence à s'hydrolyser à des pH très acide (pH 2,5). Sur la gamme de pH 3 à 5, il se forme les espèces$InOH^{2+}$et $In(OH)_2^+$. Pour les pH supérieures à 5, nous remarquons une prédominance des espèces $In(OH)_3$ et $In(OH)_4^-$(Wood ET Samson, 2006).

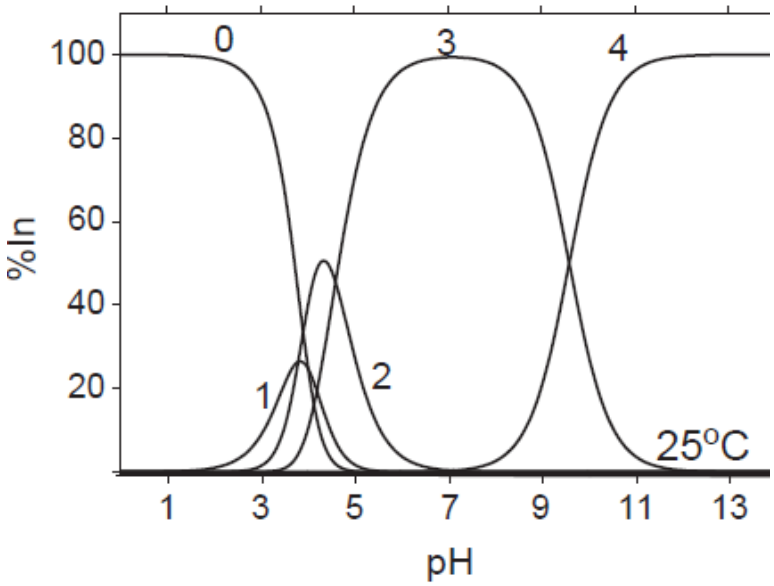


Figure 3: La distribution des espèces de l'Indium dans une solution aqueuses. Les espèces présentes sont : 0-In^{3+} ; 1-$InOH^{2+}$; 2-$In(OH)_2^+$; 3-$In(OH)_3$ et 4-$In(OH)_4^-$ (Wood ET Samson, 2006).

Des constantes de stabilité pour les espèces hydrolysées de l'Indium ont été étudiées aussi par plusieurs auteurs. Ces valeurs sont résumées par les travaux de Wood et Samson selon différentes conditions. Quelques exemples sont donnés dans le tableau 2(Wood ET Samson, 2006).

Milieu électrolyte	Température (°C)	Log K			
		$InOH^{2+}$	$In(OH)_2^+$	$In(OH)_3$	$In(OH)_4^-$
0	25	-4,00	-7,82	-12,4	-22,07
0,1M $NaClO_4$	25	-3,48	-7,67	-12,75	-
0,1 M KNO_3	25	-4,31	-9,35	-	-
0,1M $LiClO_4$	25	-4,00	-6,79	-	-
0,1 M $NaNO_3$	25	-3,78	-	-	-

Tableau 2 : les constantes de stabilités des espèces hydrolysées de l'Indium (Wood ET Samson, 2006).

5. Constante de stabilité d'Indium avec plusieurs ligands

Au travers de la bibliographie, nous avons regroupé les constantes de stabilité de l'Indium mesurées en présence de différents ligands, dans le tableau 3, en précisant chaque fois les conditions de détermination : la nature de l'électrolyte, la force ionique et le pH.

Ligands	Conditions électrolyte	Force ionique	pH	Constante de stabilité In-L (en log)	Références
Acide acétique	KNO_3	0,2M	3,15	4,9	Yajnik, 1975
NTA	$NaClO_4$	0,2M	-	16,1	Shawma ET Vasu, 1993
NTA	$NaClO_4$	0,1M	-	25,7	Shawma ET Vasu, 1993
Cl	$NaClO_4$	5 M	-	2,64	Ferri *et al.,* 1994
Transferrine (Tf)	HCO_3^-	5mM	7,4	18,52	Harris *et al.,* 1994
IDA	K Cl	0,3M	4	10,14	Andreu *et al.,* 1984
Tartrique	$KClO_4$	0,1M	4	4,5	Andreu *et al.,* 1984
Maléique	$NaClO_4$	0,2M	4	5,05	Andreu *et al.,* 1984
Oxalique	$NaClO_4$	1 M	4	6,02	Andreu *et al.,* 1984
Fluoride	$NaClO_4$	0,5M	-	3,72	Wood ET Samson, 2006

Tableau 3 : Les différentes constantes de stabilité de l'Indium avec différentes ligands (NTA= acide nitrilotriacétique et IDA= acide iminodiacétique).

Par ailleurs, nous observons dans la bibliographie que la spéciation de l'indium en solution est peu étudiée. Alors dans notre étude, nous focaliserons sur la spéciation de l'In avec plusieurs ligands comme l'acide acétique, l'iminodiacétique, et l'acide humique. Voici un petit résumé sur ce dernier acide

6. La substance humique

La substance humique présente dans le sol, les sédiments et dans les systèmes aquatiques est issue de la dégradation des plantes et transportée par le bassin versant ou elle peut être produite de la dégradation des algues et la biomasse microbienne (Bugarin *et al.,*1994). L'acide humique est une macromolécule ayant un nombre important de sites complexants des ions métalliques. Ces sites peuvent être de même nature ou de nature chimique différente et peuvent jouer un rôle important dans la spéciation et le transport des métaux. Grâce à leur importante capacité chélatante, l'acide humique est capable de détoxifier les lacs qui sont pollués par les métaux (Pandey *et al.,* 2000).

Pandey a étudié la constante de stabilité de l'acide humique avec différents métaux, pour prévoir la force du complexe formée. Il en a déduit qu'à un pH 5 la constante de stabilité et supérieure à celle à un pH de 3,5. En plus, l'acide humique lors de la complexation avec le métal, le rend immobile à cause de la formation des interactions fortes entre le métal chargé positivement et le groupe carboxyle -COOH (Pandey *et al.,* 2000).

7. Contexte de l'étude

L'originalité de cette étude vient du fait que peu d'étude se focalisent sur la spéciation de l'indium. Nous utiliserons comme technique de spéciation une technique électroanalytique avancée que nous allons décrire par la suite. Notre étude portera donc sur l'Indium pour plusieurs raisons : L'Indium est considéré comme un modèle des métaux trivalents du fait (i) de son analogie en terme de propriétés chimiques avec l'aluminium et le gallium (ii) il fait également partie des métaux stratégiques. (projet Labex R21) De plus, il possède des propriétés oxydoréductrices et une bonne solubilité dans des électrodes de travail (mercure) ce qui le rend étudiable en voltamétrie. Ces tests s'effectueront par des changements des différents paramètres de la solution notamment la concentration du métal, la concentration du ligand, la nature du ligand, pH, l'électrolyte utilisé et la force ionique.

II. Théorie de la technique déplétive stripping chronopotentiométrie (SCP)

La chronopotentiométrie est une technique électroanalytique qui permet d'avoir accès aux constantes de complexation des complexes métalliques et dans certains cas les constantes d'associations et de dissociations. Elle a été fortement appliquée pour les métaux qui forme un amalgame avec le Hg d'entre eux sont spécialement les métaux divalents Cd, Pb, Zn et Cu. Nous allons expliquer son principe.

Le dispositif expérimental est composé de 3 électrodes (travail, référence et auxiliaire) notamment une électrode de travail de mercure que l'on plonge dans une solution contenant le métal à analyser avec ou sans ligands. Plus de détails sur la nature des 3 électrodes seront donnés dans le paragraphe Matériels et Méthodes.

On considère cette électrode de mercure comme étant une sonde qui consomme du métal par des processus d'oxydo-réduction (voir figure n°2 pour analogie).

1. La SCP

Dans la méthode SCP, nous avons deux étapes :

(i) la déposition du métal à l'électrode. Durant cette étape le métal est réduit à l'électrode et il forme un amalgame avec le mercure. Pour cela, on applique un potentiel de déposition Ed durant un temps fixe (ex : t_d=45s). Le nombre de mole de métal déposé est égal à$N_{Deposé} = \frac{I_d^* t_d}{nF}$. Où t_d est le temps de déposition, I_d le courant de déposition, F est la constante de Faraday qui est égale à 96 485 C·mol^{-1} et n le nombre d'électrons du métal.

(ii) La deuxième étape est une étape de réoxydation également appelée « stripping » où le métal amalgamé dans l'électrode d'Hg. Cette étape est contrôlée par l'application d'un courant d'oxydation I_S. Le nombre de mole réoxydé durant cette étape est égal à $N_{Oxydé} = \frac{\tau \ I_s}{nF}$.Tel que τ est le temps caractéristique qu'on expliquera dans le paragraphe suivant et I_s est le courant de déplétion (stripping).

Cette 2^{éme} étape permet de quantifier le métal déposé à l'électrode lors de la 1ére étape. En effet, on mesure un temps de réoxydation, appelé également un temps caractéristique τ. Dans notre cas, nous sommes dans des conditions de déplétion totale c'est-à-dire que tout le métal réduit à l'électrode est réoxydé et donc redissous en solution : $N_{oxydé} = N_{déposé}$ alors$\tau = {I_d^* t_d}/{I_s}$.

τ est calculé de la manière suivante :

Le signal du potentiel avec le temps (t), obtenu lors de l'étape de stripping, donne une courbe avec un plateau qui correspond à l'étape de réoxydation du métal. La longueur du plateau correspond donc au temps d'électrolyse (le métal se réoxyde M°→M^{2+}). Pour le calculer facilement, ce graphe est dérivé en dt/dE vs. E. La mesure de l'aire du pic correspond à τ en seconde (figure 4).

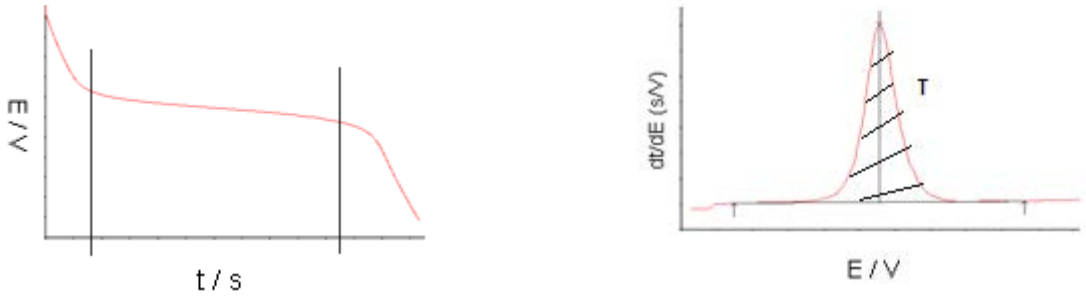


Figure 4: La courbe d'oxydation du métal (E par rapport à t) et sa dérivée dt/dE par rapport à E pour le calcul de τ.

Dans notre cas, nous avons utilisé une électrode à disque tournant avec un film de mercure déposé (RDE-TMFE). Cette électrode permet de contrôler le transport des espèces chimiques par diffusion-convection, en jouant sur la vitesse de rotation comme le montre la figure 5.



Figure 5: Schéma de l'électrode à disque tournante (RDE-TMFE).

Dans ce cas précis, nous avons les expressions suivantes :

Lors de la première étape, pour un potentiel donné, le courant de déposition, I_d, à une rotation RDE_TMFE est donné par :

$$I_d = (nFAD_M(C_M^* - C_M^0))/\delta_M \qquad (1)$$

oùC_M^* est la concentration de métal dans la solution bulk, C_M^0 est la concentration de métal à la surface et δ_M est **l'épaisseur de la couche de diffusion (voir figure 2)**. Pour le disque de rotation TMFE, le dernier paramètre est exprimée par selon l'équation de Levich (Levich, 1977) :

$$\delta_M = 1.61 D_M^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6} \qquad (2)$$

Et ω étant la vitesse de rotation angulaire pour la RDE ($\omega = 2\pi\nu_{rot}$où ν_{rot} est la vitesse de rotation), ν est la viscosité cinématique et D_M est le coefficient de diffusion du métal dans la solution (Mota *et al.,*2012) (Pinheiro *et al.,* 2007) (Pinheiro ET van Leeuwen, 2004).

2. Scanned stripping chronopotentiometry (SSCP)

La technique SSCP (stripping chronopotentiometry at scanned deposition potential) est particulièrement adaptée pour les études de complexation des traces de métal et l'analyse dynamique de spéciation des métaux, en raison de sa sensibilité et à sa capacité de fournir des informations sur la nature dynamique des complexes.

La courbe de SSCP est construite à partir de séries individuelles de mesures SCP à différents potentiels de déposition (E_d) (définie lors de l'étape 1). Cette échelle de potentiel de déposition correspond également à une échelle d'énergie. On obtient ainsi une courbe en forme de vague qui représente τ en fonction d'Ed.

Nous allons maintenant décrire cette courbe car elle permet de nous renseigner sur la spéciation du métal en solution.

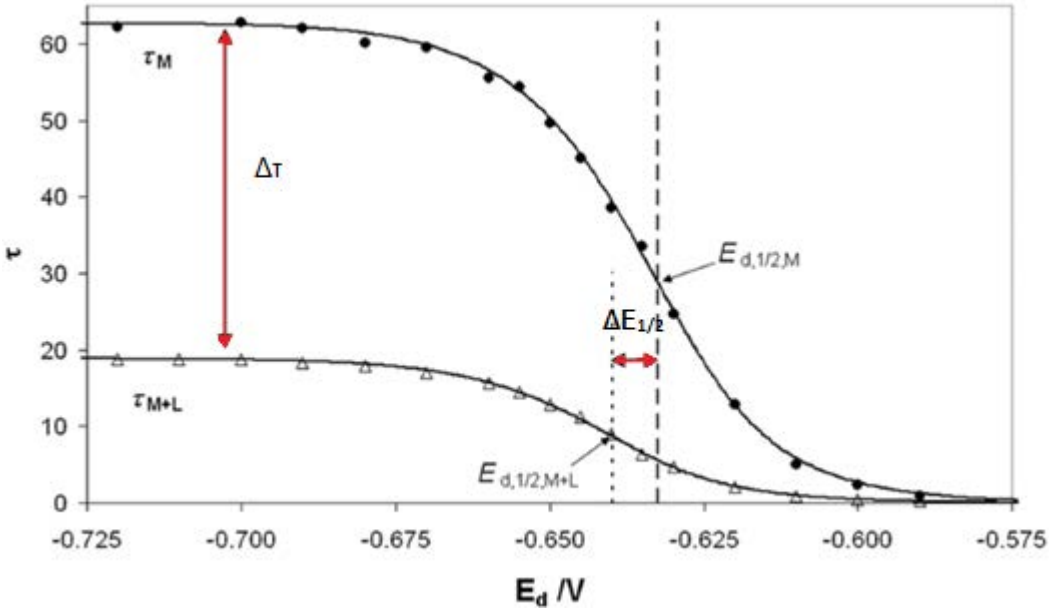


Figure 6: La courbe de SSCP pour $3x10^{-7}$M de Cadmium en absence(•) et en présence (Δ) de ligand.

2.1. Courbe du métal total (ou calibration)

Généralement, nous commençons par une expérience de SSCP pour le métal seul (total) que nous appellerons la courbe de calibration. Sur cette courbe SSCP nous observons 3 parties principales (figure 6).

Aux potentiels les plus positifs (vers la droite), le temps d'oxydation (τ) tend vers zéro. A ces potentiels, on apporte peu d'énergie au système pour réduire le métal : il n'y a donc pas de déposition du métal à l'électrode.

Aux potentiels intermédiaires, nous avons remarqué que les temps caractéristiques augmentent lorsque l'on va vers des potentiels plus négatifs. Nous apportons de plus en plus d'énergie pour déposer le métal à l'électrode. Dans cette gamme de potentiel, les points SCP suivent la pente de Nernst qui est décrite par les lignes en trait plein (courbe théorique selon la loi de Nernst).Dans le cas du Cd dans la figure 6, tous les points suivent parfaitement la pente. Cela signifie que l'énergie appliquée pour déposer le métal à l'électrode est égale à celle nécessaire pour le réduire, alors ce métal est dit **réversible**. Si les points ne suivent pas la pente de Nernst, alors on dit que le métal est non-réversible.

Lorsque l'on diminue encore les potentiels de déposition, on remarque que les valeurs de τ tendent vers un plateau dont la valeur est définie par τ*. Dans cette gamme de potentiel, on donne assez d'énergie. Cependant, la quantité de métal déposée est limitée par le transport du métal dans la solution vers l'électrode.

On peut définir le potentiel de déposition ($Ed_{1/2}$) qui est le potentiel de demi-vague correspondant au potentiel lorsque τ= τ*/2. Ce paramètre est déterminant pour l'étude de la spéciation des métaux.

Pour les métaux trivalents comme l'Indium, la pente théorique devrait être plus élevé en raison de l'équation de Nernst (équation 3) où n=3. Comme le montre la figure 7, la pente est effectivement plus forte pour un

métal trivalent qui est l'indium par rapport à un métal divalent (plomb). Les données sont normalisées pour faciliter la comparaison.

$$E_d = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_{oxidé}]}{[M_{réduit}]} \qquad (3)$$

On peut calculer $E_{3/4} - E_{1/4}$ pour bien comparer les courbes SSCP entre un métal divalent et un métal trivalent or $E_{3/4} - E_{1/4} = \frac{RT}{nF}(ln9)$.

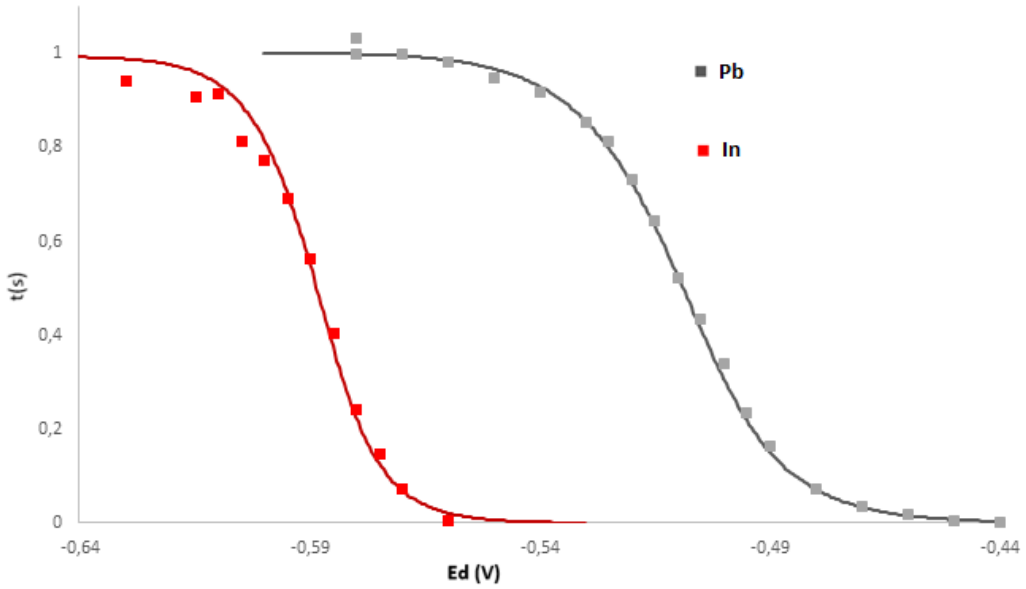


Figure 7: deux courbes SSCP d'Indium ($5x10^{-7}$M) en rouge et le Plomb ($5x10^{-7}$M) en noir.

	$E_{3/4} - E_{1/4}$ Théorique	$E_{3/4} - E_{1/4}$ expérimentale
n=3 (Indium)	18,7	20
n=2 (Plomb)	28,1	25

Tableau 4: $E_{3/4} - E_{1/4}$ Théorique et expérimentale pour un métal divalent et un métal trivalent.

2.2. Courbe en présence de ligand

On remarque dans la figure 5, après l'ajout du ligand en solution, que la courbe SSCP est modifiée par rapport à la courbe du métal seul. On observe deux phénomènes :

1) Un décalage du potentiel de demi-vague vers les potentiels plus négatifs. Cela signifie qu'il faut plus d'énergie pour réduire le métal. En effet, une partie de celui-ci est sous forme complexée. On mesure ce décalage qui nous donne Δ(E ½) : $\Delta E_{1/2} = E_{1/2(M+L)} - E_{1/2(M)}$

A partir de cette valeur, on peut déterminer **la constante de formation du complexe métallique** par la relation de Ford-de Hume :

$$ln(1 + K') = -\left(\frac{nF}{RT}\right)\Delta E_{1/2} - ln\left(\frac{\tau^*_{M+L}}{\tau^*_M}\right) \qquad (4)$$

K' est la constante de stabilité définie par $K' = k'_a/k_d = Kc_{L,t} = {}^{c_{ML}}/_{c_{M,libre}}$ dans le cas où la concentration en ligand est en excès par rapport à celle en métal (donc $c_L = c_{L,t}$ est une constante).

2) Une diminution de la valeur au plateau. Cette valeur de plateau en présence du ligand dépend du transport des espèces métalliques et éventuellement de l'aspect cinétique de l'association/dissociation de ML si celui-ci est dynamique (voir paragraphe). C'est la comparaison de cette valeur au plateau et des données obtenues précédemment qui va donc nous renseigner sur la nature dynamique ou inerte du métal. Par exemple, si le complexe est inerte, la valeur du plateau dépendra uniquement des espèces libres en solution. Si les complexes sont labiles, la valeur dépendra de la fraction libre en métal et celle complexée.

Les courbes de modélisation qui seront données au cours de ce manuscrit (ligne continue sur les graphes) sont issues d'un formalisme théorique dérivé pour la SSCP. Cette modélisation permet de recalculer la courbe de SSCP. Nous n'en donneront pas les détails ici. Mais elle prend en compte la pente de Nernst, le potentiel normal d'oxydoréduction du système $M^{2+}/M°$ et la valeur au plateau définie par les coefficients de diffusion des espèces en solution.

III. Matériels et méthodes

1. Les techniques chronopotentiométriques pour l'étude de la spéciation des métaux

1.1. Appareil

Nous avons utilisé une station de voltammetrie Metrohm 663 VA Stand (Metrohm, Suisse) munie d'un potentiostat μAutolab type III (contrôlé par le logiciel GPES 4,9). Le dispositif employé au cours de cette étude est composé de trois électrodes :

- Une électrode de travail de type Electrode à disque tournante (RDE). La RDE possède à son extrémité un disque de carbone vitreux sur lequel est déposé un film mercure, également appelée TMFE (thin mercury film electrode). Nous décrirons sa préparation dans les paragraphes suivants.
- Une électrode de référence (WPI DRIREF-5)
- Une électrode auxiliaire en carbone vitreux.

Pour les mesures du pH, une électrode de verre (Metrohm, 6.0224.100) à remplissage KCL 3M, connectée à un pH métre (Metrohm, 827 pH Lab).

1.2. Réactifs

Toutes les solutions utilisées sont préparées avec de l'eau MilliQ ultra pure. L'indium est sous forme dissoute dans une solution standard à 1ppm (standard for AAS, Fluka). L'acide nitrique et l'hydroxyde de sodium de 1M (Fluka) sont utilisés pour l'ajustement de pH. L'acide acétique, l'acide nitrilotriacétique (Sigma ALDRICH) sont servis comme des ligands moléculaires pour complexer l'indium. Le fond ionique est préparé à l'aide du sel $NaNO_3$ sous forme solide (Fluka 99%).

1.3. Procédure de préparation de l'électrode: déposition du film du mercure et nettoyage par réoxydation

La procédure de préparation du film de mercure mince déposée sur une électrode à disque tournante (TMF-RDE) se fait en quatre étapes :

Etape 1 : conditionnement de l'électrode RDE

La RDE a été polie avec une suspension d'alumine (taille de grain de 0,3 μm, Metrohm) pour obtenir une surface d'électrode renouvelée. Le polissage se fait à la main, pendant 1 minute en faisant de petits 8 sur le

tissu sur lequel nous avons déposé l'alumine. Ensuite, un prétraitement électrochimique a été réalisé par voltamétrie cyclique de 50 cycles entre -0,8 et 0.8 V à 0,1 V/S, dans la solution de NH_4Ac (1M) - HCL (0,5M).

Etape 2 : Dépôt de la TMF-RDE

Le mince film de mercure a été déposé sur la GCE par une étape d'électrodéposition à -1,3V avec une vitesse de rotation de 1000 rpm (position 2 dans le stand). Le temps de déposition et la concentration de Hg^{2+} en solution détermine l'épaisseur du film or dans mes mesures SSCP, je me sers de 420 secondes. La solution de Hg^{2+} a été préparée par ajout de 245µl Hg^{2+} 1000ppm et de 15µl de HNO_3 1M dans 20 ml de l'eau ultra pure, le pH est de 1,9.

Etape 3 : Utilisation de TMFE comme électrode de travail

Après la déposition du film du mercure, toutes les électrodes sont rincées avec l'eau milli-Q. Ensuite, toutes les électrodes sont plongées dans la solution électrochimique contenant l'électrolyte et le métal à tester. Avec une vitesse de rotation étant 1500rpm (position 3 dans le stand).

Etape 4 : Réoxydation du mercure et l'estimation de l'épaisseur de la TMFE

Pour calculer l'épaisseur de la TMFE, on utilise la charge associée au mercure déposé (Q_{hg}) lors de l'étape de réoxydation. Cette charge a été calculée par l'intégration du balayage linéaire du pic de mercure. La solution d'électrolyte est un tampon d'acétate d'ammonium, pH=3,4, contenant 5 mM de thiocyanate d'ammonium. L'étape de réoxydation a commencé à -0,15V et a pris fin à +0,6V. Toutes les charges indiquées sont les valeurs moyennes des trois mesures répétées.

2. Titrage potentiométrique

2.1. Appareil

Le titrage potentiométrique est un dispositif Metrohm composé :

- Une station de titrage TITRANDO 809 équipée de deux burettes couplées chacune à un système d'entrainement DOSINO 800
- Une électrode de pH combinée en verre Metrohm ECOTRODE PLUS à remplissage KCL 3M
- Une sonde de température Pt 1000 Metrohm sur la gamme (-50, +180ºC)
- Le logiciel TIAMO (version 1.2.1) qui permet la création de méthode de titration et la définition des paramètres du titrage (vitesses, volumes d'ajout minimales et maximales).

2.2. Réactifs

L'acide nitrique et l'hydroxyde de sodium 0.1M (Fluka) ont été utilisés comme titrant pour changer le pH de la solution. La solution a titrée contient de 0,5g/L d'acide humique, obtenue à partir de la solution initiale de l'acide humique à 2.1 g/L. Pour cela, on ajoute 33 mL de l'eau ultra pure avec 12 mL acide humique et 5 ml d'une solution $NaNO_3$ 1M pour fixer la force ionique à 0,025 M. Un flux d'argon est maintenu dans le réacteur afin d'empêcher l'éventuelle carbonatation des solutions par le CO_2 atmosphérique.

2.3. Principe de fonctionnement

Le titrage potentiométrique consiste à suivre l'évolution du pH d'une solution ou d'une suspension (électrolyte +particules solides) en fonction de titrant (acide ou base) ajouté. La courbe brute tracée est pH = f (volume titrant ajouté). Le titrage est conduit du pH naturel vers le pH basique (10,5) puis vers un pH acide

(3,5). Une deuxième courbe est réalisée avec la même manière et qui correspond à la courbe de référence ou blanc (électrolyte sans solide). Pour qu'on puisse calculer la charge de surface σ, il est nécessaire de retrancher l'effet de l'électrolyte seul. Alors nous soustrairons la courbe du blanc de la courbe brute (électrolyte avec solide).

La charge de surface σ en fonction du pH en μC/m^2 est ensuite calculée selon la formule si dessous qui tient en compte de la surface spécifique S_{sp} des particules (m^2/g), F la constante de faraday (96485 C.mol^{-1}) et Q la quantité de charge en mol/g.

$$\sigma = (Q_H + Q_{OH}) * FSsp \text{ (C/m}^2\text{)} \qquad (5)$$

Il est très important de travailler dans une température constante pour que le pH ne change pas en fonction de la température. Alors l'utilisation d'un thermostat est nécessaire dans cette expérience.

3. La substance Humique

3.1. La collecte et la préparation des échantillons

Les échantillons de tourbe ont été recueillis dans la région de la rivière Mogi, à proximité de la ville de Ribeirão Preto, État de São Paulo, Brésil. La figure 8 montre la procédure d'échantillonnage, à une profondeur de 50 cm, de sorte que les échantillons uniques A1- A5 forment l'échantillon composite A.

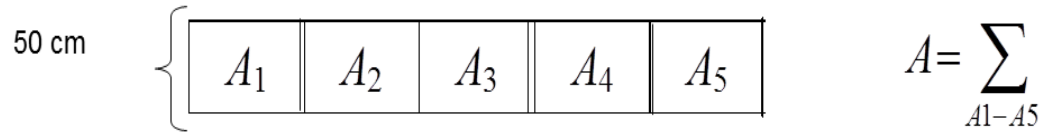


Figure 8: Schéma de la procédure utilisée pour recueillir des échantillons de la tourbe.

Les échantillons ont alors été transférés dans des plateaux de bois, et, après séchage à l'air, ont été passés dans un tamis en plastique à ouverture de maille de 2 mm.

3.2. Extraction de la substance humique

L'extraction des substances humiques par batch a été faite par la méthode recommandée par IHSS (International Humic Substances Society). Les solutions d'extraction : NaOH (0,1 M) ont été mélangés avec 500g de la tourbe dans le rapport de 1:10(m/v), et le mélange a été laissé sous agitation mécanique pendant 4 heures dans l'appareil de test Jar - JT 102, sous une atmosphère d'azote. Le surnageant et les sédiments ont été séparés par centrifugation à 1478 g pendant 10 min et puis le culot est jeté.

3.3. Fractionnement de l'acide humique et fulvique

Pour fractionner la substance humique en acide fulvique et acide humique, le pH de la substance a été ajusté à 1,0 avec 20% d'acide chlorhydrique. La solution est préservée pour 24 heures pour précipiter l'acide humique. Le surnageant est l'acide fulvique qui a été éliminé. Toutes les étapes précédentes de collecte, de préparation, d'extraction et de fractionnement, ont été faites par M. Wander Botero de l'Université de Algarve.

3.4. Préparation de la solution de l'acide humique

Tout d'abord, on pèse 0,4g d'acide humique et on les dilue dans 150 mL d'eau ultra pure. Sous agitation constante, on ajuste le pH à 10 avec du NaOH à 1M et doit être accompagné par au moins 2 heures jusqu'à ce que la solution soit à un pH constant (> 10) et toujours la solution doit être hermétiquement fermé avec de

bullage d'azote. Sous un pH constant, on laisse agiter pendant 12 heures. On ajoute de l'acide nitrique pour fixer le pH à l'alentour de 8.

Pour éliminer les métaux présents dans la solution humique, on ajoute de la résine (Alfa Aesar Dowex 50wx4) sous agitation constant pour qu'on arrive à un pH de 5 à peu près. La résine joue un rôle de piégeage des métaux présents dans la solution et qu'on l'appelle résine compléxantes. La solution (figure 9) est filtrée par un filtre acétate cellulose filtre (Sartorius) à 0,45µm. Avec des extraits secs on peut déterminer la concentration de l'acide humique dans la solution. Avant la purification, la concentration de l'acide humique était 2.54 g/l qui diminue jusqu'à 2.1 g/l après la purification par la résine.



Figure 9 : l'acide Humique en solution

IV. Résultats et discussion

1. La limite de détection de l'Indium

Comme déjà mentionné l'indium est un métal trivalent et généralement les métaux trivalents sont rarement expérimentés par la méthode de SCP. Pour cela, nous avons besoin de déterminer certains paramètres au préalable. On commence à caractériser la gamme de concentration étudiable par notre méthode. On note par ailleurs que la concentration de l'indium dans les eaux naturelles peut être aux alentours de 10^{-10} M (Matthews ET Riley, 1970).

Dans la cellule, une solution de volume 22,2 ml, de force ionique de 0,1M de $NaNO_3$ et avec un pH égal à 3 qui est fixé par l'acide nitrique, on commence à ajouter de l'indium pour aller d'une concentration de $5x10^{-10}$ M jusqu'à $9x10^{-5}$M. Chaque fois on change la concentration, le temps d'électrolyse est évalué par SCP. On remarque dans la figure 10 que la linéarité entre le temps d'électrolyse et la concentration en solution est confirmée entre $5x10^{-10}$ et $6x10^{-5}$ M. Nous n'avons pas pu aller à des concentrations plus élevés car après addition de la solution d'indium nous avons observé une acidification de la solution.

Il est important de souligner que pour le cadmium, la gamme de détection est entre 10^{-8} et 10^{-6} M. La raison de ces différences est la solubilité d'un métal dans la phase solide du mercure. Dans ce cas, on remarque la limite de détection de l'Indium est supérieure à celle du cadmium tout simplement parce que l'indium est plus soluble avec le mercure (électrode) que le cadmium.

Finalement, la présence de l'indium à une concentration de $5x10^{-10}$M dans les eaux naturelles reste détectable par SCP contrairement au cadmium.

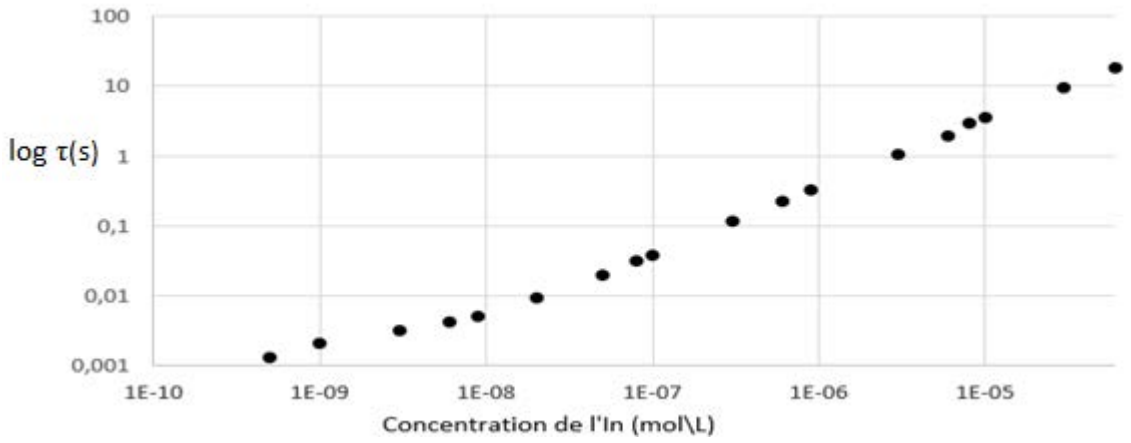


Figure 10: Le Log du temps d'électrolyte à un potentiel de -0 ,72V en fonction e la concentration de l'Indium.

2. La détermination de l'électrolyte

Un électrolyte convenable pour l'Indium est un électrolyte où on peut avoir la meilleure réversibilité de l'indium et également une faible complexation de l'Indium en solution avec les contre-ions (électrolyte non complexant). Pour cela, nous avons effectué des tests sur plusieurs types d'électrolytes à différentes forces ioniques pour déterminer toutes les meilleures conditions pour l'étude de l'indium en SSCP.

Dewald et Hariuki ont pu déterminer une réversibilité de l'In dans une solution de KCl et l'irréversibilité dans une solution de KNO_3. En plus ces auteurs ont calculé la constante de diffusion de l'Indium qui est égale à 5,94 $x10^{-6}cm^2/s$ par la relation de Nernst-Einstein (Dewald ETHariuki,1997).

2.1. Na Cl/NaNO3

Les deux électrolytes généralement utilisés dans les analyses de SCP sont le NaCl et le $NaNO_3$. La comparaison des résultats de la SCP pour ses deux électrolytes va nous renseigner sur l'électrolyte le plus convenable pour l'Indium. Nous avons préparé deux solutions, de force ionique de 0,1M en NaCl ou $NaNO_3$ chacune, avec une concentration de 5.10^{-7}M d'Indium et pH 3,5 .On fixe le potentiel de déposition à -0,72V, et on effectue une mesure de SCP. Le temps d'électrolyse de NaCl est de 0,069 s tandis que celle du $NaNO_3$ est de 0,190 s.

Cette différence est liée d'une part à la formation de complexes fort entre l'indium est le chlorure, il a y donc moins d'indium libre en solution. D'autre part, nous avons vu que les mesures en présence de NaCl étaient instables dans le temps : ceci est possiblement expliquée par la formation d'un amalgame dans le mercure, (électrode de travail) avec les ions chlorure. A plusieurs forces ioniques de NaCl, le temps d'électrolyse est très variable à cause de la formation d'amalgame stable. Cet amalgame peut être comparé à celui trouvé dans les électrodes de calomel saturée, utilisées comme électrodes de référence. Cet amalgame est le suivant $Hg,Hg_2Cl_2|\ Cl^-$. Pour la suite de nos études, l'électrolyte $NaNO_3$ est donc l'électrolyte le plus convenable pour l'Indium.

Nous souhaitons également que les ions chlorure présents dans notre électrode de référence migrent le moins possible vers la solution à tester. Pour éliminer ce risque on utilise donc un pont salin. Ce pont salin, spécifique pour la voltamétrie, contenant une solution $NaNO_3$ 1M protège l'électrode et protège la solution des ions chlorure.

2.2. Force ionique

Notre choix s'est donc porté sur le $NaNO_3$ mais nous devons déterminer squelle est la concentration la plus adaptée pour nos mesures. Alors, deux solutions sont testées avec différentes concentrations de l'électrolyte. Les 2 courbes de SSCP (Figure 11), à 0,1M et 0,3M de $NaNO_3$ et 5.10^{-7}M d'Indium, montrent un décalage de la valeur au plateau, τ^*. Cela est dû à la formation de complexes de l'Indium avec le nitrate présent dans la solution et cela est justifié par le logiciel Visual Minteq 3,1. Ce logiciel montre un pourcentage de 26% et 15% d'$InNO_3^{2+}$ pour la concentration 0,3 et 0,1M de $NaNO_3$, respectivement. Alors, l'utilisation d'une force ionique inférieure à 0,1M, limite la complexation du métal avec le nitrate. Nous avons choisi une concentration de 0,025M de $NaNO_3$ pour les expériences suivantes.

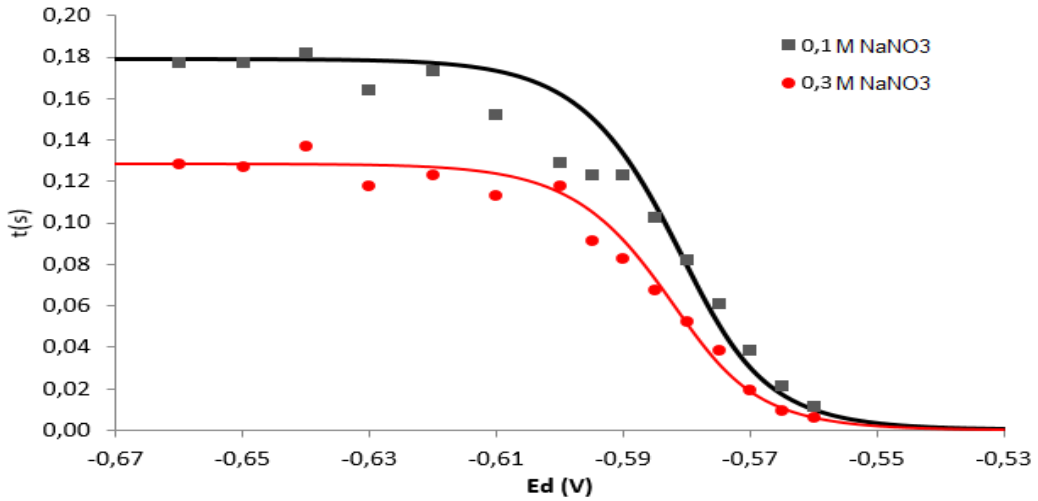


Figure 11: La courbe modèle et expérimentale du SSCP de l'indium à $5x10^{-7}$ M, à 0,1 M et 0,3 M de $NaNO_3$ et à pH 3,15.

2.3. Catalyseur

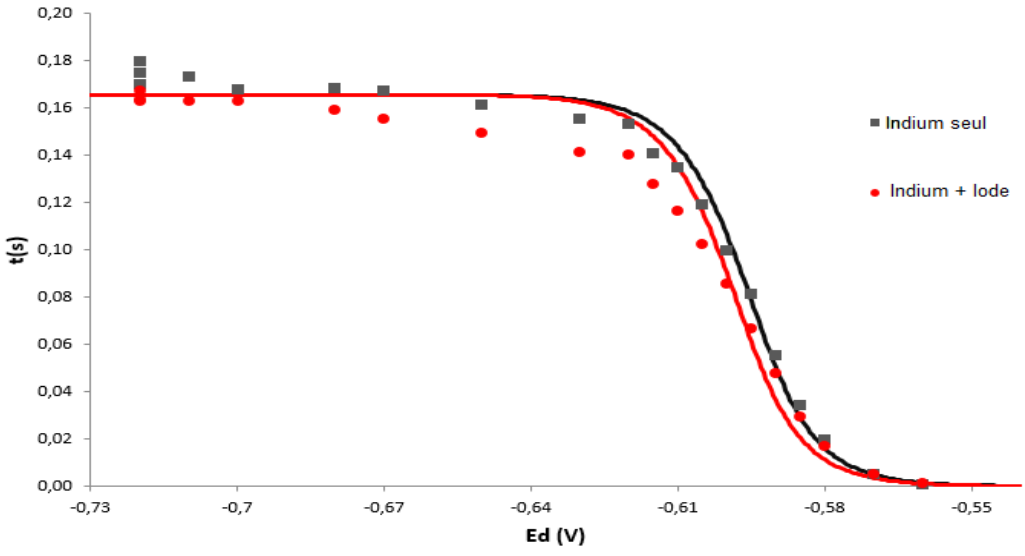


Figure 12: Les courbes modèles et expérimentales du SSCP avec (•) et sans (▪) KI, indium à $5x10^{-7}$ M, $NaNO_3$ à 0,025M, et pH 3.

Nous voyons sur nos courbes que les points ne suivent pas la courbe de Nernst (par rapport au modèle données par les lignes continues). Nous sommes donc dans un système non-réversible. Pour améliorer cela,

on peut rajouter des catalyseurs comme le brome, le chlore et l'iode pour modifier la vitesse d'une réaction chimique. Le choix a été porté sur l'iode, qui forme une couche mince sur le film de mercure pour augmenter la réversibilité de l'indium. La comparaison entre deux courbes SSCP (Figure 12) avec et sans Iode, montre qu'il n'y a pas une différence significatif entre ces deux courbes, donc l'ajout d'un catalyseur n'a pas d'effet ici.

3. Spéciation de l'Indium en fonction du pH

Le changement du pH dans la solution d'indium à 5.10^{-7}M, modifie la concentration des espèces présentes dans la solution. En utilisant le logiciel Visual Minteq 3,1, un programme permettant l'analyse de la spéciation thermodynamique en solution, on peut connaître les formes complexées de l'indium en solution et leur concentration. Ainsi nous avons les espèces suivantes, en fonction du pH :

	% de la concentration total				
Nom de l'espèce	pH = 2.75	PH = 3.5	pH = 4	pH = 4.5	pH=5
In^{+3}	90.031	76.621	45.178	9.203	0.635
$InNO3_2^+$	7.063	6.084	3.594	0.733	0.051
$In(OH)_3(aq)$	0	0.249	4.653	30.002	65.475
$In(OH)^{2+}$	0.133	3.646	21.551	43.935	30.319
$In(OH)_2^+$	2.772	13.400	25.024	16.128	3.519

Tableau 5: La concentration des différentes espèces de l'In en modifiant le pH d'après Visual Minteq.

D'après le tableau 5, l'Indium s'hydrolyse lorsqu'on est vers les pH > 3 ce qui se caractérise par une diminution de la concentration d'In^{3+} dans la solution et l'augmentation des autres espèces ($InOH_2^+$, $In(OH)^{2+}$ et $In(OH)_3$). Il est très important de souligner que les espèces In^{3+} et $InOH_2^+$ sont électroactives, tandis que les autres espèces ne le sont pas. Une espèce électroactive signifie qu'elle peut se réduire à l'électrode.

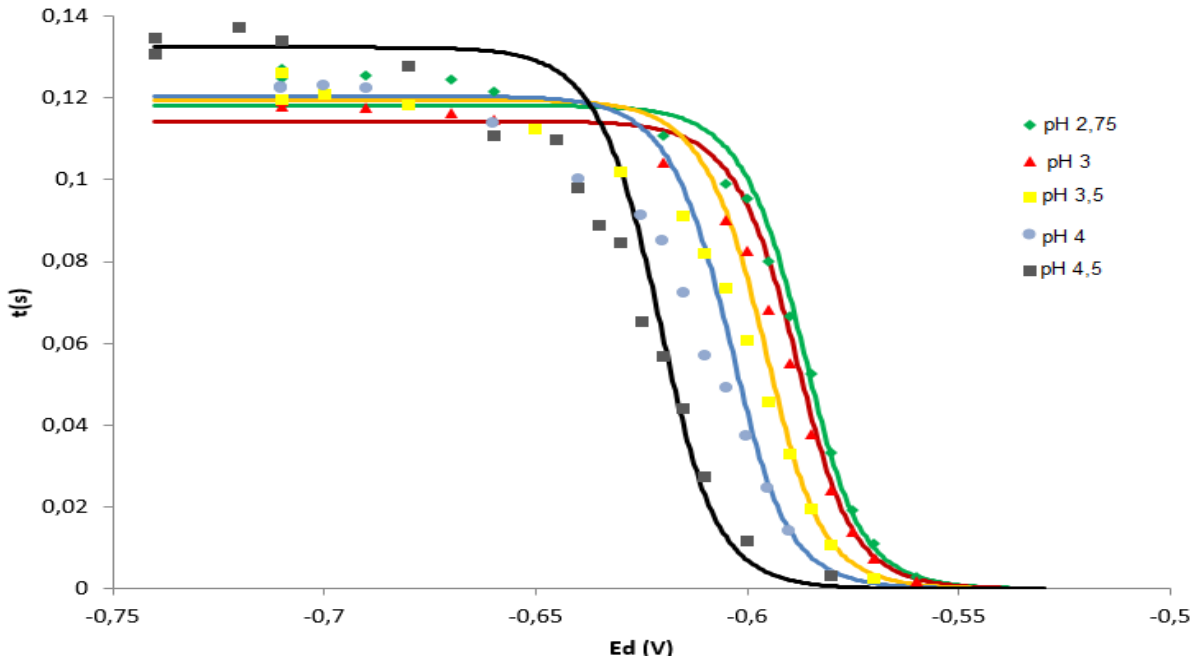


Figure 13: Les courbes modèles et expérimentales du SSCP à cinq différents pH de l'indium à $5x10^{-7}$ M et NaNO3 à 0,025 M.

L'augmentation du pH modifie donc l'aspect des courbes SSCP, comme le montre la figure 13. Nous avons tracé les courbes SSCP de l'Indium à $5x10^{-7}$ M et $NaNO_3$ à 0,025M à différents pH allant de 2,75 à 4,5.

Vers les pH les moins acides, le potentiel de demi-vague se déplace vers un potentiel plus négatif, ce qui caractérise la formation de complexes. On ne remarque pas pour autant un changement significatif du temps caractéristique, c'est-à-dire de la valeur au plateau (τ*). Cela est due de l'électroactivité d'$InOH_2^+$, en effet, sa concentration augmente en augmentant le pH (Figure 13)

D'après les données des constantes d'activités et les constantes de complexation (fournis par Visual Minteq) présentes dans la solution, on a pu calculer la constante de stabilité des complexes thermodynamiques K' (équation 5). Et à l'aide de l'équation 4, K' est calculé à partir du décalage du potentiel de demi-vague.

$$1 + K' = (1 + k_{InNO3}[NO_3^-] + k_{InOH}[OH^-] + k_{InOH2}[OH^-]^2 + k_{InOH3}[OH^-]^3) \qquad (5)$$

D'après V-Minteq, à pH 4,5 on devrait trouver un *K*' de 21, en tenant compte dans notre calcul des coefficients d'activité. Expérimentalement, on trouve un K' = 69 pour un pH de 4,5. On déduit que les constantes de stabilités données par Visual Minteq ne sont pas valables dans nos conditions (pH, force ionique et l'électrolyte différents). Il nous manque donc les constantes de complexation des hydroxydes d'indium pour nos conditions expérimentales. Les constantes de stabilité ne pourront donc pas être déterminées pour l'instant et par suite notre étude sera qualitative et non pas quantitative.

4. Spéciation de l'Indium avec plusieurs ligands

Nous devons définir un pH adéquat pour les études de complexation entre l'In et les ligands. Dans le cas de l'Indium, si le pH dépasse 4,5 comme indique le tableau 5, l'Indium s'hydrolyse totalement et ne reste que 0,63% d'In libre. Cependant, si le pH est inférieur à 4,5 le ligand a de forte chance d'êtresous forme protonné et il n'y aura pas de complexation avec l'In. Pour un bon compromis entre ces deux effets, nos essais expérimentaux seront toujours fixésà un pH de 4,5 pour étudier la complexation du ligand avec l'Indium.

4.1. Indium/Acide Acétique

L'acide acétique possède un groupement carboxyle qui joue le rôle d'un ligand. Ca formule chimique est CH_3COOH.Dans notre cas on utilise l'acide acétique, comme ligand simple pour étudier sa complexation avec l'indium. Dans la figure 14, on donne les deux courbes de calibrations de l'Indium seul faites à pH égale à 2,75 et 4,5 et les trois courbes de SSCP après ajout d'acide acétique à $5x10^{-5}$,10^{-4} et 10^{-3} M à pH 4,5. La concentration de l'Indium est toujours à $5x10^{-7}$M et 0,025M de $NaNO_3$.

Pour les 2 courbes de calibration dans la figure 14, comme déjà expliqué dans la partie au-dessus, on ne remarque pas un changement significatif du temps de déposition maximal (τ*) mais on remarque le potentiel de demi vagues qui se déplace vers un potentiel plus négatif.

Pour les courbes de SSCP des différentes concentrations d'acide acétique ($5x10^{-5}$,10^{-4} et 10^{-3} M), on remarque que le plateau diminue et que le potentiel de demi-vague va vers des valeurs plus négatives. Puisque τ* diminue cela signifie que la concentration de l'In libre diminue car on a une complexation de l'In-acide acétique. Comme attendu, plus la concentration de l'acide acétique augmente, plus le plateau diminue. On peut déduire du plateau la concentration libre de l'In pour chaque concentration de l'acide acétique, pour $5x10^{-5}$M, 10^{-4} M et 10^{-3} M de ce ligand le pourcentage de l'In libre est de 78,3%, 71,6% et de 53,7%, respectivement.

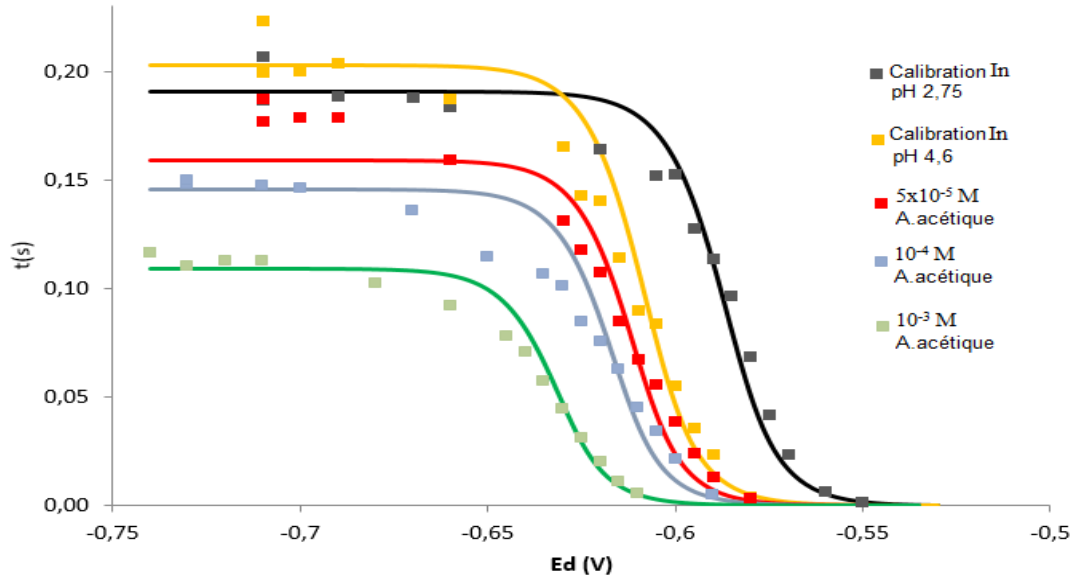


Figure 14: Les courbes modèles et expérimental du SSCP en présence et absence de différente concentration d'acide acétique avec de l'indium à $5x10^{-7}$ M et $NaNO_3$ à 0,025M

4.2. Indium/IDA

L'acide iminodiacétique est un acide dicarboxylique, avec deux groupements carboxyliques, qui joue un role de ligands avec des cations métalliques. Dont son formule chimique est $HN(CH_2COOH)^2$.

La concentration de ligand est égale à deux fois la concentration du l'IDA : $2c_{IDA}=c_L=c_{(COOH)}$.La détermination des deux limites de détection de l'In avec plusieurs concentrations du ligand IDA (acide iminodiacétique) a pour but de préciser à quelle concentration de l'IDA le signal disparait c'est-à-dire il n'y a plus de l'In libre dans la solution car tout le métal est complexé.

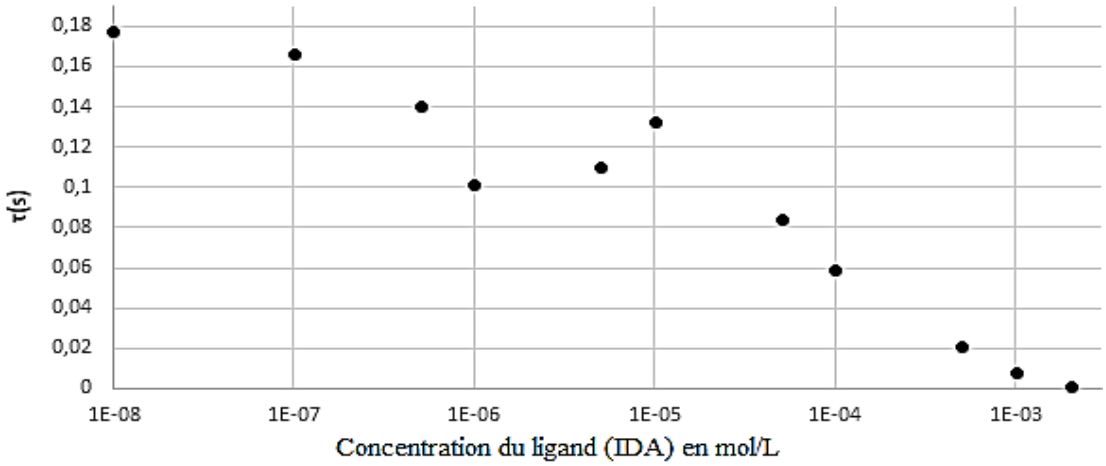


Figure 15: Le temps d'électrolyse τ* en second par rapport à la concentration du ligand IDA en mol/L, à pH 4,5 et E_d=-0,72v.

On prépare une solution d'In à $5x10^{-7}$M à pH 4,5 et on effectue des mesure de SCP avec un potentiel de déposition de -0,72V. Après addition de l'IDA à des concentrations allant de 10^{-8}M jusqu'à 10^{-3}M, on mesure le temps caractéristique τ*. On obtient la courbe donnée dans la figure 15. On remarque dans cette figure que la variation de τ* en fonction de la concentration en IDA forme deux zones; la première zone est constituée des SCP des concentrations de 10^{-8}M à 10^{-6}M d'IDA et la deuxième zone est constituée de celle

allant de 10^{-5} M à 10^{-3}M d'IDA. La formation de la première zone est le résultat de la formation d'une première espèce InIDA. Pour une concentration supérieure à 10^{-5} M, l'espèce qui se forme ensuite est l'$In(IDA)_2$.

L'IDA ayant un effet chélatant, nous travaillerons au-dessus d'une concentration en IDA de 10-5M.

Dans la figure 16, on donne les deux courbes de calibration de l'Indium seul faites à pH égale à 2,75 et 4,5, ainsi que les trois courbes de SSCP pour trois différentes concentrations d'IDA ($5x10^{-8}$,$5x10^{-7}$ et $5x10^{-6}$ M) à pH 4,5. On souhaite ici montrer l'effet de l'IDA sur la complexation de l'indium. La concentration de l'Indium est toujours à $5x10^{-7}$M avec une force ionique à 0,025M de $NaNO_3$.

Les deux courbes de calibration de l'Indium à pH 2,75 et pH 4,5, on ne remarque pas pour autant un changement significatif de la valeur au plateau (τ*). La diminution du potentiel de demi-vague pour le pH plus basique (4,5) caractérise la formation d'$In(OH)_2^+$.

A propos des deux concentrations de l'IDA ($5x10^{-8}$ et $5x10^{-7}$ M), on observe peu de différences significatifs, entre les deux courbes SSCP avec et sans ligand, pour le plateau et les potentiels de demi-vagues. On estime que la concentration en ligand est insuffisante pour complexer l'In.

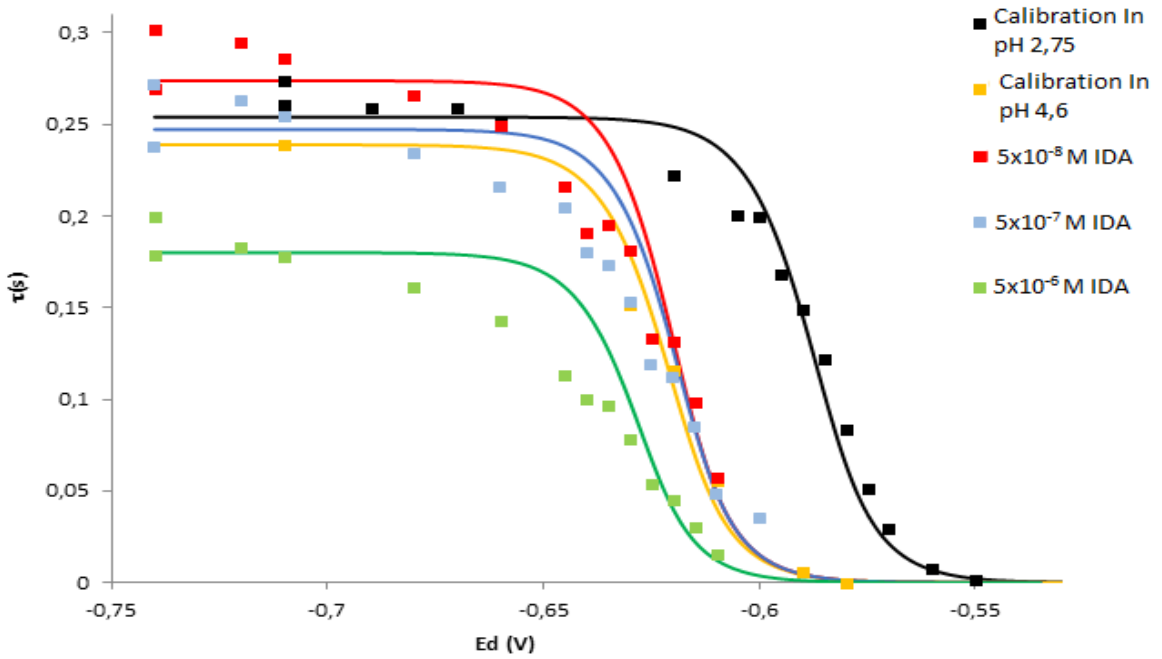


Figure 16 : Les courbes modèles et expérimental du SSCP en présence et absence de différente concentration d'IDA avec de l'indium à $5x10^{-7}$ M et $NaNO_3$ à 0,025M

Mais pour une concentration de $5x10^{-6}$ M d'IDA, on remarque que le plateau diminue et le potentiel de demi-vague se déplace vers un potentiel plus négatif (Fig.16). Donc le pourcentage de l'In libre avec une concentration de $5x10^{-6}$ M d'IDA est de 72%.

A propos des $\Delta E_{1/2}$ des ligands d'acide acétique et l'IDA, on peut les regroupé dans le tableau n°6, avec pour rappel $\Delta E_{1/2} = E_{1/2(M+L)} - E_{1/2(M)}$. A une concentration d'IDA de $5x10^{-5}$ M je remarque que $\Delta E_{1/2}$ est égale à -0.025V tandis que celle de l'acide acétique est de -0.0045V (tableau 6). Donc on a besoin plus d'énergie dans le cas de l'IDA que dans le cas de l'acide acétique, cela signifie qu'un complexe formé par l'acide acétique et l'Indium est moins stable que celui formé par l'IDA et l'Indium.

Ligand	Concentration	$\Delta E_{1/2}$
AA	$5x10^{-5}$ M	-0.0045
IDA	$5x10^{-5}$M	-0.025

Tableau 6 : Le $\Delta E_{1/2}$ à $5x10^{-5}$M de l'acide acétique et l'IDA.

5. Caractérisation des acides humiques par titration

Afin de calculer la densité de charge de surface, il est nécessaire de réaliser une mesure de titration sur une suspension (solide + électrolyte) puis effectuer une titration sur l'électrolyte seul. La consommation en protons de l'électrolyte seul est alors retranchée de celle de la suspension. Dans ce travail, l'électrolyte seul a été utilisé à la même force ionique que la solution à titrer. On obtient alors la quantité de charges en fonction du pH.

L'acide humique est naturellement contaminé pas des métaux lourds complexé à sa surface. Deux titrations ont été faites avant et après la purification pour connaître la différence de charge de l'acide humique. D'après la figure 18 on remarque que les deux courbes de charge de surface, pour une force ionique de 0.1M de $NaNO_3$, ont une allure semblable, je ne trouve pas, il y en a une qui est au-dessus de l'autre et le point de charge nulle est déplacé à dire dans le texte.

La différence étant qu'avant purification (échantillon contaminée) la charge étant plus élevée que la charge de l'échantillon non contaminée. Pour un pH de 4.5 la charge de l'échantillon contaminée est de 88 µéquiv/g tandis que celle du non contaminée est de 32.8 µéquiv/g.

Nous pensons que la contamination de ces échantillons est due en grande partie à la présence de métaux trivalents comme le Fer ou l'Aluminium (une analyse chimique a été faite sur ces échantillons, à l'Institut du Globe à Paris et montre la forte présence de ces éléments.). Dans la zone acide, on consomme plus de base car on forme d'hydroxydes de métaux. Elles le sont d'autant plus avant décontamination, ce qui est cohérent avec la présence d'ions trivalents en surface des particules. Dans les zones basiques, pH > 8.5, moins de consommation H^+ car Al et Fe occupent les sites. A travers la titration, on a mis en évidence la contamination, et nous montrons donc qu'il y a eu un effet fort de la purification sur les acides humiques et que nous avons certainement enlevé une grande partie du fer et de l'aluminium.

L'impact de la force ionique sur la charge de surface de l'acide humique avec un électrolyte de $NaNO_3$ à 0.1M et 0.025M est observé dans la figure 17. Pour une concentration d'électrolyte de 0.025M on remarque qu'il y a moins de consommation de protons que pour une force ionique de 0.1M de $NaNO_3$. C'est effet va à l'encontre de l'effet électrostatique, c'est à dire qu'une partie des protons peut-être consommée par une accumulation dans la double couche électrique (à la surface des particules d'humiques). Les acides humiques sont des polyélectrolytes avec une structure molle c'est pour cela on a un effet de conformation en fonction de la force ionique qui peut modifier les propriétés acido/basiques des acides humiques. Pour un pH de 4.5 alors la charge d'un électrolyte de 0.1M est de 32 µéquiv/g et avec une force ionique de 0.025M la charge est de 72.3 µéquiv/g. Ces résultats de titration de l'acide humique sont à confirmer et en plus doit être améliorée par la préparation du blanc dans les mêmes conditions de l'échantillon, utilisation des bases qui ne sont pas carbonatés etc.

Ces échantillons d'acide humique purifiés sont utilisés dans la SSCP pour mieux comprendre la spéciation de l'Indium avec l'acide humique.

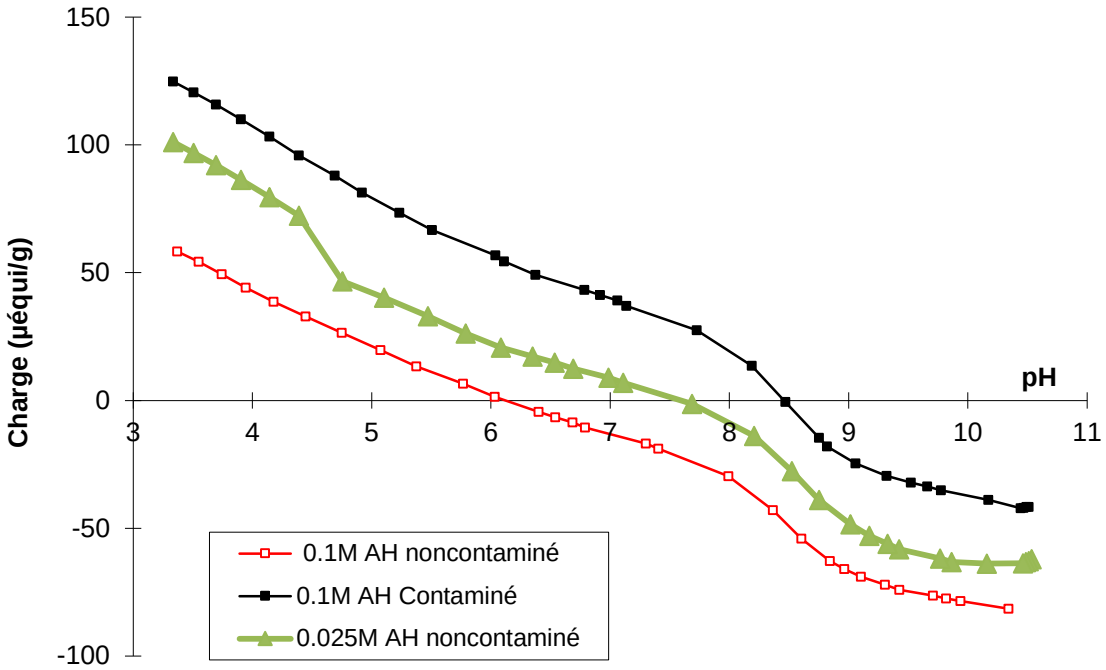


Figure 17 : La consommation de 0,5 g/L d'acide humique dans 0,1M $NaNO_3$ contaminé et non contaminé par des métaux lourds et dans 0,025M $NaNO_3$ non contaminé.

6. Spéciation de l'Indium avec l'acide humique

L'utilisation des ligands moléculaires comme l'acide acétique et l'IDA a pour but de mieux comprendre les réactions de complexation entre l'In et différents ligands. Cependant, ils ne sont pas les plus représentatifs des ligands naturels. Nous souhaitons donc étudier des ligands naturels modèles comme les acides humiques.

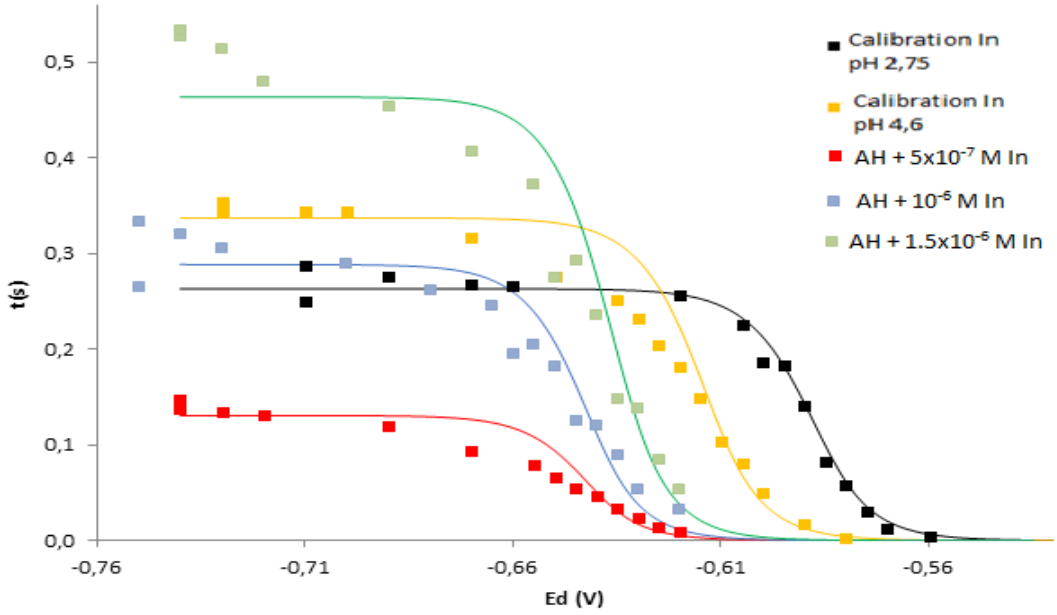


Figure 18 : Les courbes modèles et expérimental du SSCP en présence et absence de 0,01g /L d'acide humique avec différente concentration d'indium à $5x10^{-7}$ M et $NaNO_3$ à 0,025M.

Comme précédemment, une calibration a été faite avec une concentration de $5x10^{-7}$M d'indium seul à pH 2,75 et 4,5, deux courbes SSCP sont tracées (figure 18). L'ajout de l'acide humique est effectué dans la

solution à une concentration de 0,01g/L. On mesure alors une courbe SSCP. Après augmentation de la concentration de l'In à 10^{-6}M et $1.5x10^{-6}$M, on mesure à nouveau 2 courbes SSCP. La force ionique est de 0,025M de $NaNO_3$.

Nous avons choisi de modifier non plus la concentration du métal et pas celle du ligand En effet, si on modifie la concentration en acide humique, on peut avoir des interactions particules-particules qui pourraient modifier leurs propriétés de complexation.

Les deux courbes SSCP de calibration de l'Indium seul indique qu'à un pH plus basique on a la formation des espèces hydroxylé de l'Indium. A cause de décalage du potentiel de demi-vague vers les valeurs plus négatives alors plus d'énergie. Tandis que le plateau (τ^*) n'a pas subi une différence significative.

A propos de la courbe de SSCP avec l'acide humique à 0,01g/l et une concentration d'Indium à $5x10^{-7}$M, le plateau diminue et le potentiel de demi-vague se déplace vers un potentiel plus négatif. Ces deux changements expliquent une complexation entre l'acide humique et l'Indium et juste 40% de la concentration total de l'In est labile.

Le plateau des deux courbes SSCP avec l'acide humique à $5x10^{-7}$M et 10^{-6}M d'In est de 0.14 secondes et de 0.28 secondes respectivement. C'est-à-dire la valeur du plateau est doublée également au doublement de la concentration. Lorsque la concentration de l'In augmente de $5x10^{-7}$M à $1,5x10^{-6}$M, le plateau augmente de 0,12 seconde jusqu'à 0,36 seconde respectivement. De même la valeur du plateau augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration. En outre, le potentiel de demi-vague est constant pour ces trois courbes SSCP, cela indique qu'il n'existe pas de complexation entre l'acide humique et l'indium ajouté. Donc, l'acide humique est totalement complexé par l'indium déjà avec une concentration de $5x10^{-7}$M.

Conclusions et perspectives

Ce rapport a traité la spéciation de l'indium comme modèle des métaux trivalents dans les eaux naturelles. Ce métal a été étudié par une technique électrochimique qui a le rôle d'identifier son spéciation dynamique. Et comme les métaux trivalents sont peu traités par les techniques électrochimiques, plusieurs paramètres ont été analysés pour arriver pas à pas à comprendre la spéciation des métaux trivalents dans les eaux naturelles.

L'étude de la spéciation de l'Indium dans le cadre de ce stage a permis de déterminer les paramètres idéales de l'échantillon (force ionique, pH, électrolyte et catalyseur) avec et sans ligand, ainsi que de comparer la spéciation dynamique des trois ligands : acide acétique, IDA et acide humique. Nous avons pu marquer une complexation entre l'indium et ces ligands mais cette étude était qualitative non quantitative alors la constante de stabilité seras préciser dans des autres études plus avancer.

Ce rapport a donnée des résultats préliminaires que les systèmes trivalents possèdent une chimie compliquée. Nous avons besoin d'obtenir les constantes de complexations avec l'acétique et l'IDA pour comprendre la complexation de l'indium en solution, et avec les acides humiques pour comprendre la complexation de l'Indium dans les milieux naturelles. Pour mieux comprendre les acides humiques dans les eaux naturelles, c'est nécessaire d'avoir plus des analyses sur ces acides comme la titration, et de préciser la charge de surface de l'acide humique à différent pH et électrolyte. Les constantes de complexations pour ces ligands pourraient être déterminé et utilisé pour des études quantitatives de l'indium.

Références bibliographiques

(Andreu*et al.,*1984) Andreu R.G., Carrozoni J.M. et Batenero P.S. (1984), Bulletin de la société chimique de France, Détermination potentiométrique des constantes de stabilité des complexes formés par In et différents agents chélatants, 3(4): 115-122.

(Buffle ET Tercier-Waeber, 2005) Buffle J. ET Tercier-Waeber (2005), voltammetric environmental trace metal analysis and speciation: from laboratory to in situ leasurements, Trends in analytical chemistry, 24: 3.

(Buffle, 1988) Buffle, J. Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach; E. Horwood, 1988.

(Bugarin *et al.,* 1994) Bugarin M.G., Mota A.M., Pinheiro J.P. ET Goncalves M.L.S. (1994), Influence of metal concentration at the electrode surface in differential pulse anodic stripping voltammetry in the presence of humic matter, Analytica chimica, 294: 271-281.

(Dewald ET Hariuki, 1997)Dewald H.D. ET Kariuki S. (1997), Talanta, Polarographic determination of diffusion coefficient values of In (III) in potassium chloride and nitrate supporting electrolytes, 44: 1765-1771.

(Duval *et al.,* 2012) Duval J.F., Town R., Buffle J., Van Leeuwen H.P (2012), Chemodynamics of metal complexation by natural soft colloids : Cu(II) binding by humic acid, american chemical society, 116: 6489-6496.

(Ferri *et al.,* 1994) Ferri D., Salvatore F., Vasca E. et Miranda R. (1994), Annali di Chimica, complex formation equilibria at high ligand concentration : Indium-chloride complexes, 84.

(Harris *et al.,* 1994) Harris R.W., Chen Y. et WEIN K. (1994), Inorg. Chem., Equilibrium constants for the binding of indium to human serum tranferrin, 33: 4991-4998.

(Lee ET Chung, 2012) Lee Chi-Woo ET Chung Yonghwa (2012), Electrochemical behaviors of Indium. Journal of Electrochemical Science and Technology 3:1-13.

(Levich, 1977) Levich V. G. Physicochemical Hydrodynamics: V. G. Levich Festschrift; Advance Publications, 1977

(Mathews ET Riley, 1970) Matthews A.D. ET Riley J.P. (1970), Occurrence of Indium in seawater and some Marine Sediments, Nature 225: 1242.

(Mota*et al.,* 2012)Mota A.M., Pinheiro J.P. ET Simoes Goncalves M.L. (2012), Electrochemical methods for speciation of trace elements in marine waters. Dynamic aspects, the journal of physical chemistry, 116: 6433-6442.

(Pandey *et al.,* 2000) Pandey A.K., Pandey S.D. Et Misra V. (2000), Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmetal detoxification, Ecotoxicology and environmental safety, 47: 195-200.

(Pinheiro*et al.,* 2007)Pinheiro J.P.; Rocha L.S. ET Carapuca H.M. (2007), evaluation of nanometer thick mercury film electrodes for stripping chronopotentiometry, Journal of electroanalytical chemistry, 610: 37-45.

(Pinheiro ET van Leeuwen, 2004) Pinheiro J.P. ET van Leeuwen H.P. (2004), Scanned stripping chronopotentiometry of metal complexes: lability diagnosis ans stability computation, Journal of analytical chemistry 570: 69-75.

(Shawma ET Vasu, 1993) Shawma Anderson et Vasu D. Appanna (1993), Indium detoxification in *pseudomonas fluorescens,*environmental pollution, 82 : 33-37.

(Tanaka, 2004) Tanaka A. (2004), Toxicity of indium arsenide, gallium arsenide, and aluminium gallium arsenide. Toxicology and applied pharmacology, 198(3): 405-411.

(Town *et al.,* 2012) Town, R. M.; van Leeuwen, H. P.; Buffle, J. (2012), Chemodynamics of Soft nanoparticulate Complexes: Cu(II) and Ni(II) Complexes with Fulvic Acids and Aquatic Humic Acids. Environ. Sci. Technol., 46, 10487–10498.

(van Leeuwen *et al.,* 2005) van Leeuwen H. P., Pinheiro J. P. (2005), Minor M.; Metal Speciation dynamics in Colloidal Ligand Dispersions. Langmuir, 21, 8635–8642.

(Van Leeuwen Et Town, 2004) van Leeuwen H.P. ET Town R.M. (2004) Stripping chronopotentiometry at scanned deposition potential (SSCP). Part 4 the kinetic current regime. J. Electroanal. Chem. 561: 67-74.

(Wood ET Samson, 2006) Wood A.S. ET Samson I.M. (2006), Ore geology review, the aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium, 28: 57-102.

(Yajnik, 1975) Yajnik S.A. (1975), Proc. Indian Acad. Sci., Polarography of Indium in thioglycollic and ascorbic acid media, 81: 143-148.

(Duval *et al.,*2008) Duval, J. F. L.; Pinheiro, J. P.; Leeuwen, H. P. van. (2008) Metal speciation dynamics in monodispers soft colloidal ligand suspensiuons. J Phys Chem A. 112: 7137-7151.