



# Extraction, caractérisation, réactivité chimique des substances humiques naturelles avec les phosphates de Hahotoe-Kpogame et leurs propriétés photodégradantes

Moursalou Koriko

► **To cite this version:**

Moursalou Koriko. Extraction, caractérisation, réactivité chimique des substances humiques naturelles avec les phosphates de Hahotoe-Kpogame et leurs propriétés photodégradantes. Chimie organique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II; Université de Lomé, 2010. Français. <NNT : 2010CLF22023>. <tel-00719333>

**HAL Id: tel-00719333**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00719333>**

Submitted on 19 Jul 2012

**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.

N° d'ordre : 296

Année 2010



**THESE EN COTUTELLE**

Présentée pour obtenir le titre de :

**Docteur**

**DES UNIVERSITES DE LOME (TOGO) ET DE BLAISE PASCAL**

**DE CLERMONT FERRAND (FRANCE)**

*Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DES MATERIAUX*

Par

**Moursalou KORIKO**

**EXTRACTION, CARACTERISATION, REACTIVITE CHIMIQUE DES  
SUBSTANCES HUMIQUES NATURELLES AVEC LES PHOSPHATES DE  
HAHOTOE-KPOGAME ET LEURS PROPRIETES PHOTODEGRADANTES**

Soutenue publiquement le 25 mars 2010 devant le jury composé de:

<b>H. K. KOUMAGLO</b>	<b>Professeur, Université Lomé</b>	<i>Président</i>
<b>P. MAZELLIER</b>	<b>Professeur, IUT Périgueux - Bordeaux IV</b>	<i>Rapporteur</i>
<b>M. HAFIDI</b>	<b>Professeur, Université Cadi Ayyad, Marrakech</b>	<i>Rapporteur</i>
<b>K. SANDA</b>	<b>Professeur, Université Lomé</b>	<i>Membre</i>
<b>G. TCHANGBEDJI</b>	<b>Maître de Conférences, Université Lomé</b>	<i>Co -Directeur de thèse</i>
<b>M. SARAKHA</b>	<b>Professeur, UBP, Clermont Ferrand</b>	<i>Co -Directeur de thèse</i>

## **DEDICACES**

*A mes très chers grands parents Yacoubou Malouro et Ayizawê Nitchè, in memoriam.*

**A mes très chers parents *Mouhamadou YACOUBOU et Mariétou ADAM***

**A ma très chère Tante *Rabi CONGORO***

**A ma très chère aimée *Samiratou ADAM***

**A mes frères *Tafa, Soulemane, Zakari Tila, Yaya, Zakari Driver, Amidou Maçon, Ramadan, Achraf et Aziz***

**A mes sœurs *Sahada, Adima, Rafa, Abiba, Mamatou, Mémouna et Tènè.***

**A tous ceux qui me sont chers : grande famille et mes amis**

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé alternativement au Laboratoire GTVD (Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets) de l'Université de Lomé et au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand.

Malgré les apparences, cette page est la plus difficile à rédiger. En effet, comment dire en si peu de mots toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont toujours encouragé. Malgré tout, ces quelques lignes sont une occasion pour moi de remercier les responsables et les personnes qui, de près ou de loin, m'ont soutenu de diverses manières et sans qui, ce travail n'aurait pas aboutit.

Ainsi, j'adresse ma gratitude :

- au **Professeur Kossi Honoré KOUMAGLO**, Directeur de la Formation Doctorale de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Lomé, pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. J'aimerais le remercier tout particulièrement pour ses conseils avisés, son appui et son intarissable flot d'idées, très bénéfiques tout au long de mon travail.

- au **Professeur Mohamed HAFIDI**, Faculté des Sciences Semlalia de l'Université Cadi Ayyad de Marrakech, d'avoir accepté d'être rapporteur et membre du jury de ma thèse. Je le remercie très chaleureusement pour toute l'aide et les conseils qu'il m'a apportés lors de mon séjour scientifique dans son laboratoire.

- au **Professeur Patrick MAZELLIER**, professeur à l'IUT Périgueux-Bordeaux IV, pour avoir accepté d'être rapporteur et de faire le déplacement de Lomé pour participer au jury de cette Thèse.

- au **Professeur Komla SANDA**, Directeur de l'Ecole Supérieure d'Agronomie (ESA), pour m'avoir fait l'honneur, malgré ces hautes charges administratives, d'être un des membres de jury de cette Thèse.

- au **Professeur Mohamed SARAKHA**, Président du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand, qui a codirigé ce travail. Il ne sera jamais assez pour lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance, le grand soutien et la disponibilité dont j'ai bénéficié au près de lui lors de mes séjours à Clermont Ferrand. Malgré ses occupations administratives à la tête du département de Chimie, il m'a consacré énormément de temps pour me transmettre une partie de son savoir de chimiste.

- à **M. Gado TCHANGBEDJI**, Maître de Conférences, Directeur du Laboratoire GTVD de la Faculté des Sciences de l'université de Lomé, pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire et d'avoir été mon Directeur de DEA et Codirecteur de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance, pour l'attention constante avec laquelle il a codirigé cette thèse, pour le soutien qu'il m'a apporté avec compétence au cours de la réalisation de ce travail et pour ses encouragements pour

ma participation à de nombreuses manifestations scientifiques internationales et nationales qui m'ont enrichie et donné de l'assurance.

- à **Mme Claire RICHARD**, Directeur de Recherche, Directrice du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand pour le rôle qu'elle a joué dans la réalisation de cette Thèse en Cotutelle entre l'Université de Lomé et l'Université Blaise Pascal et pour l'accueil chaleureux dont j'ai fait l'objet lors de mon séjour dans son Laboratoire. Je voudrais exprimer à travers elle, toute ma reconnaissance aux Chercheurs, au personnel d'appui et à mes collègues thésards du Laboratoire pour leur accueil.

Je voudrais également remercier **MM Gnon BABA, Kofi Ani KILI, Kofi TOZO et Kissao GNANDI**, Maîtres de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Lomé, **MM Kofi AGBEKO et AMOUZOUVI Kokouvi**, Maîtres Assistant à l'École Supérieure d'Agronomie de l'Université de Lomé, tous membres du Laboratoire GTVD pour leur soutien et conseils multiformes dont j'ai bénéficié tout au long de ma formation au sein de leur Laboratoire. Je profite de l'occasion pour remercier également le personnel technique, les thésards et les stagiaires du Laboratoire pour leur bonne humeur, leurs blagues et les coups de main de tous les jours.

Une mention spéciale aux Professeurs **Mohamed EL MERAY, Yedir OUHDOUCH**, au **Docteur Hanane HAMDALI** de l'Université Cadi Ayyad de Marrakech (Maroc), pour leur collaboration sans faille et leur excellente contribution à l'avancement du travail. J'exprime mes remerciements à tous mes collègues de cette Université avec qui j'ai passé de très bons moments et qui ont contribué au plaisir que j'ai eu à réaliser ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement les Professeurs **Messanvi GBEASSOR**, Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche du Togo et ancien Doyen de la faculté des Sciences de l'Université de Lomé et **Koffi AKPAGANA**, Deuxième Vice-président de l'Université de Lomé pour leurs conseils et leur soutien moral. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma très respectueuse gratitude.

J'adresse mes remerciements au Service de Coopération et d'Action Culturelle (SCAC) de l'ambassade de France au Togo, à l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) et à l'Organisation Islamique pour la Science, l'Éducation et la Culture (ISESCO) pour leurs soutiens financiers pendant la réalisation de ce travail.

## **FICHE DE PRESENTATION SUR LE DEROULEMENT DE LA THESE**

**Nom et prénom de l'Auteur : Moursalou KORIKO**

**Intitulé du travail :**

*"Extractions, caractérisations et réactivités chimiques des substances humiques naturelles avec les phosphates de hahotoé-kpogamé. Conséquences sur leurs propriétés photodégradantes"*

**Nom et Prénom des Directeurs des travaux de recherche :**

**Gado TCHANGBEDJI**, Maître de Conférences, Université de Lomé (Togo)

**Mohamed SARAHA**, Professeur, Université Blaise Pascal (France)

**Laboratoires où les travaux ont été réalisés :**

- Laboratoire GTVD (Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets), Faculté des Sciences, Université de Lomé - TOGO.
- Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand - FRANCE

**Laboratoires partenaires pour la réalisation de ce travail :**

- Laboratoire Ecologie, Sols et Environnement, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, Marrakech - Maroc.
- Laboratoire de Chimie Analytique et Electrochimie, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, Marrakech - Maroc.

**Début des travaux de recherche :**

Septembre 2006

**Rapporteurs de la Thèse :**

**Professeur Mohamed HAFIDI**, Université Cadi Ayyad de Marrakech

**Professeur Patrick MAZELLIER**, Université Périgueux-Bordeaux IV

**Soutiens financiers :**

- Bourse de l'Organisation Islamique pour la Science, l'Education et la Culture (Janvier - Juin 2008)
- Bourse en Alternance du Service de Coopération et d'Action Culturelle de l'Ambassade de France au Togo (Septembre – décembre 2008 et Septembre – décembre 2009)
- Bourse de Perfectionnement à la Formation de l'Agence Universitaire de la Francophonie (Mars – juin 2009).

## Diffusion des résultats de la Thèse :

### Publications:

1-« Effets de l'acidité et de la nature de l'acide sur la dissolution du phosphate naturel de Hahotoé-Kpogamé du Togo par quelques acides organiques et minéraux conventionnels ». Moursalou Koriko, Gado Tchangbedji, Gnon Baba, Ani Koffi Kili, Kissao Gnandi, *C.R. Chimie*, (2007), 10, pp : 529-534.

2-« Etudes comparatives de la dissolution des phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé (Togo) par deux acides conventionnels et les acides humiques naturels ». KORIKO Moursalou, ZANGUINA Adamou, TCHANGBEDJI Gado, EL MERAY Mohamed, NATATOU Ibrahim, HAFIDI Mohamed, SARAKHA Mohamed (*Article soumis au Journal de la SOACHIM en Septembre 2009*)

### Communications :

1 « Effets de l'acidité et de la nature de l'acide sur la dissolution du phosphate naturel de Hahotoé-Kpogamé du Togo par quelques acides organiques et minéraux conventionnels » M. KORIKO; G. A. GREKONZI KONGOUA ; G. TCHANGBEDJI ; A. K. KILI.

**Journées scientifiques internationales de Lomé, 24 au 28 Octobre 2006, Lomé-Togo, Douzièmes Edition.**

2 « Extractions, Caractérisations des acides humiques des sols cultivables du Togo et études de leurs réactivités avec les phosphates naturels du Togo » KORIKO Moursalou, TCHANGBEDJI Gado, GNANDI Kissao, BABA Gnon, KILI Ani Koffi, SARAKHA Mohamed, RICHARD Claire.

**Dixièmes Journées Scientifique Annuelles de la S.O.A.CHIM, 7-11 Août 2007, Cotonou (BENIN).**

3 « Evaluation du carbone organique total dans les acides humiques extraits de deux sols cultivables du Togo » KORIKO Moursalou, TCHANGBEDJI Gado, GNANDI Kissao, BABA Gnon1, KILI Ani Koffi, SARAKHA Mohamed, RICHARD Claire

**Onzièmes Journées Scientifiques Annuelles de la S.O.A.CHIM, 11-16 Août 2008 à Lomé (TOGO).**

4 « Effets du temps sur la dissolution des phosphates naturels du Togo par quelques acides usuels de laboratoire » KORIKO Moursalou, TCHANGBEDJI Gado, GNANDI Kissao, BABA Gnon, KILI Ani Koffi.

**Onzièmes Journées Scientifiques Annuelles de la S.O.A.CHIM, 11-16 Août 2008 à Lomé (TOGO).**

5 « Mécanismes de dissolution des phosphates naturels de Hahotoé- Kpogamé (Togo) par les substances humiques » KORIKO Moursalou, TCHANGBEDJI Gado, BABA Gnon, KILI Ani Koffi, HAFIDI Mohamed, EL MERAY Mohamed, SARAKHA Mohamed.

**Douzième Journées Scientifique Annuelles de la S.O.A.CHIM, 10-14 Août 2009, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.**

6 « Etudes des capacités photodégradantes des acides humiques Etudes des capacités photodégradantes des acides humiques extraits de deux sols cultivables du Togo » KORIKO Moursalou, TCHANGBEDJI Gado, GNANDI Kissao, BABA Gnon, KILI Ani Koffi, SARAKHA Mohamed, RICHARD Claire.

**Douzième Journées Scientifique Annuelles de la S.O.A.CHIM, 10-14 Août 2009, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.**

## LISTE DES ACRONYMES SCIENTIFIQUES

<b>AF :</b>	- Acide Fulvique
<b>AFC :</b>	- Acide Fulvique du Compost
<b>AFS<sub>B</sub> :</b>	- Acide Fulvique extrait du sol de Badou
<b>AFS<sub>L</sub> :</b>	- Acide Fulvique extrait du sol de Lomé
<b>AH :</b>	- Acide Humique
<b>AH<sub>B</sub> :</b>	- Acide Humique extrait du sol de Badou
<b>AH<sub>L</sub> :</b>	- Acide Humique extrait du sol de Lomé
<b>AHC :</b>	- Acide humique du Compost
<b>AFNOR :</b>	- Association Française de Normalisation
<b>CI :</b>	- Carbone Inorganique
<b>COD</b>	- Carbone Organique Dissous
<b>COT :</b>	- Carbone Organique Total
<b>CT :</b>	- Carbone Total
<b>CLHP :</b>	- Chromatographie Liquide à Haute performance
<b>2,6-DMP :</b>	- 2,6-Diméthylphénol
<b>EDTA :</b>	- Acide Ethylène Diamine Tétra Acétique
<b>EDTANa<sub>2</sub> :</b>	- Acide Ethylène Diamine Tétra Acétique Dissodique
<b>FFA:</b>	- Alcool furfurylique
<b>FAP :</b>	- Fluoroapatite
<b>HAP :</b>	- Hydroxyapatite
<b>HCl :</b>	- Acide chlorhydrique
<b>IRTF :</b>	- Infra Rouge à Transformation de Fourier
<b>KS :</b>	- Produits de solubilité
<b>M.E.B</b>	- Microscopie Electronique à Balayage
<b>PM :</b>	- Poids moléculaire
<b>RMN <sup>13</sup>C :</b>	- Spectroscopie de Résonance Magnétiques Nucléaire du Carbone 13
<b>IRTF:</b>	- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
<b>GC/MS :</b>	- Chromatographie en phase Gazeuse/ Spectrométrie de Masse
<b>PN :</b>	- Phosphates naturels
<b>PNH-K :</b>	- Phosphate Naturel de Hahotoé-Kpogamé
<b>PFF</b>	- Profenofos
<b>PO</b>	- Polluants organiques
<b>SH :</b>	- Substance Humique
<b>2,4,6-TMP :</b>	- 2,4,6-Triméthylphénol
<b>UV :</b>	- Ultraviolet-Visible

## TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Extraction, caractérisation chimique et structurale des substances humiques extraites de deux sols et d'un compost</b>	
Introduction.....	4
<b>I.1 Etude bibliographique.....</b>	<b>4</b>
I.1.1 Formation des substances humiques.....	4
I.1.2 Structures et propriétés des substances humiques.....	6
I.1.2.1 Structures.....	6
I.1.2.2 Propriétés.....	10
I.1.3 Extraction des substances humiques.....	10
I.1.4 Caractérisation des acides humiques.....	11
I.1.4.1 Composition élémentaire.....	11
I.1.4.2 Méthodes physiques de Caractérisation destructives.....	12
I.1.4.3 Méthodes physiques de caractérisation non destructives.....	13
<b>I.2 Matériels et méthodes.....</b>	<b>13</b>
I.2.1 Les réactifs chimiques.....	13
I.2.2 Méthodes d'extraction et de purification.....	13
I.2.2.1 Extraction des substances humiques (SH).....	13
I.2.2.2 Purification des produits.....	14
I.2.3 Les méthodes de caractérisation.....	15
I.2.3.1 Analyse élémentaire d'un échantillon de SH et détermination du carbone organique totale d'une solution de SH.....	15
I.2.3.2 Analyse à l'IR.....	17
I.2.3.3 Analyse à l'UV-Visible.....	18
<b>I.3 Résultats et discussion.....</b>	<b>19</b>
I.3.1 Analyses macroscopique et microscopique des substances humiques.....	19
I.3.2 Analyses UV-Visible : rapport de Welt ( $E_4 / E_6$ ).....	22
I.3.3 Analyse à l'Infra Rouge.....	23
I.3.4 Mesures du carbone organique total (COT).....	26
I.3.5 Analyses élémentaires.....	27
I.3.6 Détermination des constantes de dissociation acido-basiques.....	27
<b>Conclusion.....</b>	<b>29</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>30</b>

**Chapitre II : Etudes de la solubilisation des phosphates naturels de hahotoé-kpogamé du Togo en présence des acides organiques et minéraux conventionnels et des substances humiques naturelles**

Introduction .....	36
<b>II.1 Etude bibliographique.....</b>	<b>36</b>
II.1.1 Généralités sur les apatites.....	36
II.1.1.1 Composition et Structure des apatites.....	36
II.1.1.2 Solubilités des apatites.....	40
II.1.2 Les phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé (PNH-K) du Togo.....	41
<b>II.2 Matériels et Méthodes.....</b>	<b>41</b>
II.2.1 Matériels.....	41
II.2.1.1 Les acides humiques et fulviques.....	41
II.2.1.2 Le minerai de phosphate.....	41
II.2.1.3 Produits chimiques.....	42
II.2.2 – Méthodes.....	43
II.2.2.1 Les solutions acides.....	43
II.2.2.2 Lixiviation (attaque) du phosphate par les solutions acides.....	43
II.2.2.3 Préparation des solutions complexantes.....	43
II.2.2.4 Dosage du phosphore dissous.....	44
II.2.2.5 Etude de la complexation du calcium par les molécules organiques	45
<b>II.3 Résultats et discussion.....</b>	<b>46</b>
II.3.1 Dissolution du Phosphate Naturel de Hahotoé-Kpogamé des acides conventionnels.....	46
II.3.1.1 Actions des solutions acides organiques.....	47
II.3.1.2 Action des solutions des acides minéraux.....	50
II.3.1.3 Etude comparative de la dissolution du minerai par les solutions d'acides...	52
II.3.1.4 Etude de la dissolution des phosphates naturels par l'EDTA.....	56
II.3.2 Dissolution du Phosphate Naturel de Hahotoé-Kpogamé par les acides humiques et fulviques .....	59
II.3.2.1 Solubilisation des phosphates naturels par les acides humiques.....	60
II.3.2.2 Effets des concentrations croissantes des acides humiques sur la dissolution des phosphates.....	60
II.3.2.3 Solubilisation des phosphates naturels par les acides fulviques.....	64
II.3.2.4 Etude comparative de la dissolution des phosphates naturels par les acides humiques (AH) et fulviques (AF).....	65
II.3.3 Etude des Mécanismes de dissolution des phosphates par les acides humiques : complexation du calcium.....	66
II.3.3.1 Etudes comparatives des dosages du calcium complexé par L'EDTA en présence d'un indicateur coloré (NET) et par conductimétrie.....	67

II.3.3.2	Complexation du calcium par les acides humiques.....	68
<b>Conclusion</b> .....		<b>74</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....		<b>76</b>
<b>Chapitre III : REACTIVITES PHOTOCIMIQUES DE DEUX ACIDES HUMIQUES NATURELS EXTRAITS DES SOLS SUR DES POLLUANTS ORGANIQUES (PO)</b>		
Introduction.....		82
<b>III.1 Etudes bibliographiques</b> .....		<b>82</b>
III.1.1 Généralités sur les transformations photochimiques.....		82
III.1.1.1 Absorption de la lumière.....		84
III.1.1.2 Désactivation des molécules à l'état excité.....		84
III.1.2 Les sources lumineuses.....		86
III.1.2.1 Irradiation solaire.....		86
III.1.2.2 Irradiation artificielle.....		86
III.1.3 Photochimie des substances humiques.....		87
III.1.4 Interactions entre les polluants organiques et les substances humiques.....		90
<b>III.2 Matériels et méthodes</b> .....		<b>92</b>
III.2.1 Matériels.....		92
III.2.1.1 Produits chimiques.....		92
III.2.1.2 Les acides humiques.....		95
III.2.2 Méthodes.....		95
III.2.2.1 Préparations des solutions.....		95
III.2.2.2 Spectroscopie UV-Visible.....		96
III.2.2.3 Irradiation des différentes solutions en lumière polychromatique (300-450nm).....		96
III.2.2.4 Spectroscopie de fluorescence.....		96
III.2.2.5 Chromatographie Liquide à Haute performance (CLHP).....		97
<b>III.3 Résultats et discussion</b> .....		<b>98</b>
III.3.1 Etude de la dégradation induite du 2,6- diméthylphénol par excitation des acides humiques.....		98
III.3.2 Caractérisations des espèces réactives des acides humiques.....		102
III.3.2.1 Phototransformation du 2,4,6-triméthylphénol (2,4,6-TMP) photosensibilisée par les acides humiques.....		102
III.3.2.2 Mise en évidence des radicaux hydroxyles des acides humiques.....		105
III.3.2.2.1 Mise en évidence de la formation des radicaux hydroxyle avec la coumarine.....		105
III.3.2.2.2 Mise en évidence de la formation des radicaux hydroxyle avec l'acide téréphtalique.....		108
III.3.2.3 Mise en évidence de la production d'oxygène singulet par les acides humiques.....		110

III.3.3	Photodégradation indirectes du O-(4-bromo-2-chlorophényl),O-éthyl,S-propylphosphorothioate (profenofos) en présence des acides humiques.....	114
III.3.3.1	Caractéristiques physico-chimiques du profenofos.....	114
III.3.3.2	Propriétés spectroscopiques UV du profenofos.....	115
III.3.3.3	Etudes cinétiques de la dégradation du profenofos sous excitation des substances humiques.....	117
	3.3.3.1 Dégradation photoinduite par les acides humiques AHS <sub>B</sub> et AHS <sub>L</sub> .....	117
	3.3.3.2 Effet de la concentration d'oxygène.....	118
	3.3.3.3 Effet de piège de radicaux hydroxyles sur la cinétique de dégradation du PFF.....	120
III.3.3.4	Etude analytique de la dégradation du profenofos sous excitation des substances humiques.....	121
	3.3.4.1 Spectre de masse du substrat de départ : le profenofos.....	122
	3.3.4.2 Etude de la solution irradiée par spectrométrie de masse.....	124
	3.3.4.3 Cinétique de formation des photoproduits.....	127
	3.3.4.4 Mécanisme de dégradation du profenofos sous excitation des acides humiques.....	128
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>130</b>
	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>131</b>
	<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>135</b>

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I

<b>Figure I.1</b>	Représentation schématiques des matières humiques .....	7
<b>Figure I.2</b>	Proposition de structure schématique d'un noyau d'acide humique.....	7
<b>Figure I.3</b>	Proposition de structure d'un noyau d'acide fulvique.....	7
<b>Figure I.4</b>	Structure schématique biomoléculaire de l'acide humique.....	8
<b>Figure I.5</b>	Structure tridimensionnelle des substances humiques.....	9
<b>Figure I.6</b>	Structure modèle d'acide humique selon Stevenson (1982) .....	9
<b>Figure I.7</b>	Evolution des couleurs des substances humiques.....	20
<b>Figure I.8</b>	Couleurs des différentes fractions de substances humiques à des concentrations de 200mg/L : acides fulviques [jaune clair (sol) et foncé (compost)] ; acides humiques [brun clair (compost) et bruns foncés (sol)].....	20
<b>Figure I.9</b>	Clichés de substances humiques observées au M.E.B. avec un grossissement de 500 fois : a) AHC, c) AH <sub>L</sub> , e) AHS <sub>B</sub> , g) AFC, i) AFS <sub>B</sub> .....	21
<b>Figure I.10</b>	Clichés de substances humiques observées au M.E.B. avec un grossissement de 2000 fois : b) AHC, d) AHS <sub>L</sub> , f) AHS <sub>B</sub> .....	21
<b>Figure I.11</b>	Clichés AFC (cliché h) et AFS <sub>B</sub> (cliché i) observées au M.E.B. avec un grossissement de 2000 fois.....	22
<b>Figure I.12a</b>	Spectres infrarouge de l'acide humique du sol de Badou (AHS <sub>B</sub> ) dialysé.....	24
<b>Figure I.12b</b>	Spectres infrarouge de l'acide humique du sol de Lomé (AHS <sub>L</sub> ) dialysé.....	24
<b>Figure I.12c</b>	Spectre infrarouge de l'acide humique du compost (AHC) dialysé.....	25
<b>Figure I.12d</b>	Spectre infrarouge de l'acide fulvique du sol de Badou (AFS <sub>B</sub> ) dialysé.....	25
<b>Figure I.12e</b>	Spectre infrarouge de l'acide fulvique du compost (AFC) dialysé.....	26
<b>Figure I.13</b>	courbes de neutralisation des AH par la soude 0,042N : a) AHS <sub>L</sub> ; b) AHS <sub>B</sub> .....	28

## Chapitre II

<b>Figure II.1</b>	Projection dans le plan de base de la fluoroapatite Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub> .....	37
<b>Figure II.2</b>	Environnement des atomes de calcium des sites I dans une fluoroapatite non substituée.....	38
<b>Figure II.3</b>	Environnement des atomes de calcium des sites II dans une fluoroapatite non substitués.....	38
<b>Figure II.4</b>	Position des atomes de fluor dans la fluoroapatite.....	39

<b>Figure II.5</b>	Projection sur le plan de base de la maille hexagonale de l'apatite.....	<b>39</b>
<b>Figure I I.6</b>	Courbe de dosage d'un acide par une base par conductimétrie.....	<b>45</b>
<b>Figure II.7</b>	Variation conductimétrique lors de la formation d'un complexe à pH constant	<b>46</b>
<b>Figure I.8a</b>	Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous en fonction du pH par les solutions d'acide acétique.....	<b>47</b>
<b>Figure I.8b</b>	Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous en fonction de la durée par les solutions d'acide acétique.....	<b>47</b>
<b>Figure I.9a</b>	Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous en fonction du pH par les solutions d'acide citrique.....	<b>48</b>
<b>Figure II.9b</b>	Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous en fonction de la durée par les solutions d'acide citrique	<b>48</b>
<b>Figure II.10a</b>	Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous en fonction du pH par les solutions d'EDTA.....	<b>49</b>
<b>Figure II.10b</b>	Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous en fonction de la durée par les solutions d'EDTA.....	<b>49</b>
<b>Figure II.11a</b>	Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous en fonction du pH par les solutions d'acide oxalique.....	<b>50</b>
<b>Figure II.11b</b>	Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous en fonction de la durée par les solutions d'acide oxalique	<b>50</b>
<b>Figure II.12a</b>	Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous en fonction du pH de la durée par les solutions d'acide nitrique.....	<b>51</b>
<b>Figure I.12b</b>	Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous en fonction de la durée par les solutions d'acide nitrique	<b>51</b>
<b>Figure II.13a</b>	Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous en fonction du pH par les solutions d'acide sulfurique	<b>52</b>
<b>Figure II.13b</b>	Taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous en fonction de la durée par les solutions d'acide sulfurique.....	<b>52</b>
<b>Figure II.14</b>	Comparaison des effets de dissolution des solutions d'acides organiques de concentration 0,1 mol.l <sup>-1</sup> .....	<b>54</b>
<b>Figure II.15</b>	Comparaison des effets de dissolution des solutions d'acides organiques de concentration 0,001 mol.l <sup>-1</sup> .....	<b>54</b>
<b>Figure II.16</b>	Comparaison des effets de dissolution des solutions d'acides organiques et d'acides minéraux .....	<b>55</b>
<b>Figure II.17</b>	Chélate EDTA-calcium.....	<b>56</b>
<b>Figure II.18</b>	Taux de phosphore dissous par l'EDTA en fonction du pH.....	<b>57</b>
<b>Figure II.19</b>	Taux de phosphore dissous par HCl en fonction du pH.....	<b>58</b>
<b>Figure II.20</b>	Variations des pH au cours des attaques des PNH-K par l'EDTA (a) et par HCl (b).....	<b>58</b>
<b>Figure II.21</b>	Courbes des taux de dissolution du phosphate par les acides humiques (AHC et AHS <sub>B</sub> ) et de l'acide chlorhydrique.....	<b>60</b>

<b>Figure II.22a</b>	Courbes de dissolution du phosphate à différentes concentrations par les acides humiques du compost AHC en fonction du pH.....	<b>62</b>
<b>Figure II.22b</b>	Courbes de dissolution du phosphate à différentes concentrations par les acides humiques du compost du sol AHS <sub>B</sub> en fonction du pH.....	<b>62</b>
<b>Figure II.23</b>	a)-Acides humiques du compost, b)- Acides humique du sol, C) Phosphate naturel pur, d)- Phosphate naturel + AHS <sub>B</sub> (300mg/l à pH 7), e)- Phosphate naturel + AHC (300mg.L <sup>-1</sup> au pH 7) et f)- Phosphate naturel + AHC (grosi à 2000 fois).....	<b>63</b>
<b>Figure I.24</b>	Courbes des taux de dissolution du phosphate par les acides fulviques (AFC et AFS <sub>B</sub> ) et de l'acide chlorhydrique.....	<b>64</b>
<b>Figure II.25</b>	Courbes des taux de dissolution du phosphate par les acides humiques (AHC et AHS <sub>B</sub> ) et des acides fulviques (AFC et AFS <sub>B</sub> ).....	<b>65</b>
<b>Figure II.26</b>	Courbes des conductivités en fonction du volume de CaCl <sub>2</sub> dans une solution d'EDTA (100 ml à 1,25 10 <sup>-3</sup> N) à pH 10,67 et dans l'eau.....	<b>68</b>
<b>Figure II.27</b>	Variation conductimétrique au cours de la complexation du calcium par l'EDTA et les acides humiques à pH variable.....	<b>69</b>
<b>Figure II.28</b>	Etude de la complexation du calcium par l'EDTA à pH constants.....	<b>70</b>
<b>Figure II.29a</b>	Etude de la complexation du calcium par les acides humiques (AHS <sub>B</sub> et AHC à pH constants (pH= 5,75).....	<b>71</b>
<b>Figure II.29b</b>	Etude de la complexation du calcium par les acides humiques (AHS <sub>B</sub> et AHC à pH constants (pH =7,10).....	<b>71</b>
<b>Figure II.29c</b>	Etude de la complexation du calcium par les acides (AHC et AHS <sub>B</sub> ) à pH constants (pH= 9,10).....	<b>72</b>
<b>Figure II.29d</b>	Etude de la complexation du calcium par les acides (AHC et AHS <sub>B</sub> ) à pH constants (pH=10).....	<b>72</b>

### Chapitre III

<b>Figure III.1</b>	Diagramme de Jablonsky.....	<b>83</b>
<b>Figure III.2</b>	spectre d'émission d'un tube fluorescent de type TLAD 15W05 Philips.....	<b>96</b>
<b>Figure III.3</b>	Schéma du principe d'un spectrophotomètre de fluorescence.....	<b>97</b>
<b>Figure III.4</b>	Spectres UV-Visible des deux acides humiques, AHS <sub>L</sub> et AHS <sub>B</sub> , à 50 mg.L <sup>-1</sup>	<b>99</b>
<b>Figure III.5</b>	Le spectre d'absorption du 2,6-diméthylphénol 2,0x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> en présence d'acide humique AHS <sub>L</sub> (50 mg.L <sup>-1</sup> ) à pH = 6,5.....	<b>99</b>
<b>Figure III.6</b>	Cinétiques de dégradation du 2,6-diméthylphénol (2,0x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> ) en présence de l'acide humique AHS <sub>L</sub> (50 mg.L <sup>-1</sup> ), pH = 6,5, en fonction du temps d'irradiation.....	<b>100</b>

<b>Figure III.7</b>	Cinétiques de dégradation du 2,6-diméthylphénol ( $2,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) en présence des l'acide humique AHS <sub>B</sub> (50 mg.L <sup>-1</sup> ), pH = 6,5, en fonction du temps d'irradiation.....	<b>100</b>
<b>Figure III.8</b>	Photoproduits formés sous excitation des acides humiques à 365 nm en présence de 2,6-DMP.....	<b>102</b>
<b>Figure III.9</b>	Spectre UV du 2,4,6-TMP à la concentration de $2,0 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> .....	<b>103</b>
<b>Figure III.10</b>	Cinétiques de dégradation du TMP par AHS <sub>L</sub> dans les milieux aéré, saturé en oxygène et désoxygénés en fonction du temps d'irradiation.....	<b>104</b>
<b>Figure III.11</b>	Cinétiques de dégradation du TMP par AHS <sub>B</sub> dans les milieux aéré, saturé en oxygène et désoxygénés en fonction du temps d'irradiation.....	<b>104</b>
<b>Figure III.12</b>	Spectre UV-Visible de la solution de la solution de coumarine à $2,0 \times 10^{-4}$ M.....	<b>106</b>
<b>Figure III.13</b>	Disparition de la coumarine en présence des acides humiques en fonction du temps d'irradiation.....	<b>106</b>
<b>Figure III.14</b>	Evolution de l'intensité du signal de la fluorescence de la coumarine avec AHS <sub>L</sub> en fonction du temps d'irradiation.....	<b>107</b>
<b>Figure III.15</b>	Evolution de l'intensité du signal de la fluorescence de la coumarine avec AHS <sub>B</sub> en fonction du temps d'irradiation.....	<b>107</b>
<b>Figure III.16</b>	Evolution de l'intensité du signal de la fluorescence de l'acide téréphtalique avec AHS <sub>B</sub> en fonction du temps d'irradiation.....	<b>109</b>
<b>Figure III.17</b>	Evolution de l'intensité du signal de fluorescence de l'acide téréphtalique avec AHS <sub>L</sub> en fonction du temps d'irradiation.....	<b>109</b>
<b>Figure III.18</b>	Evolution de la fluorescence de l'hydroxytéréphtalique en fonction du temps d'irradiation.....	<b>110</b>
<b>Figure III.19</b>	Spectre UV de l'alcool furfurylique.....	<b>111</b>
<b>Figure III.20</b>	Cinétique de dégradation de l'alcool furfurylique avec AHS <sub>L</sub> dans les milieux aéré, saturé en oxygène et saturé en azote en fonction du temps d'irradiation	<b>112</b>
<b>Figure III.21</b>	Cinétique de dégradation de l'alcool furfurylique avec AHS <sub>B</sub> dans les milieux aéré, saturé en oxygène et saturé en azote en fonction du temps d'irradiation	<b>112</b>
<b>Figure III.22</b>	Evolution des aires de la formation du pyranone dans les milieux aéré et oxygénés des AHS <sub>L</sub> et AHS <sub>B</sub> en fonction du temps d'irradiation.....	<b>113</b>
<b>Figure III.23</b>	Spectre d'absorption UV du profenofos à la concentration de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> en solution aqueuse.....	<b>116</b>
<b>Figure III.24</b>	Les spectres d'absorption du profenofos $5,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> en présence d'acide humique AHS <sub>L</sub> ou AHS <sub>B</sub> (50 mg L <sup>-1</sup> ) à pH = 6,5.....	<b>116</b>
<b>Figure III.25</b>	Profil cinétique de la transformation en milieu aéré du profenofos sous excitation des acides humiques AHS <sub>B</sub> et AHS <sub>L</sub> à 365 nm. Profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> )/ acide humique (50 mg L <sup>-1</sup> ) à pH =6,5.....	<b>117</b>

<b>Figure III.26a et b</b>	Effet de la concentration d'oxygène sur la vitesse de dégradation du profenofos sous excitation des acides humiques (a) AHS <sub>B</sub> et (b) AHS <sub>L</sub> . Profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> )/ acide humique (50 mg L <sup>-1</sup> ) à pH =6,5.....	<b>119</b>
<b>Figure III.27</b>	Disparition du profenofos sous excitation des acides humiques AHS <sub>B</sub> et AHS <sub>L</sub> à 365 nm en milieu aéré et en présence de 1% de 2-propanol. Profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> )/ acide humique (50 mg L <sup>-1</sup> ) à pH =6,5.....	<b>121</b>
<b>Figure III.28</b>	Chromatogramme HPLC du profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ).....	<b>122</b>
<b>Figure III.29</b>	Spectre de masse en mode ESI+ du profenofos.....	<b>123</b>
<b>Figure III.30</b>	Chromatogramme HPLC d'une mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> )/acide humique (50mg L <sup>-1</sup> ) irradié à 365 nm, pH = 6.5.....	<b>124</b>
<b>Figure III.31</b>	Détection sélective (a) et spectre de masse du produit P1 (b).....	<b>125</b>
<b>Figure III.32</b>	Détection sélective (a) et spectre de masse des produit P2 ; P3 et P4 (b).....	<b>126</b>
<b>Figure III.33</b>	Cinétiques d'apparition des produits sous excitation à 365 nm du mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> )/acide humique (50mg L <sup>-1</sup> ) à pH = 6,5.....	<b>128</b>

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I

<b>Tableau I.1</b>	Classification et propriétés générales des substances humiques.....	<b>6</b>
<b>Tableau I.2</b>	Composition élémentaire spécifiques des acides humiques et fulviques étudiés par Steelink .....	<b>11</b>
<b>Tableau I.3</b>	Bandes IR des principaux groupements fonctionnels observés des SH.....	<b>17</b>
<b>Tableau I.4</b>	Ratio $E_4/E_6$ des différentes substances humiques.....	<b>22</b>
<b>Tableau I.5</b>	Teneurs du COT des acides humiques dans les différentes solutions.....	<b>26</b>
<b>Tableau I.6</b>	Composition élémentaires des deux acides humiques extrait des sols.....	<b>27</b>
<b>Tableau I.6</b>	Points de neutralisations et des valeurs de pKa des acides humiques.....	<b>28</b>

### Chapitre II

<b>Tableau II.1</b>	Produits de solubilité (Ks) de la fluoroapatite (FAP) et de l'hydroxyapatite (HAP).....	<b>40</b>
<b>Tableau II.2</b>	Composition chimique du minerai de Hahotoé- Kpogamé (Togo)	<b>42</b>
<b>Tableau II.3</b>	Caractéristiques des produits chimiques.....	<b>42</b>
<b>Tableau II.4</b>	Constantes de dissociation et de stabilité de l'EDTA.....	<b>56</b>
<b>Tableau II.5</b>	Taux de dissolution du phosphate (en %) par les acides humiques extraits du compost et du sol.....	<b>61</b>
<b>Tableau II.6</b>	Masse (en g) de calcium complexé par 100 g d'acide Humique à pH constant.....	<b>73</b>

### Chapitre III

<b>Tableau III.1</b>	Potentiel d'oxydo-réduction ( $E^\circ$ ) d'agents oxydants en milieu acide pH=0 ( $T=25^\circ\text{C}$ ).....	<b>89</b>
<b>Tableau III.2</b>	caractéristiques physico-chimiques de la coumarine.....	<b>93</b>
<b>Tableau III.3</b>	caractéristiques physico-chimiques de l'acide téréphtalique.....	<b>93</b>
<b>Tableau III.4</b>	caractéristiques physico-chimiques de l'alcool furfurylique.....	<b>94</b>
<b>Tableau III.5</b>	Pourcentages des éluants utilisés en CLHP/UV.....	<b>98</b>
<b>Tableau III.6</b>	Effet de la concentration d'oxygène sur la vitesse initiale de dégradation du DMP sous excitation du mélange 2,6 DMP ( $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ )/acides humiques ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) à 365 nm.....	<b>101</b>

<b>Tableau III.7</b>	Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration d'oxygène dans le milieu.....	<b>103</b>
<b>Tableau III.8</b>	Propriétés physico-chimiques du profenofos (PFF).....	<b>115</b>
<b>Tableau III.9</b>	Vitesse initiale de dégradation du PFF en fonction de la concentration d'oxygène. Profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> )/ acide humique (50 mg L <sup>-1</sup> ) à pH 6,5.....	<b>118</b>
<b>Tableau III.10</b>	Allure théorique du massif moléculaire en fonction des isotopes.....	<b>123</b>

## INTRODUCTION GENERALE

La prise en compte de la variable "**Environnement**" dans la définition des politiques de développement durable peut être considérée comme un des faits majeurs des réflexions et initiatives sur le devenir de nos sociétés en ce début du troisième millénaire. Dès lors, la gestion, le traitement et la valorisation des déchets ménagers ou industriels et des matériaux naturels doivent faire partie intégrante de ces politiques qui visent un développement humain durable.

Les universités en général et les institutions de recherche en particulier, se doivent d'apporter leurs contributions aux efforts de protection de l'environnement. Le Laboratoire **G.T.V.D.** (**G**estion, **T**raitement et **V**alorisation des **D**échets) de l'Université de Lomé (Togo) et le Laboratoire de **P**hotochimie **M**oléculaire et **M**acromoléculaire (**L.P.M.M.**) de l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand (France) se sont engagés dans leurs activités de recherche appliquée pour un développement durable, de s'intéresser, pour le premier, à la gestion et surtout au traitement et à la valorisation des déchets et, pour le second, à la photodégradation des polluants chimiques.

C'est dans ce cadre qu'il a été entrepris au Laboratoire GTVD, une recherche sur l'élaboration de nouveaux types de fertilisants à base de la fraction organique biodégradable des déchets ménagers et industriels sélectionnés auxquels sont associées les matières minérales comme **les phosphates naturels** (source de **phosphore**) et des cendres (source de potassium).

Le présent travail qui est une composante de cette recherche, a pour objectifs généraux :

- d'une part, étudier la dissolution du phosphate naturel du Togo (une apatite non hydrosoluble) par les substances humiques extraites des sols cultivables du Togo et du compost élaboré à partir des déchets organiques biodégradables afin de rendre biodisponible par voie naturel, le phosphore contenu dans ce minerai ;
- et d'autre part, évaluer les capacités de la matière organique à induire sous irradiation solaire la phototransformation des polluants chimiques.

Ce travail s'articule autour de trois axes visant chacun un certain nombre d'objectifs spécifiques. Il s'agit de :

- *l'extraction (des sols du Togo et du compost) et la caractérisation des substances humiques.* Les substances humiques ont fait l'objet de nombreuses études développées autour de la nature chimique et de la structure de ces macromolécules pour comprendre leurs propriétés physico-chimiques et agronomiques. La maîtrise de ces propriétés permet de mieux appréhender leur rôle dans l'environnement et leurs modes d'action sur d'autres matériaux et

organismes. L'étude des substances humiques est complexe en raison de la variabilité de leur structure. Ceci est liée à leur origine, à la nature du matériel humique, aux conditions environnementales et aux méthodes d'extraction engendrant ainsi les variations de la composition des produits obtenus ;

- *l'étude de la réactivité des substances humiques avec du phosphate naturel du Togo*. L'objectif de cette étude est d'une part, l'évaluation quantitative de l'effet de dissolution des phosphates naturels par ces substances en fonction de leur concentration et des conditions acido-basiques (pH) du milieu et d'autre part, la compréhension des mécanismes qui gouvernent cette dissolution. A cet effet, une étude préliminaire de la dissolution de ce phosphate par les acides organiques et minéraux conventionnels a été envisagée ;

- *l'étude de la réactivité photochimique des substances humiques avec les polluants organiques*. Elle vise l'évaluation de la capacité de la matière organique extraite à induire sous irradiation solaire la phototransformation des polluants chimiques. En effet, au cours de ces dernières années, les besoins se sont fait sentir au niveau des techniques de dégradation des polluants organiques (colorants, pesticides, phénol et ses dérivés...) ou inorganiques (métaux lourds, fluorures etc.). Cette étude vise à contribuer à la recherche de nouveaux procédés naturels pour l'élimination des différents polluants rencontrés dans les eaux naturelles ou usées et dans les sols.

Pour une meilleure présentation des travaux réalisés et des résultats obtenus dans chaque domaine ci-dessus cité, nous avons adopté le plan suivant :

- les premières sections des trois chapitres de ce mémoire exposent l'état des connaissances bibliographiques sur les méthodes d'extraction et de caractérisation des substances humiques pour le premier chapitre, la présentation des apatites en général et les phosphates naturels exploités à Hahotoé et Kpogamé (Togo) en particulier dans le second et les généralités sur les réactions photochimiques dans le troisième ;

- dans les deuxièmes sections de chaque chapitre, nous avons présenté le matériel et les techniques expérimentales qui nous ont permis de réaliser les différentes manipulations.

- les troisièmes sections sont réservées à la présentation des résultats et de leurs analyses critiques.

Une conclusion générale clôture la rédaction du manuscrit suivie des perspectives.

*Chapitre I :*  
***EXTRACTION, CARACTERISATION CHIMIQUE ET  
STRUCTURALES DES SUBSTANCES HUMIQUES EXTRAITES  
DE DEUX SOLS ET D'UN COMPOST***

## **Introduction**

Les substances macromoléculaires naturelles qui constituent la matière organique (MO) des sols sont formées essentiellement au cours des processus de dégradation des matières végétales et animales par les microorganismes. Ces substances représentent une fraction importante du carbone organique dissous contenu dans les eaux interstitielles des sols (60-70%) et dans les eaux lacustres, fluviales et marines (30-50%) [1, 2, 3, 4,]. Elles sont, sur le plan physico-chimique, les constituants du sol les moins connus malgré les nombreux travaux qui leur ont été consacrés [5,6]. Cette fraction de la matière organique est un mélange hétérogène de biopolymères de masses moléculaires comprises entre 1000 et 300000 daltons [7].

Outre leur rôle dans la fertilisation, elles jouent un rôle considérable dans le transport, l'immobilisation et la dégradation des espèces chimiques organiques ou minérales telles que les pesticides, les composés aromatiques polycycliques ou les métaux lourds dans les sols et les eaux. Elles doivent ce rôle à leurs caractéristiques chimiques et structurales. D'un milieu à un autre, leurs structures et leurs caractéristiques diffèrent en fonction de conditions physico-chimiques telles que le pH, le taux d'humidité, la température, la composition chimique etc.

C'est pourquoi, dans le cadre de l'étude de la dissolution des phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé (Togo) par les acides organiques naturels, nous avons entrepris l'extraction et la caractérisation de ces substances de quelques sols cultivables du Togo et d'un compost.

## **I.1: Etude bibliographique**

### **I.1.1 Formation des substances humiques**

La biodégradation et les transformations physico-chimiques que subissent les matières organiques animales et végétales dans les sols ont fait l'objet de nombreux travaux [8, 9,10]. Ces transformations, conduisent à l'élaboration des substances humiques dont les natures quantitatives et qualitatives dépendent de nombreux facteurs internes et externes. Selon Duchaufour [11], l'humus résulte de la transformation des matières premières végétales (litière, en forêt), sous l'influence des conditions climatiques (humidité, température, aération) et physico-chimiques.

D'une façon générale, la matière organique végétale ou animale, composée de molécules complexes et diverses, est d'abord décomposée par une activité microbienne qui

libère les composés simples le plus souvent solubles [12]. Une partie de ces composés facilement assimilables, subit une minéralisation complète avec libération de différents composés minéraux solubles ou gazeux. Les composés les plus résistants ou les moins biodégradables comme la lignine échappent à la minéralisation. Ils servent de matériaux de base à l'édification de nouvelles molécules qui deviendront les substances humiques [13, 14, 15].

La matière organique des sols est donc composée de substances humiques et non humiques. Les substances non humiques sont des composés facilement dégradables tels que les hydrates de carbone, protéines, lipides, cires, etc.

Les substances humiques constituent une famille de composés complexes [16]. Elles sont subdivisées en trois fractions suivant leur solubilité dans l'eau ajustée à différentes conditions acido-basiques. Il s'agit des:

- ***Acides fulviques***

Les acides fulviques résultent de la solubilité plus ou moins rapide, au contact de la phase minérale, des «précurseurs» originaires des litières. Il s'agit des acides phénoliques et aliphatiques, des « polymères » phénoliques plus ou moins colorés, des chaînes de saccharides et des polypeptides. Ces composés se polymérisent rapidement dans le sol, suivant les conditions écologiques locales, et l'activité microbiologique globale. Les acides phénoliques et les polymères constituent le « noyau » de la macromolécule fulvique, les autres composés forment les chaînes latérales.

- ***Acides humiques***

Les acides humiques au début de leur formation sont plus proches des acides fulviques. Ils sont d'autant plus polymérisés, que la « charge minérale » est plus forte. Leurs chaînes sacchariques ou peptidiques latérales sont moins importantes par rapport au noyau phénolique. La distinction acide fulvique - acide humique dans la première phase d'évolution de ces substances, apparaît donc comme artificielle. Par contre, c'est au sein de l'ensemble des acides humiques qu'intervient une distinction fondamentale. Car il existe deux groupes d'acides humiques:

- les acides humiques «*jeunes*» peu polymérisés et proches des acides fulviques sont des composés qui résistent moins à la biodégradation microbienne. Ils sont « bruns » et résultent de la polymérisation rapide de composés hydrosolubles par oxydation enzymatique [17]. Les acides humiques « jeunes » offrent un « turnover » du carbone relativement rapide [18,19].

- les acides humiques «*évolués*» sont de grosses molécules, à noyau phénolique très important par rapport aux chaînes latérales et de couleur « grise ». Leur liaison avec les argiles est très intime. Ces macromolécules sont résistantes à la biodégradation microbienne. Ceci explique « l'âge moyen » mesuré au  $^{14}\text{C}$  très élevé de l'humus des sols qui est riche en ces acides humiques [20].

- **Les humines**

Il s'agit d'une forme d'humus très complexe qui est un mélange hétérogène de plusieurs formes dont trois ont été mises en évidence par voie expérimentale. Cette forme d'humus non extractible est difficilement séparable de la matière organique fraîche. Le bromure d'acétyle a été employé [21] pour réaliser cette séparation.

Les principales propriétés des acides fulviques et humiques sont récapitulées dans le tableau I.1

**Tableau I.1:** Classification et propriétés générales des substances humiques [22]

Acide fulvique		Acide humique	
Acide crenique	Acide apocrenique	AH brun	AH gris
Jaune clair	Marron jaune	Marron foncé	Noir-gris
————— <b>Augmentation du degré de polymérisation</b> —————>			
<b>2000</b>	Augmentation de la masse moléculaire	—————>	800000
<b>45%</b>	Augmentation du taux de carbone	—————>	62 %
<b>48 %</b>	Diminution du taux d'oxygène	—————>	30 %
<b>1400</b>	Diminution de l'acidité	—————>	500

La masse moléculaire est en g/mol (dalton)

L'acidité est en g.mmoles<sup>-1</sup>

## I.1.2 Structures et propriétés des substances humiques

### I.1.2.1 Structures

Les études des structures [23,24,25], basées sur l'examen des produits de dégradation chimique permettent d'attribuer aux matières humiques le schéma général de constitution reproduit dans les figures ci-dessous.

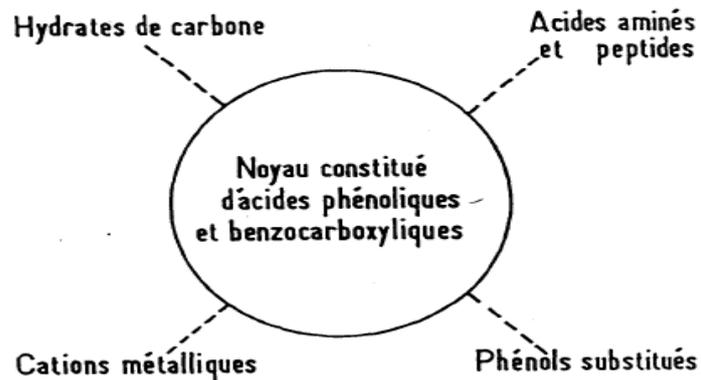


Figure I.1: Représentation schématique des matières humiques [26]

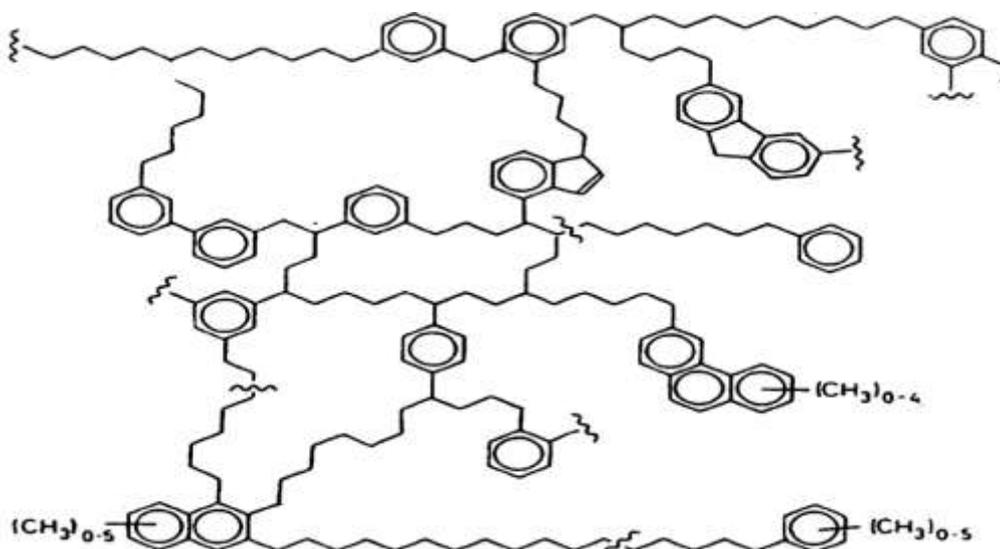


Figure I.2. Proposition de structure schématique d'un noyau d'acide Humique [24].

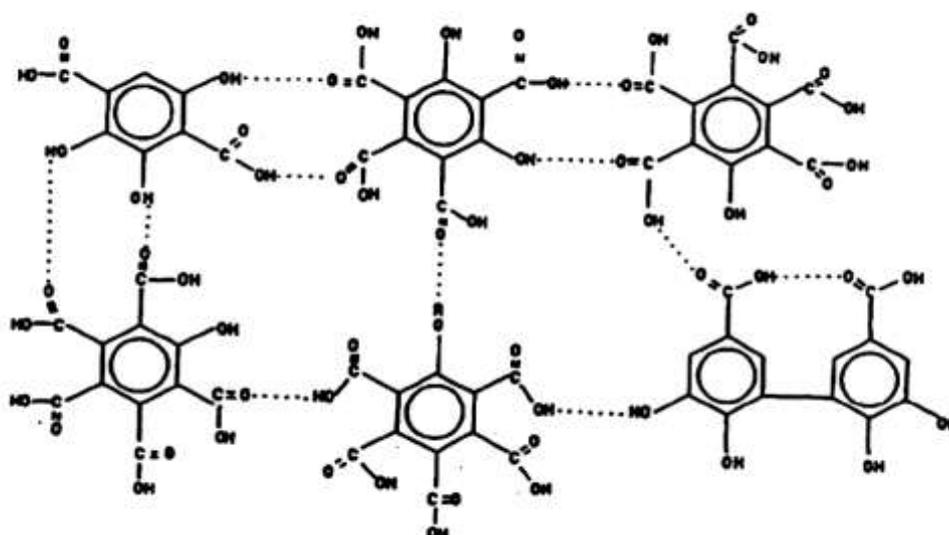
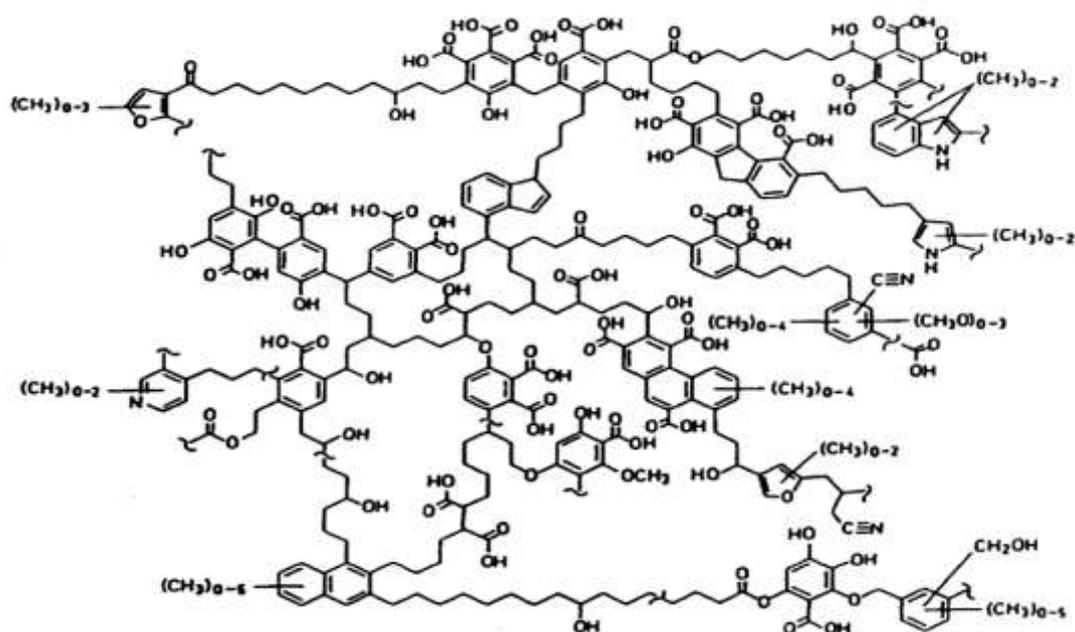


Figure I.3: Proposition de structure d'un noyau d'acide fulvique [27].

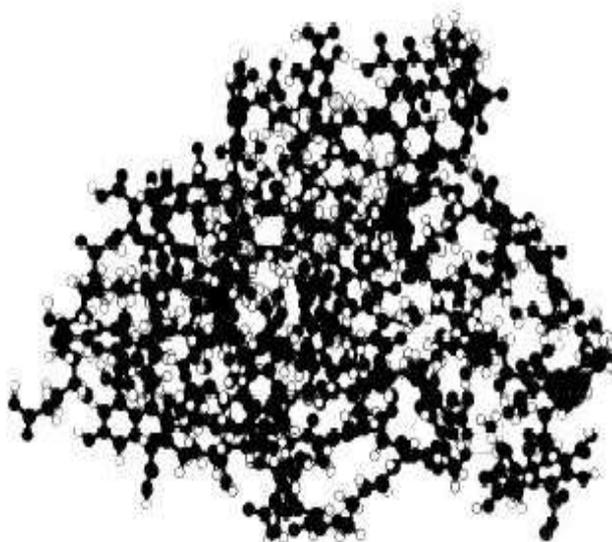
Le noyau est composé de cycles benzéniques. Schulten a proposé une structure plus détaillée [24], (Figure I.2). Il est également présenté la structure d'un modèle d'acide humique basée sur des études de pyrolyse, proposée par Schulten et Schnitzer (Figure I.4).



**Figure I.4.** Structure schématique biomoléculaire de l'acide humique [25]

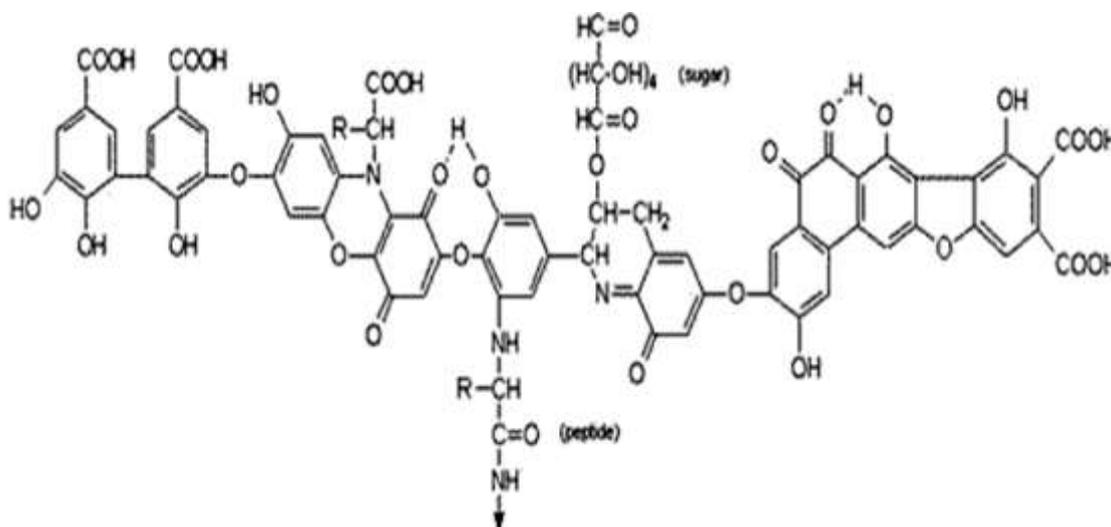
Certains auteurs attribuent aux substances humiques une structure polymérique [15,25] dans laquelle, les réarrangements structuraux se produisent comme dans les autres macromolécules biologiques telles que les protéines, polysaccharides, acides nucléiques, ou la lignine [28]. Wershaw [29,30] a montré que les substances humiques sont constituées d'un certain nombre d'oligomères et de composés simples qui résultent de la décomposition partielle des résidus de plantes pour former des agrégats mixtes. D'après cet auteur, les agrégats humiques sont retenus entre eux par des liaisons faibles tels que les ponts hydrogène et les interactions hydrophobes. En prenant en considération un concept micellaire, Tanford [31] suggère que l'intérieur des micelles humiques est constitué par une zone hydrophobe, les composés très chargés ou polaires se trouvant à la surface extérieure.

Parallèlement, Schnitzer et Khan 1972[23], et plus récemment Schulten et Leinweber [16] et Schulten et Schnitzer [32] (Figure I.5) proposent une structure tridimensionnelle des substances humiques comportant des vides, qui peuvent être d'excellents sites d'adsorption de composés hydrophobes tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [33]. Engebretson et Wandruska [34], utilisant un pyrène marqué par fluorescence ont apporté expérimentalement des preuves en faveur de ce modèle micellaire.



**Figure I.5:** Structure tridimensionnelle des substances humiques [16,32]

Comme on peut le constater, il est difficile de définir une structure exacte de l'acide humique. Il est cependant important de définir les principaux groupements fonctionnels présents dans cet acide et qui sont responsables de sa réactivité. Il s'agit essentiellement des groupements carboxyliques (-COOH), phénoliques et alcooliques (OH), carbonyles (CO), des quinones, des cétones (-CO-) et amines (-NH-) comme l'indique la figure I.6 représentant le schéma d'un acide humique.



**Figure I.6:** Structure modèle d'acide humique selon Stevenson (1982) [35].

Les structures moléculaires proposées dans les figures ci-dessus expliquent pourquoi les matières humiques présentent un réseau à la fois ferme et lâche, susceptible de retenir des corps tels que des métaux et leurs oxydes et hydroxydes, des molécules organiques aussi diverses que des acides gras, des phtalates dialkylés, des hydrates de carbone, des peptides, etc. Cette fixation s'exerce aussi à l'égard de toute une série de produits organiques artificiels,

en particulier des substances toxiques utilisées comme insecticides. Tous ces corps sont retenus en fonction de la grandeur de leurs molécules ou leurs ions et de l'importance des sites disponibles, propres aux groupements oxygénés des matières humiques.

En bloquant certaines de ces fonctions, par une alcoylation par exemple, on peut évaluer la part qui revient à chacune d'elles dans l'action de rétention des corps organiques et minéraux. Cette rétention est particulièrement marquée dans l'eau, milieu où les champs électrostatiques pourront exercer pleinement leur effet.

### **I.1.2.2 Propriétés**

Sur la base de la description structurale ci-dessus, Sposito [36] a classé les comportements d'acides humiques en quatre propriétés à savoir:

- la polyfonctionnalité : l'existence d'une variété de groupements fonctionnels et leur large réactivité typique aux mélanges de polymères hétérogènes,
- la charge macromoléculaire : le développement d'une charge négative sur le squelette macromoléculaire qui affecte la réactivité des groupements fonctionnels et la conformation de la macromolécule,
- l'hydrophilicité : la tendance à former des fortes liaisons hydrogène avec des molécules d'eau solvant les groupes polaires comme COOH et OH,
- la labilité structurale : la capacité à former des associations intermoléculaires et à changer de conformation moléculaire en réponse aux changements des conditions de pH, d'oxydoréduction, de concentration d'électrolyte et de complexation de ses groupes fonctionnels.

### **I.1.3 Extraction des substances humiques**

Les propriétés de la matière organique du sol et plus particulièrement des substances humiques, ne peuvent être bien étudiées qu'à l'état libre, donc débarrassées de ses composants inorganiques (sable, argile et autres constituants inorganiques). La séparation de la matière humique de la matrice inorganique du sol constitue donc une première étape dans l'étude des propriétés acide-base et de complexation de celle-ci [37]. L'extraction des matières humiques des sols a fait l'objet de nombreux travaux. On ne pourra pas passer en revue dans le cadre de la présente étude, les différentes techniques qui ont été proposées. Cependant nous pouvons citer des auteurs comme Weissmuller, cité par Flaig et Stevenson [35,38] qui ont réalisé des études comparatives des extractions d'acides humiques et fulviques avec différents solvants dont les principaux sont:

- Solution aqueuse de soude 1%, utilisée à chaud ou à froid, précédée d'un traitement à l'acide chlorhydrique de concentration 2 à 5% chaud ou froid ;

- Solution aqueuse de pyrophosphate de sodium 0.1M utilisé à chaud ou à froid ;

- Solution aqueuse d'un mélange de pyrophosphate et de soude.

FLAIG [38] préconise donc l'emploi de la méthode de Kononova et Belchikova [39] qui utilise un mélange  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,1M + NaOH 0,1M avec un rapport sol/liquide de 5/100. Duchaufour et Jacquin [40] ont présenté une méthode basée sur plusieurs extractions successives dont les principales étapes sont :

- élimination des matières végétales légères par des liqueurs organiques lourdes (mélange alcool/bromoforme) ;

- extraction des matériaux humiques solubles par des solutions à pH croissant qu'on utilise successivement sur le même échantillon. Il s'agit des solutions de pyrophosphate tamponné à pH 7 par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de pyrophosphate 0,1 M à pH 9,8 et de soude 0,1M à pH 12.

Cette méthode permet une extraction assez complète et reproductible de la matière humique du sol mais elle est un peu longue, et le bromoforme est un produit toxique.

## I.1.4 Caractérisations des acides humiques

Les méthodes de caractérisation des substances humiques sont nombreuses et variées. On distingue deux axes de caractérisation : le premier axe est composé des techniques destructives et le second par des procédés non destructifs [5, 6, 23, 41, 42,43].

### I.1.4.1 Composition élémentaire

Les deux éléments importants des acides humiques et des acides fulviques sont le carbone et l'oxygène. Les teneurs en carbone, en oxygène, en azote, en soufre, etc. sont consignées dans le tableau suivant :

**Tableau I.2:** Composition élémentaire spécifique des acides humiques et fulviques étudiés par Steelink [44].

Elément	Acides humiques	Acides fulviques
Carbone	53,8-58,7 %	40,7-49,8 %
Oxygène	32,8-38,3 %	39,7-49,8 %
Hydrogène	3,2-6,2 %	3,8-7,0 %
Azote	0,8-4,3 %	0,9-3,3 %
Soufre	0,1-1,5 %	0,1-3,6 %

Les teneurs en carbone des acides humiques sont supérieures à celles des acides fulviques. Par contre, la concentration en oxygène dans les acides fulviques est supérieure à celle des acides humiques. Ceci est dû au fait que les acides fulviques contiennent plus de groupements carboxylique (COOH) et les hydrates de carbone. Le rapport H/C est inversement proportionnel à l'aromaticité ou au degré de condensation. Le calcul du taux de cendres permet de déterminer en pourcentage massique, le taux d'impuretés minérales contenues dans l'échantillon de substance humique. Il se calcule suivant la formule ci-dessous :

$$\tau = \frac{W_c}{W_s} \times 100 \quad [44]$$

$W_C$  est la masse de l'échantillon après calcination pendant 6 heures à 800 °C,

$W_S$  est la masse de l'échantillon après séchage pendant 16 heures à 80 °C.

#### **I.1.4.2 Méthodes physiques de caractérisation destructives[5,6,23,41-43]**

Il existe deux types de méthodes de dégradation : chimiques (hydrolyse, réduction, oxydation) et thermique (pyrolyse). Les techniques destructives sont utilisées pour dégrader, fragmenter, hydrolyser les macromolécules en altérant pas (ou peu) les chaînons libérés. Elles aboutissent à des sous unités ou monomères, représentatifs d'unités structurales de base des macromolécules humiques.

Les méthodes chimiques relèvent de l'analyse classique. Il s'agit de la détermination de la composition élémentaire (C, H, N, O), de l'identification des monomères constitutifs formant les molécules humiques, etc.

L'hydrolyse et la méthylation assistées thermiquement (THM) et associées à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (THM-GC-MS permettent d'identifier des constituants et de déterminer les précurseurs biochimiques des molécules présentes dans les substances humiques.

La pyrolyse permet d'obtenir des sous-unités ou monomères, représentatifs d'unités structurales principales des macromolécules humiques. Le couplage de la pyrolyse, avec des méthodes de séparation telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la chromatographie liquide haute performance (CLHP), ou encore la spectroscopie de masse permettent l'identification des différentes fractions.

Toutes ces méthodes restent limitées par l'impossibilité de savoir comment sont assemblés les monomères.

### **I.1.4.3 Méthodes physiques de caractérisation non destructives [5,6,23,41-43]**

Les méthodes physiques non destructives concernent l'étude de la structure des substances humiques et de leur conformation tridimensionnelle (ou structure secondaire).

Parmi les procédés non destructifs utilisés, on peut citer : la spectroscopie UV- visible, la spectroscopie IR (Infrarouge), la spectroscopie ESR (Electron Spin Résonance), la spectroscopie de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et la spectroscopie paramagnétique nucléaire, la diffraction aux rayons X, la microscopie électronique et la diffraction électronique. Ces techniques permettent d'obtenir des informations sur les substances sans les transformer ni les dégrader et parfois sans les extraire à savoir :

- les informations relatives aux structures moléculaires (nature des groupes fonctionnels, liaisons, environnement atomiques) ;
- les propriétés colloïdales qui renseignent sur la taille et la forme des particules, les propriétés tensioactives ;
- les indications sur les propriétés électriques (charges électriques, polarité).

## **I.2 - Matériels et méthodes**

### **I.2.1 Les réactifs chimiques**

#### **- *Acide sulfurique ( $H_2SO_4$ )***

L'acide sulfurique utilisé au cours de nos manipulations est une solution commerciale concentrée étiquetée 95 à 97% en pureté du laboratoire PROLABO-NORMAPUR. Sa masse molaire est de 98,08 g et sa densité est égale à 1,84.

#### **- *Acide chlorhydrique (HCl)***

La solution concentrée d'acide chlorhydrique provient du laboratoire PROLABO-NORMAPUR de pureté 65%. Sa masse molaire est de 63,01g et de densité égale à 1,40.

#### **- *Hydroxyde de sodium***

Nous avons utilisé, un produit commercial en pastille de pureté 99,99% du laboratoire Jeulin. Sa masse molaire est de 40,00 g.

### **I.2.2 Méthodes d'extraction et de purification**

#### **I.2.2.1 Extraction des substances humiques (SH)**

Les extractions des substances humiques sont réalisées à l'aide d'une solution alcaline de NaOH (0,1N) après un prétraitement aqueux ou acide.

Dans les cas des sols, celui-ci est broyé et tamisé au tamis 0,5 mm. Le rapport sol/réactif est de 5/100 pour chaque extrait. Le mélange de 10 g de sol et 200 mL de HCl (2M) est soumis à une agitation pendant une demi-heure. L'opération est répétée deux fois. Chaque agitation est suivie d'une centrifugation et le surnageant décanté sur filtre. Le culot de sol est lavé à l'eau jusqu'à un pH de 4,5-5 à la fin de cette première opération. Après lavage, le sol est introduit dans 200 mL de NaOH 0,1M. Le mélange est agité pendant 4 heures. Le liquide d'extraction est centrifugé et décanté sur filtre 0,45 µm. L'opération est aussi recommencée deux fois. Les surnagants sont conservés à 4°C.

Dans les cas des composts, les échantillons de compost (15 g) sont délipidés en les traitants avec un mélange du solvant chloroforme- méthanol (2 :1) ; les résidus des échantillons sont évaporés sous azote pour éliminer le reste du solvant [45]. Les échantillons sont ensuite traités avec de l'eau distillée (3 fois) pour éliminer les substances solubles non humiques (sucres, protéines) susceptibles d'interférer avec les substances humiques [46]. L'extraction des substances humiques est réalisée à l'aide de la soude 0,1 M (40 mL) à plusieurs reprises jusqu'à l'obtention de solution incolore, après centrifugation à 5000 g.mn<sup>-1</sup>.

Après centrifugation et filtration, les solutions regroupées pour chaque échantillon ont été traitées avec l'acide sulfurique 1,5 M (24H à 4 °C) pour séparer les acides humiques et les acides fulviques. Après isolation des surnagants d'acides fulviques, les acides humiques sont resolubilisés dans la solution de soude (0,1N). Les analyses chimiques sont effectuées sur les acides humiques lyophilisés après une étape de dialyse pour éliminer les sels en excès.

### **I.2.2.2 Purification des produits**

#### **- La dialyse**

Les substances humiques extraites, avant d'être analysées doivent être purifiées par dialyse. Cette technique permet de séparer les molécules selon leur poids moléculaire grâce à l'utilisation de membranes semi-perméables dont les pores permettent aux particules de petite taille (ions, solvants) de diffuser à travers la membrane. Les molécules de taille plus importante sont conservées à l'intérieur de la membrane.

Au cours de nos travaux, nous avons utilisé des membranes d'ester cellulose de porosité 1000 Da (Spectra/Por CE®). Pour éviter la détérioration de ces membranes, le pH initial des solutions de substances humiques est ramené à 7,3 avec 5 ml d'HNO<sub>3</sub> (1N), respectant ainsi les conditions d'utilisation du manufacturier. Les membranes de 30 cm de long sont remplies de 50 ml de solution à dialyser contre 5 litres d'eau distillée pendant 4 jours. Le

renouvellement de l'eau de dialyse s'effectue toutes les 24 heures. Le suivi journalier de la conductivité de cette eau permet d'observer l'avancement du processus qui prend fin lorsque cette conductivité devient constante et proche de 0. Les échantillons purifiés sont conservés à 4°C avant d'être lyophilisés.

### - *La lyophilisation*

La réalisation de certaines analyses nécessite des échantillons en phase solide. Une étape de lyophilisation permet d'éliminer l'eau des échantillons par congélation et sublimation. A l'aide de l'appareil Christ  $\alpha$  1-2, nous avons réalisé la lyophilisation de nos échantillons purifiés congelés dans l'azote liquide dans des conditions thermodynamiques permettant la sublimation des molécules d'eau (- 49°C et 0,05 atm). Après 4 jours de lyophilisation les échantillons solides sont stockés dans un dessiccateur à l'obscurité.

## **I.2.3 Les méthodes de caractérisation**

### **I.2.3.1 Analyse élémentaire d'un échantillon de SH et détermination du carbone organique totale d'une solution de SH**

#### *Analyses élémentaires d'un échantillon des SH*

L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition chimique centésimale des substances humiques. De par leur nature organique, les constituants majeurs des substances humiques sont le carbone et l'oxygène. On y trouve également l'hydrogène, l'azote, le soufre etc. [47]. L'analyse élémentaire a pour but de connaître les teneurs des éléments ci-dessus cités.

#### *Détermination du carbone organique total d'une solution des SH*

Ainsi, la mesure du Carbone Total Organique (COT) permet de déterminer la teneur en carbone organique dans les différentes solutions des substances humiques utilisées.

Pour ce faire, on détermine d'abord, la concentration en carbone total de l'échantillon (CT) en transformant la totalité du carbone (CI + COD) de l'échantillon en dioxyde de carbone et ensuite, la teneur en carbone inorganique (CI).

La concentration en carbone organique dissous (COD) qui présente aussi la concentration en carbone organique total (COT) de l'échantillon est égale à la différence entre le CT et le CI (carbone inorganique) :  $COT = CT - CI$ .

Dans la pratique, le dosage comprend les étapes suivantes:

**1<sup>ère</sup> étape:** L'échantillon est prélevé par une micro-seringue automatique (ou manuellement) puis introduit via une vanne 4 voies dans un tube en quartz rempli de catalyseur de platine et placé à l'intérieur d'un four chauffé à 680°C.

**2<sup>ème</sup> étape:** Le dioxyde de carbone issu de la combustion du carbone organique et du carbone inorganique présent initialement dans l'échantillon est purgé par un gaz vecteur qui est un mélange d'air ou d'oxygène. Il est transféré à l'aide de ce vecteur vers le détecteur Infra Rouge Non Dispersif (**IRND**) via le réacteur IC, un système d'assèchement, un piège à chlorure et un filtre à poussières montés en série. La réponse du détecteur est visualisée sous la forme d'un pic dont la surface est proportionnelle à la concentration en carbone total de l'échantillon.

**3<sup>ème</sup> étape:** A la fin de l'analyse du CT, une deuxième prise d'essai de l'échantillon est prélevée et envoyée directement dans le réacteur CI contenant de l'acide phosphorique en excès. Le carbone inorganique est alors transformé en CO<sub>2</sub> qui est envoyé vers le détecteur **IRND** après assèchement. Le détecteur intègre l'aire sous pic qui est proportionnelle à la concentration en carbone inorganique (CI) de l'échantillon.

**4<sup>ème</sup> étape:** Le logiciel de commande de l'appareil calcule automatiquement la concentration en carbone organique total (**COT**).

#### **- Etalonnage**

Comme pour toute méthode analytique, il est nécessaire d'étalonner l'appareil avec les solutions standards pour une meilleure précision des analyses. Le nombre et les concentrations de ces solutions standards dépendent des concentrations des échantillons à analyser. Ainsi, pour des échantillons présentant des concentrations en **CI** et en **COT** relativement importantes, un étalonnage à un ou deux points passant par l'origine est suffisant. En cas général, on privilégie un étalonnage à 3 points en fractionnant l'échelle des concentrations en plusieurs gammes: 0-10 mg.L<sup>-1</sup>; 10-50 mg.L<sup>-1</sup>; 25-80 mg.L<sup>-1</sup>. Cette fragmentation permet de minimiser les quantités d'échantillon à injecter (sauvegarde du catalyseur) et d'obtenir des pics d'aire maximale pour lesquels l'erreur d'intégration est minimale. Cette méthode que nous avons utilisée pour effectuer les tests de validation et les applications. Les solutions mères sont préparées de la façon suivante :

- la solution mère d'étalonnage (500 ou 1000 mg.L<sup>-1</sup> de CT) est préparée à partir de biphtalate de potassium et d'eau ultrapure (milliQ) fraîchement préparée. Ce composé organique a été choisi car il est facilement soluble dans l'eau et présente un point de fusion élevé, deux caractéristiques qui confèrent à la solution mère, une bonne stabilité dans le

temps. Le poids moléculaire du biphthalate de potassium est de  $204,23 \text{ g.mol}^{-1}$ , dont 96 g de carbone. Elle est conservée à  $4^\circ\text{C}$  à l'abri de la lumière et est renouvelée tous les mois. Les solutions étalons sont préparées en diluant des quantités connues de la solution mère dans l'eau milliQ.

- la solution mère ( $500$  ou  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  de CI) est préparée à partir de deux sels: le carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $105,99 \text{ g.mol}^{-1}$  dont 12 g de carbone) et l'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$  ( $84,01 \text{ g.mol}^{-1}$  dont 12 g de carbone). Le carbonate de sodium doit préalablement être chauffé durant une heure à  $285^\circ\text{C}$  avant d'être refroidi en dessiccateur. Les solutions étalons seront préparées à partir de cette solution mère par dilution à l'eau milliQ

Les mesures du carbone organique total dissous ont été réalisées à l'aide d'un analyseur *SHIMADZU TOC 5050A* qui permet de suivre la minéralisation des acides humiques lors de leurs dissolutions dans les différentes solutions. Ces analyses ont été effectuées seulement sur les deux acides humiques qui ont été utilisés dans le troisième chapitre portant sur les réactivités photochimiques.

### I.2.3.2 Analyse à l'IR

La spectrophotométrie infrarouge donne des renseignements sur les groupements fonctionnels portés par le composé étudié.

**Tableau I.3** : Bandes IR des principaux groupements fonctionnels observés des SH [48-55].

Bandes et pics ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupements Fonctionnels
<b>3300-3400</b>	Liaison H de OH des alcools, phénol, des acides carboxyliques aussi bien que des liaisons H de N-H
<b>2920-2930</b>	C-H des structures alkyles ou des méthoxyles
<b>1630-1650</b>	C=C aromatiques, C=O amide I, cétones et quinone
<b>1600</b>	C=C aromatiques, C=O, COO-
<b>1540-1550</b>	Amides II
<b>1400</b>	OH de phénols, COO-, -CH <sub>3</sub>
<b>1260-1200</b>	Amides III ou C-O-C des esters aromatiques
<b>1200-1100</b>	Amide III, acides ou alcools aliphatiques, déformations C-O et O-H des groupements carboxyliques des carbohydrates, C-O des aryles esters, des esters, particulièrement des composés organo-sulfurés
<b>1170-1030</b>	-C-O-C des carbohydrates, esters aromatiques, groupements Si-O-C

Les fréquences d'absorption des IR des principaux groupements fonctionnels, l'attribution et l'interprétation des bandes ont été basées sur les références [48-55] et sont consignées dans tableau I.3

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier de nos échantillons d'acides humiques, ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre *PERKIN ELMER FT-IR, SPECTROMETER PARAGON 1000* dans le domaine de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , en utilisant une pastille de KBr (1 mg d'échantillon d'acide humique pour 9 mg de KBr solide) à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont Ferrand (ENSCCF).

### I.2.3.3 Analyses à l'UV-Visible

La spectroscopie UV - visible est une technique utilisée par de nombreux auteurs pour caractériser les substances humiques [56-59]. L'absorption des radiations électromagnétiques dans les domaines des UV (200 - 400 nm) et du visible (400 – 800 nm) est associée à des transitions électroniques dues à l'excitation d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale supérieure.

Le rapport de Welt (ratio  $E_4/E_6$ ) est utilisé pour caractériser les substances humiques. Il est déterminé à partir de la mesure des absorbances à 472 nm ( $E_4$ ) et 665 nm ( $E_6$ ) de solutions humiques diluées. De nombreux paramètres agissent sur la valeur de ce rapport et rendent son interprétation difficile :

- Le ratio  $E_4/E_6$  varie selon le type d'extrait humique. D'après certains auteurs, sa valeur est indépendante de la concentration en matières humiques [23,60-61]. Il faut cependant noter que la mesure des absorbances à 472 nm et 665 nm est impossible pour des solutions humiques concentrées [23,60-61].
- Le ratio  $E_4/E_6$  varie inversement au poids moléculaire des substances. Celles dont le poids moléculaire est élevé (acides humiques) présentent un ratio inférieur à 5. Les acides fulviques dont le poids moléculaire est faible ont un ratio compris entre 5 et 10 [60].

Le ratio dépend donc des teneurs de la matière en carbone, en oxygène, en groupements carboxyliques et de l'acidité totale des molécules. Un faible ratio signifie que la matière humique est riche en carbone et pauvre en oxygène, en groupements carboxyliques et une faible acidité totale (caractéristiques des acides humiques). Inversement, un ratio élevé indique une faible teneur en carbone, une forte teneur en oxygène, en groupements carboxyliques et une acidité totale importante (caractéristiques des acides fulviques).

- La valeur du ratio  $E_4/E_6$  augmente avec le pH jusqu'à des valeurs comprises entre 6 et 8.

Pour déterminer le ratio, les solutions des substances humiques sont diluées avec de l'eau distillée pour atteindre une concentration comprise entre 200 et 400 mg.L<sup>-1</sup>. Le pH est ajusté entre 6 et 8 [60,61]. La densité optique est mesurée à l'aide des cuves en quartz à 472 et 665 nm. Le zéro est établi avec de l'eau distillée.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption UV-visible de nos solutions à l'aide d'un spectrophotomètre *CARY 3* à double faisceau parallèle couplé à un ordinateur pour la mémorisation et le retraitement des spectres. La précision de l'appareil est de  $\pm 0,002$  de densité optique. Les échantillons de SH sont dilués dans de l'eau distillée pour atteindre une concentration comprise entre 200 et 300 mg.L<sup>-1</sup> et leur pH est ajusté entre 6 et 7 [60,61].

### **I.3 Résultats et discussion**

Une fois extraites, les substances humiques sont caractérisées de manière la plus complète possible en utilisant les techniques décrites ci-dessus.

#### **I.3.1 Analyses macroscopique et microscopique des substances humiques**

La présence des substances humiques dans un milieu est classiquement mise en évidence à travers leurs couleurs en solution [62]. C'est ainsi que:

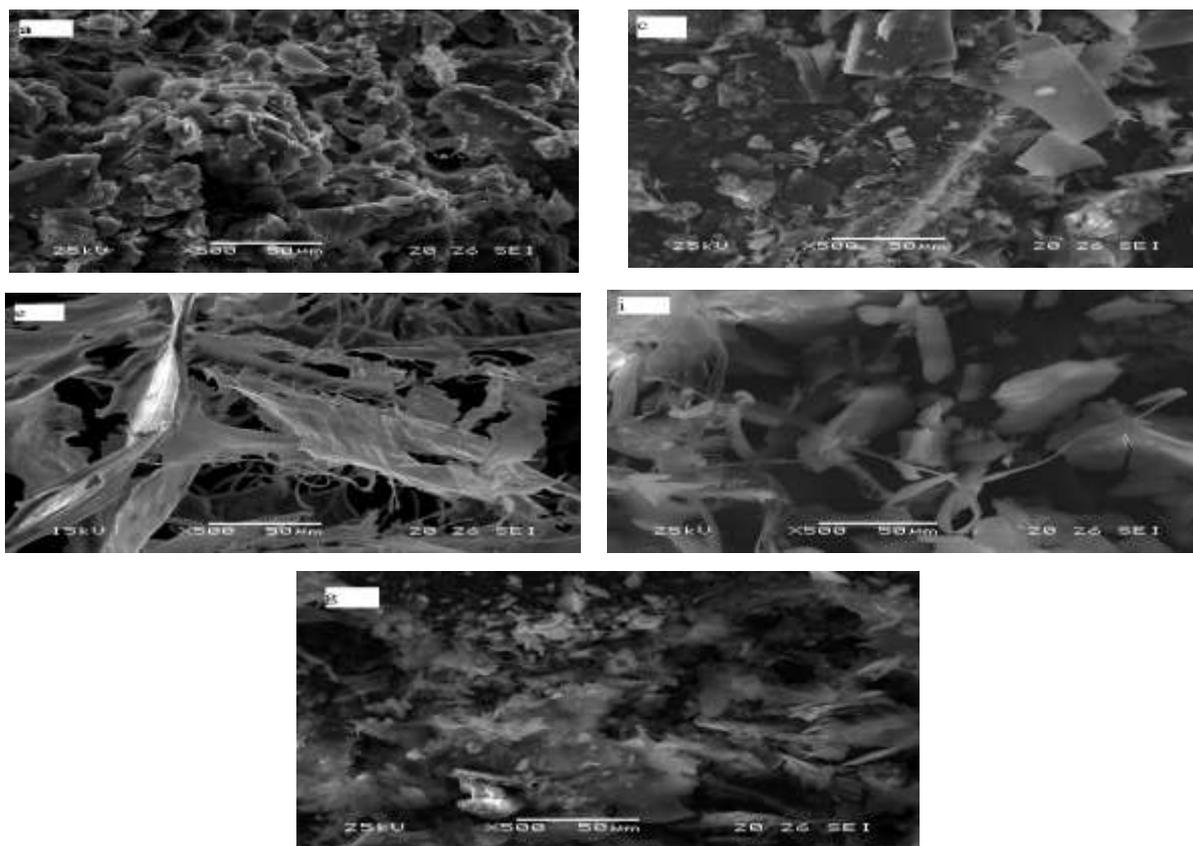
- l'humine est une fraction insoluble dans l'eau et de couleur noire ;
- les acides humiques (AH) sont de couleurs bruns ou noirs. Ils sont solubles en milieu basique et insolubles en milieu fortement acide (pH<2) ;
- les acides fulviques (AF), de couleur jaune sont solubles dans l'eau quelle que soit la valeur de pH.

L'absorption de la lumière étant directement liée à la concentration en noyau aromatique, la couleur des substances humiques peut fournir des indications sur la taille des molécules (Figure I.7).

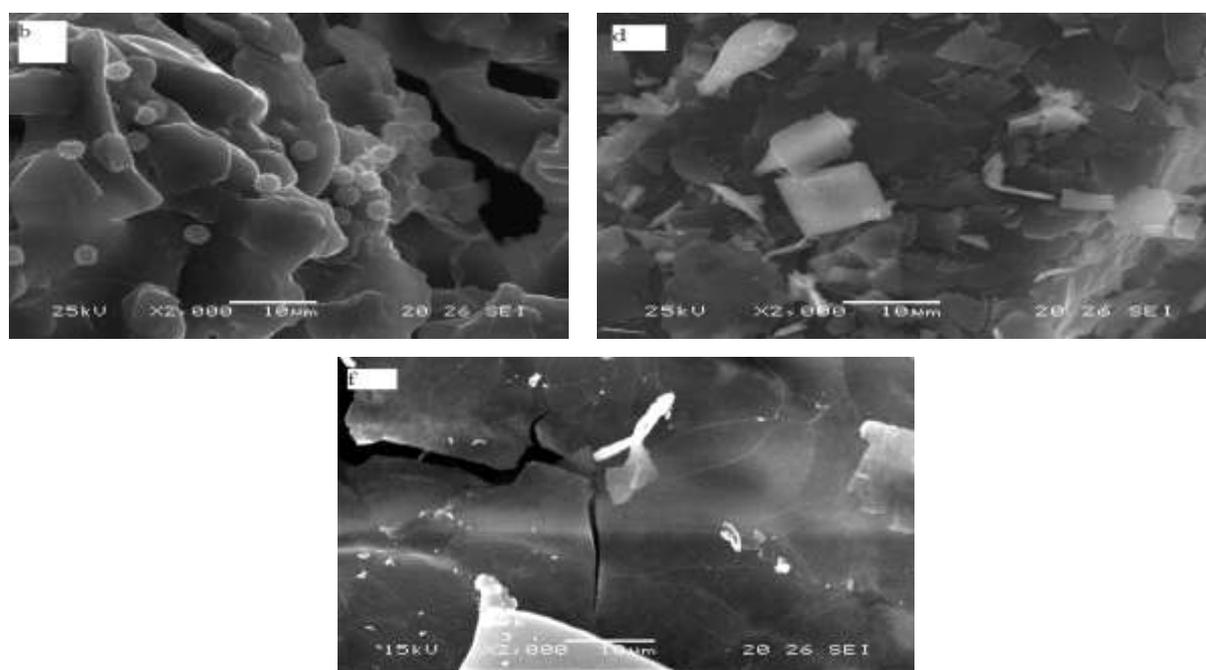
Les différentes fractions des substances humiques que nous avons extraites des sols et des composts présentent les caractéristiques ci-dessus décrites (Figure I.8). On peut ainsi constater sur les photos de cette figure que :

- les acides fulviques du sol ont une teinte très claire tendant vers le jaune, signe d'une faible teneur en carbone et les acides fulviques du compost ont une coloration jaune foncé qui indique que ces acides sont plus riches en carbone ;



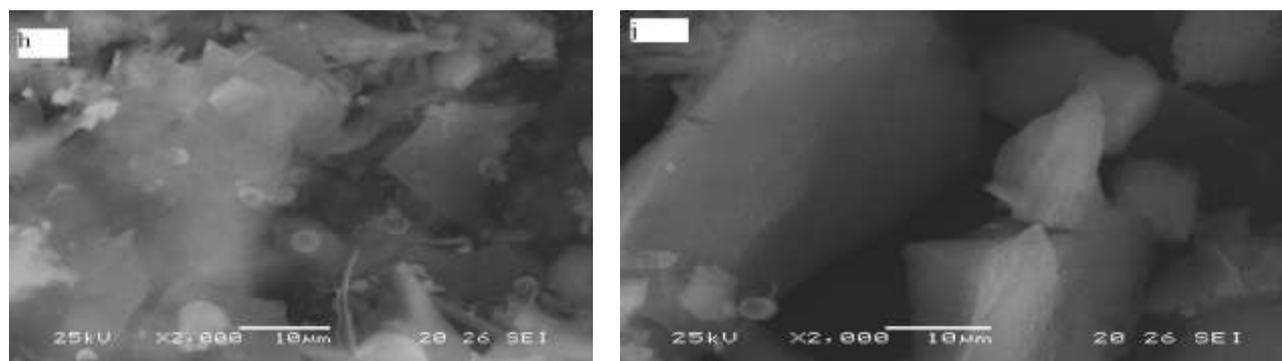


**Figure I.9 :** Clichés de substances humiques observées au **M.E.B.** avec un grossissement de 500 fois : a) AHC, c) AH<sub>L</sub>, e) AHS<sub>B</sub>, g) AFC, i) AFS<sub>B</sub>.



**Figure I.10 :** Clichés de substances humiques observées au **M.E.B.** avec un grossissement de 2000 fois : b) AHC, d) AHS<sub>L</sub>, f) AHS<sub>B</sub>.

Comme on peut le constater sur la Figure I.11, les acides humiques (cliché **h**) présentent une structure condensée et globulaire, et les acides fulviques, une structure moins dense (cliché **i**).



**Figure I.11 :** Clichés AFC (cliché **h**) et AFS<sub>B</sub> (cliché **i**) observées au **M.E.B.** avec un grossissement de 2000 fois

Les couleurs des solutions des échantillons extraits aussi bien des sols que du compost laissent croire que ces échantillons répondent aux critères de substances humiques. Pour le confirmer, nous avons réalisé une série d'analyses physico-chimiques dont nous allons présenter les résultats dans les paragraphes qui suivent.

### I.3.2 Analyse UV-Visible : rapport de Welt ( $E_4 / E_6$ )

Les résultats de l'analyse de nos échantillons par la méthode spectroscopique UV- visible sont répertoriés sur le tableau I.4. Comme décrit dans le sous paragraphe 1.2.2.4, le ration  $E_4/E_6$  sert de paramètre d'interprétation de ces résultats. C'est ainsi que nous avons obtenu le ratio de certains de nos échantillons inférieur à 5. Il s'agit des acides humiques qui possèdent une longue chaîne carbonée et un poids moléculaire élevé.

**Tableau I.4:** Ratio  $E_4/E_6$  des différentes substances humiques

	AHC	AHS <sub>B</sub>	AHS <sub>L</sub>	AFS <sub>B</sub>	AFC
$E_4/E_6$	4,895	4,185	4,965	6,165	9,420
$AH^b = 5,00$		$AF^d = 9.6$		$AF^e = 1,23$	

**b** HAs: Humic acid of soil model <sup>[23]</sup> (Schnitzer, 1972)

**d** Fulvic acid of soil model <sup>[47]</sup> (Schnitzer, 1978)

**e** Fulvic acid of compost at 180 days <sup>[33]</sup> (Amir,2005)

Les ratios de nos acides fulviques sont supérieurs à 5 ; ce qui est en parfait accord avec la littérature qui attribue cet état au faible poids moléculaire de ces acides. Il indique également

une faible teneur en carbone, une forte teneur en oxygène, en groupement carboxylique et une acidité totale importante. Ces résultats confirment ceux de la détermination du COT.

### I.3.3 Analyse à l'Infra Rouge

Les spectres infrarouges enregistrés entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  de nos échantillons sont reportés sur les figures I.12 a et b.

Les pics entre **3500 – 2800  $\text{cm}^{-1}$**  relativement large, intense et couvrant un domaine d'environ 500 à 600  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des substances humiques. Ils sont attribués principalement à l'absorbance des groupements O-H des différentes fonctions, des groupements N-H [35,63,64]. Ceci est en parfait accord avec les modèles macromoléculaires proposés pour les matières humiques notamment par Schulten [25,65] qui a supposé qu'une abondance de groupements hydroxyles et les possibilités d'enroulement favorisant l'établissement de liaisons hydrogènes intramoléculaires seraient à l'origine de la largeur du pic et de son intensité.

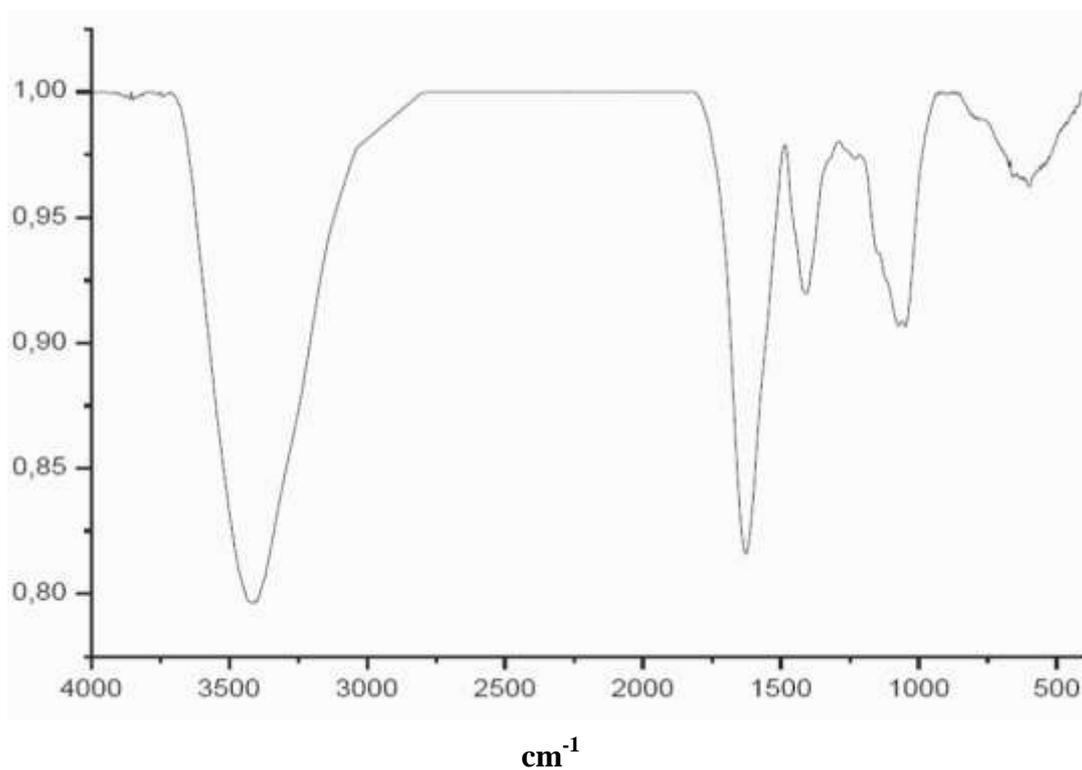
Le deuxième groupe de raies bien définies est situé dans la région de **1700 – 1500  $\text{cm}^{-1}$** . Selon certains auteurs, l'absorption des radiations IR dans cette région est principalement due aux vibrations de doubles liaisons C=C dans les systèmes aromatiques conjugués avec les groupements carboxyliques ou carbonyles [48-55]. Notons qu'il est signalé que les vibrations angulaires des liaisons O-H dans la molécule d'eau absorbent dans une bande centrée à **1600  $\text{cm}^{-1}$** , ces vibrations pourraient donc contribuer à l'absorbance vers **1500  $\text{cm}^{-1}$**  pour nos échantillons qui ne sont pas du tout secs.

Nous attribuons les pics moins intenses aux alentours **1400  $\text{cm}^{-1}$**  aux structures aliphatiques. En effet, il est signalé dans la littérature cette région correspondrait aux vibrations de valence des liaisons C-H dans une structure aliphatique [64].

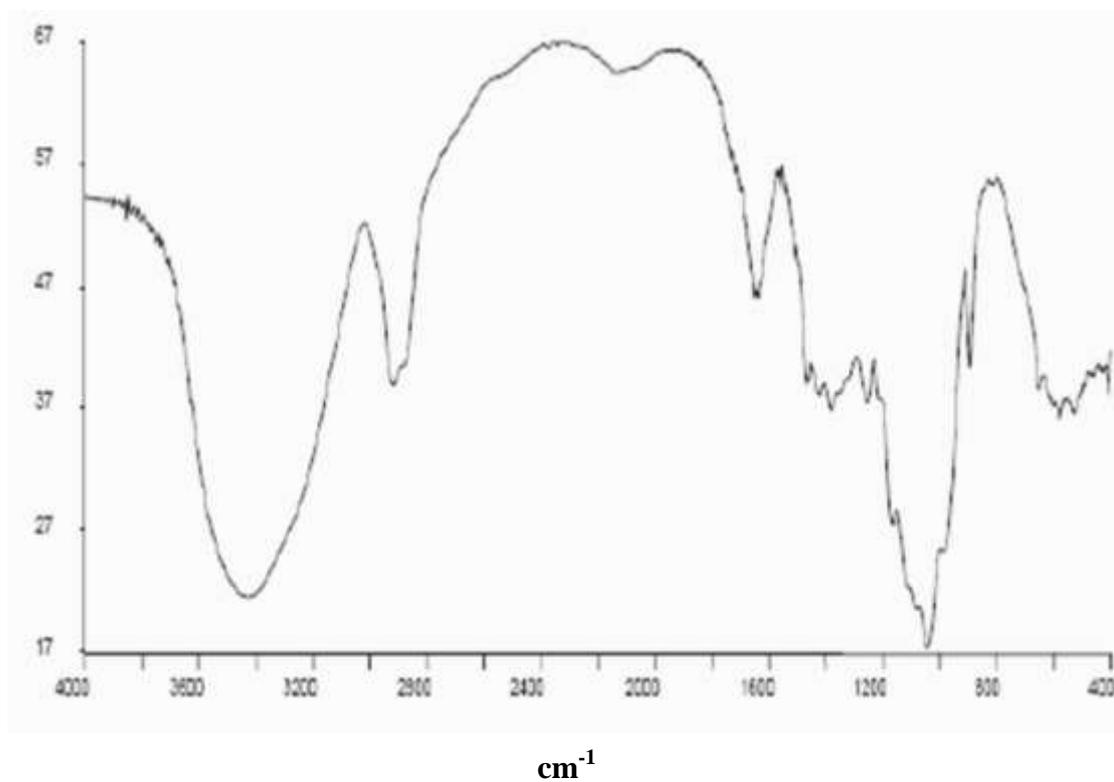
Le dernier groupe de pics sur nos spectres, légèrement décalé vers les basses fréquences (1100 à 1050  $\text{cm}^{-1}$ ) serait dû aux déformations des liaisons C-O et C-H dans les structures ressemblant aux polysaccharides [64].

Enfin, l'existence des crêtes entre **520 et 470  $\text{cm}^{-1}$**  sont dues aux groupements aromatiques para-di-substituée.

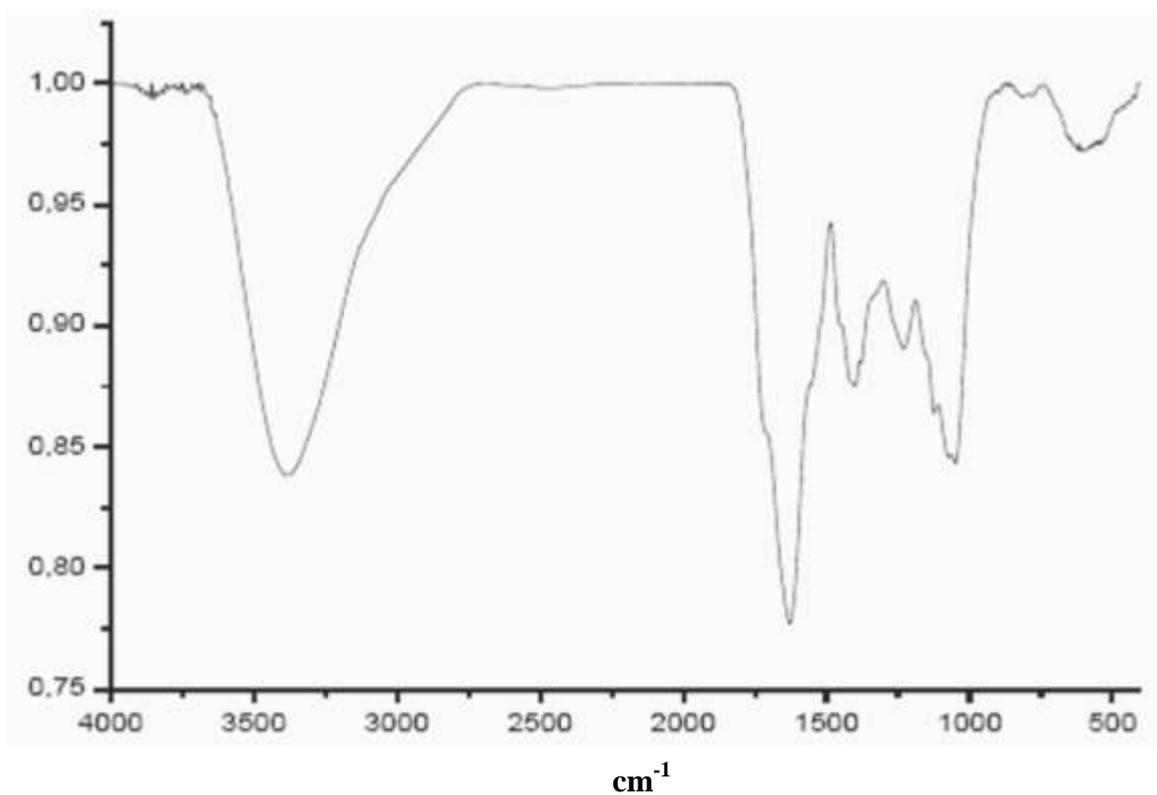
Toutes ces attributions nous permettent de conclure que les échantillons extraits répondent aux critères des substances humiques.



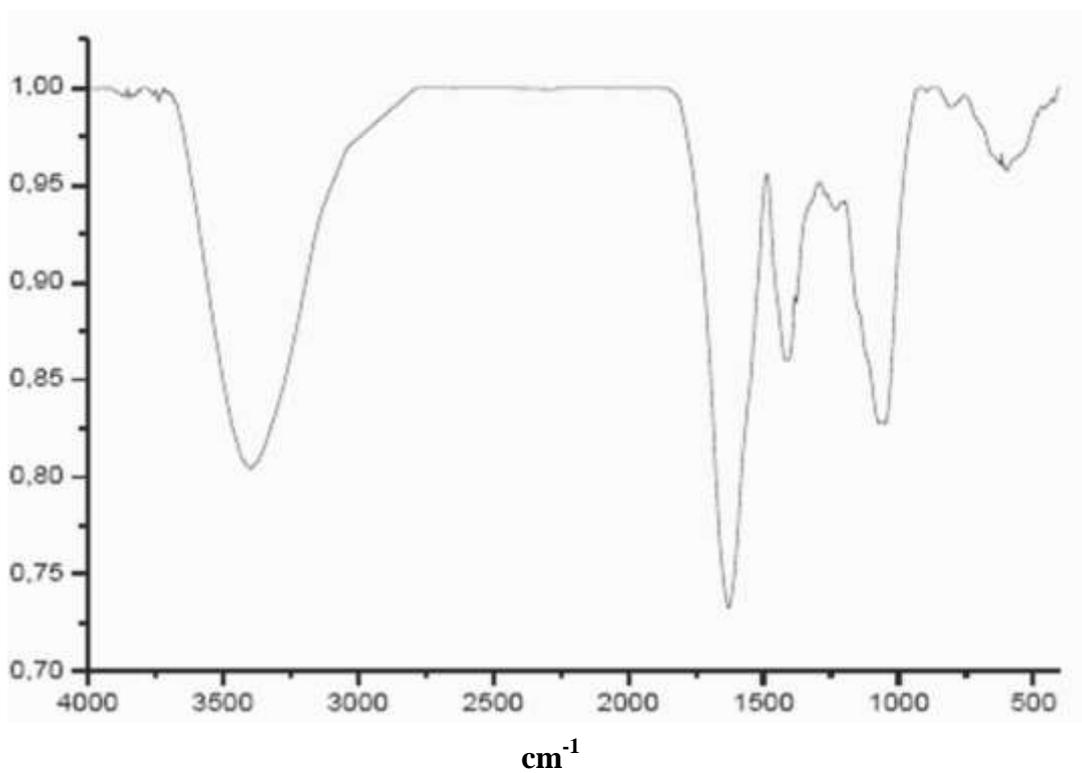
**Figure I.12a:** Spectre infrarouge de l'acide humique du sol de Badou (AHS<sub>B</sub>) dialysé.



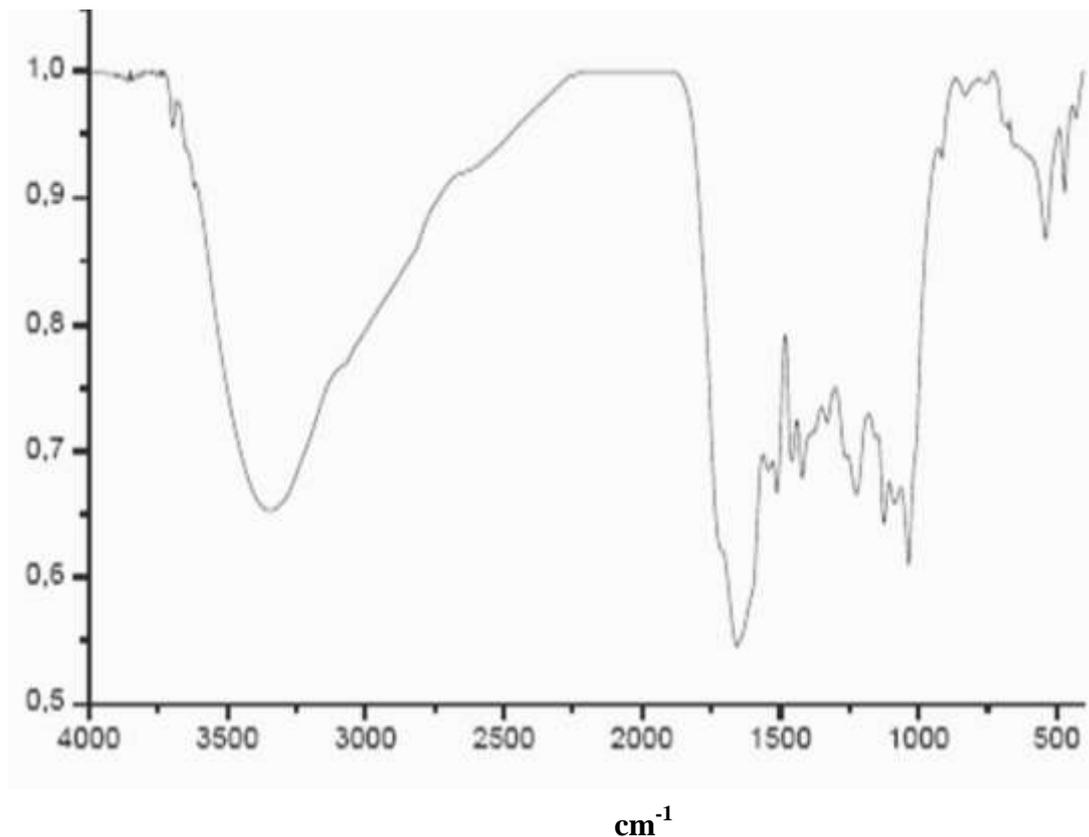
**Figure I.12b:** Spectre infrarouge de l'acide humique du sol de Lomé (AHS<sub>L</sub>) dialysé.



**Figure I.12c:** Spectre infrarouge de l'acide humique du compost (AHC) dialysé.



**Figure I.12d:** Spectre infrarouge de l'acide fulvique du sol de Badou (AFS<sub>B</sub>) dialysé.



**Figure I.12e:** Spectre infrarouge de l'acide fulvique du compost (AFC) dialysé.

### I.3.4 Mesures du carbone organique total (COT)

Les dosages du carbone organique total sont effectués sur les acides humiques qui ont fait l'objet des études photochimiques ( $AHS_L$  et  $AHS_B$ ). Les résultats des teneurs en **COT** (différence entre la quantité du **CT** et celle du **CI**) de ces échantillons dans les différentes solutions sont consignés dans le tableau I.5. Elles représentent la moyenne de trois essais effectués pour chaque type d'analyse.

**Tableau I.5:** Teneurs du **COT** des acides humiques dans les différentes solutions

Carbone	Tampon phosphate (pH = 6,5) + <b>AH</b>	
	<b>AHS<sub>L</sub></b> (50 mg.L <sup>-1</sup> )	<b>AHS<sub>B</sub></b> (50 mg.L <sup>-1</sup> )
<b>CT (mg/l)</b>	13,63	17,02
<b>CI (mg/l)</b>	0,235	0,588
<b>COT (mg/l)</b>	13,39	16,43
<b>% COT</b>	26,78%	32,86%

Cette valeur moyenne est obtenue avec un écart inférieur ou égal à  $\pm 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . La limite de détection est de 50 ppb et on peut mesurer jusqu'à 50 ppm en concentration de carbone.

Ces résultats révèlent la présence du carbone organique dans les échantillons humiques purifiés. Le dosage du COT a donné de meilleurs résultats avec les solutions de soude par rapport au tampon phosphaté.

### I.3.5 Analyses élémentaires

Afin d'avoir une idée sur la dissolution des acides humiques au cours des études photodégradantes de ceux-ci, nous avons réalisé les analyses élémentaires des deux acides humiques utilisés dans cette partie de notre travail. Les résultats sont consignés dans le tableau I.6. Ils indiquent dans l'ensemble des faibles taux du carbone et de l'oxygène par rapport aux acides humiques étudiés par Steelink mais ont presque même teneur concernant les autres éléments analysés.

**Tableau I.6:** Composition élémentaires des deux acides humiques extrait des sols.

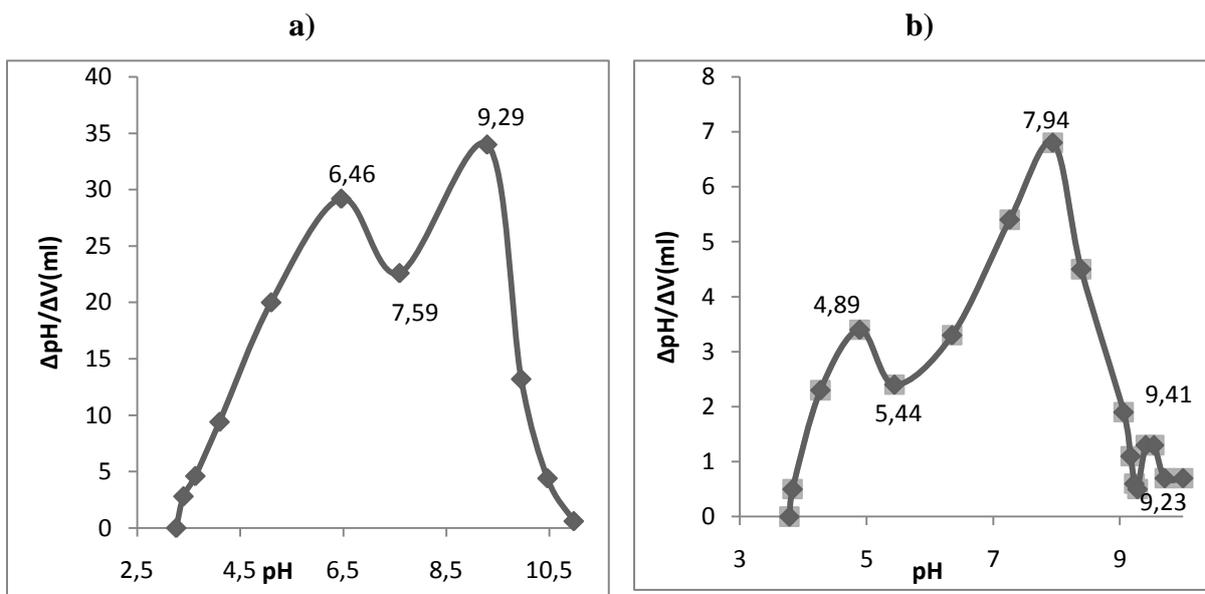
	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
<b>AHS<sub>L</sub></b>	38,42	4,24	30,49	2,96	0,72
<b>AHS<sub>B</sub></b>	40,03	3,00	31,18	1,89	0,74

### I.3.6 Détermination des constantes de dissociation acido-basiques.

Cette détermination des constantes est réalisée uniquement sur des acides humiques qui ont fait l'objet des études complexométriques. Elle nous a permis de faire une étude comparative des mécanismes de complexations des deux acides humiques.

Les constantes de dissociation ( $K_a$ ) sont des paramètres qui permettent d'évaluer les forces des acides. Le calcul de ces constantes est réalisé à partir du pH et de la concentration de la solution acide. Cependant, la difficulté de connaître avec précision les concentrations des solutions aussi complexes que celles des substances humiques conduit à utiliser la dérivé première (pH/V(ml)) de la courbe potentiométriques en fonction du pH, pour déterminer les  $pK_a$  et les points de neutralisation des acides humiques (Tableau I.87 et figure I.13 )

Pour les deux AH, les maxima correspondent aux points d'inflexion des courbes potentiométriques, c'est -à dire aux points de neutralisation, 6,46 et 9,25 pour AHC et 4,89, 7,94 et 9,41 pour AHS<sub>B</sub>.



**Figure I.13:** courbes de neutralisation des AH par la soude 0,042N : a) AHC ; b) AHS<sub>B</sub>

Les minima correspondent aux pKa des acides c'est –à dire, pKa<sub>1</sub> = 7,59 pour AHC et pKa<sub>1</sub> = 5,44 et pKa<sub>2</sub>= 9,23 pour AHS<sub>B</sub> (Tableau I.7).

**Tableau I.7:** Points de neutralisation et des valeurs de pKa des acides humiques

	Points de neutralisation			Valeurs de pKa	
	1 <sup>er</sup> point	2 <sup>ème</sup> point	3 <sup>ème</sup> point	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>
AHC	6,46	9,25	-----	7,59	-----
AHS <sub>B</sub>	4,89	7,94	9,41	5,44	9,23

La première acidité de AHS<sub>B</sub> serait vraisemblablement due aux fonctions carboxyliques aliphatiques (pKa de l'acide acétique est de 4,75) ou aromatiques (pKa de l'acide benzoïque est de 4,2, et de l'acide phtalique sont respectivement 3 et 5,3) alors que les acidités plus faibles peuvent être attribués surtout aux OH phénoliques (pKa du phénol est de 10,00 ; celui du pyrocatechol (1,2-hydroxybenzène) est 9,5, celui du résorcinol (1,3-dihydroxybenzène) est de 9,15) et dans une moindre mesure, à des OH alcooliques ou à des groupes amino (pKa de la n-butylamine est de 10,6). Les groupes carboxyliques et phénolique et surtout leurs positions respectives au sein des macromolécules des SH, jouent un rôle décisif dans la formation des complexes organo-métalliques [47,66-68]. Les valeurs des pKa qui caractérisent le degré de dissociation des groupements fonctionnels des acides humiques à des pH déterminés, diffèrent en fonction de l'origine de ceux-ci et aussi de leur mode d'extraction [66].

## **Conclusion :**

L'étude de la nature chimique et de la structure des molécules humiques constitue un premier axe fondamental pour comprendre leurs propriétés physiques, chimiques et agronomiques de celles-ci. Cette première phase de notre travail a porté sur l'extraction et la caractérisation des structures d'acides humiques et fulviques en se basant sur les différentes techniques : analyses macroscopiques, microscopiques et élémentaires et la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Toutes ces analyses se sont complétées et ont donné des résultats convergents.

L'analyse élémentaire et le rapport de Welt montrent que les structures des substances humiques contiennent de teneurs élevées en C et O puis de faibles teneurs en N, H et S. Toutes ces valeurs sont presque dans l'ordre des valeurs rencontrées dans la littérature.

Un faible rapport  $E_4/E_6$  de Welt suggère la composition des acides fulviques en structures condensées et chez les acides humiques, il est lié à une diminution de leur teneur en oxygène ou une augmentation de leur degré de polycondensation.

L'analyse par spectroscopie infrarouge confirme aussi une forte présence des structures aromatiques dans des substances humiques avec des chaînes alkyles latérales polyalcools ou polyacides.

Les méthodes analytiques utilisées dans ce chapitre ont permis d'identifier les groupements fonctionnels qui confirment le caractère humique des échantillons extraits. Nous avons dans le second chapitre étudié les effets et surtout les mécanismes de dissolution des phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé par les substances humiques.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Boris E., *Caractérisation des substances humiques biomimétiques- Effets sur les végétaux*, Thèse de Doctorat, INP Toulouse France, (2004).
- [2] Griffith S.M., Schnitzer M., *Analytical characteristics of humic and fulvic acids extracted from Tropical volcanic soils*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 39, (1975), 861- 67.
- [3] McCarthy P., Bloom P. R., Clapp C.E., Malcolm R.L., *Humic Substances in Soil and Crop Science: An Overview*. In: McCarthy, P., Clapp, C.E., Malcolm, R.L., Bloom, P. R. (Eds.), *Humic Substances in Soil and Crop Science: Selected Readings*. Madison, Wiscconsin, USA, pp., (1990), 261-271.
- [4] Peña-Médez E. M., Havel J., Patocka J., *Humic substances compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine*. J. Appl. Biomed. 3, (2005), 13-24.
- [5] Calvet R., *Le Sol. Propriétés et fonctions (tome1)*. Eds France Agricole, (2003a), 456 p.
- [6] Calvet R., *Le Sol. Propriétés et fonctions (tome2)*. Eds France Agricole, (2003b) 511 p.
- [7] Wolf, M., Buckau, G., Gekeis, H., Thang, N.M., Hoque, E., Szynczak, W., Kim, J.I., *Aspect of measurement of the hydronamic size and molecular mass distribution f humic and fulvic acids*. In Ghabour E.A. Davies G. (Eds.) *Humic substances:Structures, Models and Functions*. Royal Society of Chemistry. UK., (2001), 51-61.
- [8] Berthelin J., Leyval C. and Toutain F. *Rôle des organismes dans l'altération et l'humification*. In *Pédologie, tome II. Constituants et propriétés du sol*. Edited by M. Bonneau and B. Souchier. Masson Editeur, Paris, (1994), pp. 143–237.
- [9] Paul E.A. and Clark F.E., *In: Soil microbiology and biochemistry*. 2nd Ed.,Academic press, New York (1989).
- [10] Stevenson F.J., *Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter*. In Stevenson FJ, editor. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, New York, (1992).
- [11] Duchaufour P., *Pédologie. 1- Pédogenèse et classification*. Deuxième édition, Masson, Paris, Barcelone, Milan, (1983).
- [12] Tiquia S.M., Tam N.F.Y., *Elimination of phytotoxicity during co-composting of spent pig-manure sawdust litter and pig sludge*. Bioresource Technol., 65, (1998), 43-49.
- [13] Chefetz, B., Hadar, Y., Chen, Y., *Dissolved Organic Carbon Fractions Formed during Composting of Municipal Solid Waste: Properties and Significance*. Acta hydrochim. Hydrobiol. 26 (3), (1998c), 172-179.
- [14] Kögel-Knabner, I., *The macromolecular composition of plant and microbial residus as imputs to soil organic matter*. Soil Biol. Biochem. 34, (2002), 139-169.
- [15] Stevenson F.J., *Humus Chemistry. Genesis, composition, reactions, 2nd Ed*. New York: John Wiley & Sons, (1994). 496p.

- [16] Schulten, H.R., Leinwebe, P., *Characterization of humic and soil particles by pyrolysis and computer modeling analytical*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 38, (1996), 1-53.
- [17] Andreux (F.), Jacquin (F.), Metche (M.), Etude de la minéralisation et de l'humification biologique d'autolysats foliaires de Juglans regia. C.R. Ac. Sci. Paris, 270, (1970), 3017-3020.
- [18] Campbell (C.A.), Paul (E.Q.), Renn~E (D.A.), McCallum (K.J.), *Factors affecting the accuracy of the carbon dating method in soil humus studies*. Soil Sci., 104 (2) , (1967), 81-86.
- [19] Campbell C.A., Paul E.Q., Renne D.A., Mccallum K.J., *Applicability of the carbon dating method of analysis to soil humus studies*. Soil Sci., 104 (3), (1967), 217.
- [20] Paul E.A., Campbell C.A., Rennie .A., Mccallum K.J., *Investigations of the dynamics of soil humus utilizing carbon dating techniques*. Gong. Znt. Sci. Sol, 8, 1964, Bucarest, vol. III, commission II, (1964), pp. 201-208.
- [21] Jambu P., *Observation sur l'humification en milieu calcique hydromorphe*. Sci. du sol, 1, (1968), 66-89.
- [22] Stevenson F.J. and Cole M.M., *Cycle of soil*. New York, John Wiley and sons Inc, (1999).
- [23] Schnitzer, M., Khan, S.U., *"Humic Substances in the Environment"*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1972.
- [24] Schulten H.-R. et Schnitzer, M., *Structural studies on soil humic acids by Curie-Point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry*. Soil Science, Vol. 153, No. 3, (1992), pp. 29-30.
- [25] Schulten, H.-R. et Schnitzer, M., *A state of the art structural concept for humic substances*. Naturwissenschaften 80, (1993), 29-30.
- [26] Mallevialle, J., *Action de l'ozone dans la dégradation des composés phénoliques simples polymérisés: application aux matières humiques contenues dans les eaux*, T.S.M.-L'EAU (Mars 1975), pp. 107-113.
- [27] Schnitzer, M. et Ortiz de Serra, M., *The chemical degradation of a humic acid*. Can. J. Chem. Vol. 51, (1971), pp. 1554-1566.
- [28] Swift R.S., *Molecular weight, shape, and size of humic substances by ultracentrifugation*. In Humic Substances II. In Search of Structure. M.H.B. Hayes, P., (1989).
- [29] Wershaw, R.L., 1986. *A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems*. J. Contam. Hydrol. 1, (1986), 29-45.
- [30] Wershaw, R.L., (1993). *Model for humus in soils and sediments*. Environ. Sci. Technol. 27, (1993), 814-816

- [31] Tanford, C., *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*. Kruger Publishing Company, (1991).
- [32] Schulten H.-R. and Schnitzer M., *Chemical Model Structures for Soil Organic Matter and Soils*. Soil Science. 162 (2), (1997), 115-130.
- [33] Amir S., Hafidi M., Merlina G., Hamdi H., Revel J.-C., *Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of lagoon sewage sludge*. Chemosphere **58**, (2005), 449-458.
- [34] Engebretson, R.R., Wandruszka, R.V., *The effect of molecular size on humic acid associations*. Org. Geochem. 26, 11-12, (1997), 759-767.
- [35] Stevenson F.J., *Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter*. In Stevenson FJ, editor. Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. John Wiley and Sons, New York, (1982).
- [36] Sposito G., *The Chemistry of soils*. Oxford University Press, Oxford (1989).
- [37] Chen Y., Senesi N., Schnitzer M., *Geoderma* (20), (1978), p87.
- [38] FLAIG W. (1970). *Contribution a la connaissance de la constitution et de la synthèse des acides humiques*. Science du sol, no 2, (1970), 39-72,
- [39] Kononova (M.) Et Belchikova (N.), *A study of soil humus substances by fractionation*. Pochvoved II 1. Soils fertility, (1960).
- [40] DUCHAUFOLJR (P.) et JACQUIN (F.), *Nouvelles recherches sur l'extraction et le fractionnement des composés humiques*. Bulletin de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Nancy Tome 8, fasc. (1966), 1-24.
- [41] Abbt-Braun G., Lankes U. And Frimmel F.H., *Structural characterization of aquatic humic substances – The need for a multiple method approach*. Aquat. Sci. 66, (2004)151–170.
- [42] BAILLY J.R., *Spectroscopie U.V -visible des acides humiques non fractionnés et de certaines de leurs fractions obtenues sur gels de dextrane*. Plant and Soil, 38, (1973), 281-297.
- [43] Ouattmane A., *Etude du compostage de quelques déchets organiques : I-approche physicochimique, calorimétrique et spectroscopique de l'étude de l'état de maturation des composts. II- Analyse qualitative et quantitative de la fraction humique*. Thèse de Doctorat d'Etat. Université Cadi Ayyad, Semailia-Marrakech (Maroc), (2000), 186p
- [44] Steelink C., *Humic substances in soil, sediment and water*. John Wiley, New York, (1983), 457-476.
- [45] Lichtfouse E., Chenu C., Baudin F., Leblond C., Da Silva M., Behar F., Derenne S., Largeau C., Wehrung P. And Albrecht P., *A novel pathway of soil organic matter formation by selective preservation of resistant straight-chain biopolymers: chemical and isotope evidence*. Org. Geochem., 28(4), (1998), 411-415.

- [46] - Amir, S., Hafidi, M., Bailly, J.R., Revel, J.C., *Characterization of humic acids extracted from sewage sludge during composting and of their Sephadex gel fractions*. *Agronomie* 23, (2003), 269-275.
- [47] Schnitzer M., *Humic substances: chemistry and reactions (1-64)*. In: SCHNITZER, M., KHAN, S.U. (Eds.) *Soil organic matter*. Amsterdam: Elsevier, (1978), 290p.
- [48] Benny C., Hatchery P.G., Hagar Y., Chen., *Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste*, *J. Environ. Qual.* 25 (1996) 776-785.
- [49] Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E., *Introduction to infrared and Raman spectroscopy, 2nd ed.*, Academic Press, New York 1975.
- [50] Amir, S., Hafidi, M., Lemee, L., Merlina, G., Guiresse, M., Pinelli, E., Revel, J. C., Bailly, J. R. & Ambles, *Structural characterization of humic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis-gas chromatography-mass spectrometry*. *Process Biochemistry* 41, (2006), 410-422.
- [51] De Nobili M., Bragato G., Alcaniz J.M., Puigbo A., Comellas L., *Characterization of electrophoretic fractions of humic substances with different electrofocusing behavior*, 150 (1990) 763-770.
- [52] Patterson, H. H., Cornan, C. S., Lakshman, S. Plankey, Bé J. et Taylor, T. A., *Comparison of soil fulvic acids using synchronous scan fluorescence spectroscopy, FTIR, titration and metal complexation kinetics*. *The Science of the Total Environment*, (113), (1992), 179-196.
- [53] Gerasimowisz W.V., Byler D.M., *Carbon-13 CPMAS NMR and FTIR spectroscopic studies of humics acids*, *Soil Science* 139 (1985) 270-278.
- [54] Haw J.F., Marciel G.E., *Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of wood pulping with cross polarization and magic-angle spinning*. *Anal. Chem.* 56 (1984) 1323-1329.
- [55] Inbar Y., Chen Y., and Hadar Y., *Soil state carbon 13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter*, *J. Soil Sci. Soc. Am.* 53 (1989) 1695-1701.
- [56] Domeizel, M., Khalil, A. & Prudent, P., *UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost*. *Bioresource Technology* 94, (2004), 177-184.
- [57] Swift, R. S., *Organic matter characterization In Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods, D.L., Sparks, J.M., Bartels & J.M. Bigham eds*, *Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5*, Madison (1996), pp. 1011-1069.
- [58] Thomsen, M., Lassen, P., Dobel, S., Hansen, P. E., Carlsen, L. & Mogensen, B. B., *Characterisation of humic materials of different origin: A multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter*. *Chemosphere* 49, (2002), 1327-1337.

- [59] Zbytniewski, R. & Buszewski, B., *Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1: chemical and spectroscopic properties*. *Bioresource Technology* 96, (2005), 471-478.
- [60] Chen Y., Senesi N., Schnitzer M., *Information provided on humic substances by E4/E6ratios*. *J. Soil Sci. Soc. Am.* (41), (1977), 352-358.
- [61] Kononova, M. M., *Soil organic matter, 2<sup>nd</sup> edition*. Pergamon Press: Elmsford, (1966), pp. 544, New York.
- [62] McCarthy P., Bloom P. R., Clapp C.E., Malcolm R.L., *Humic Substances in Soil and Crop Science: An Overview*. In : McCarthy, P., Clapp, C.E., Malcolm, R.L., Bloom, P. R. (Eds.), *Humic Substances in Soil and Crop Science: Selected Readings*. Madison, Wisconsin, USA, (1990), pp. 261-271.
- [63] Miano, T. M., Piccolo, A. Celano, G. et Senesi, N., *Infrared and fluorescence spectroscopy of glyphosate-humic acid complexes*. *The Science of the Total Environment*, 123/124, (1992), pp. 83-92.
- [64] Niemeyer, J., Chen, Y. et Bollag, J.-M., *Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance Fourier-Transform infrared spectroscopy*. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, (1992), 135-140.
- [65] Schulten, H.-R. et Schnitzer, M., *Structural studies on soil humic acids by Curie-Point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry*. *Soil Science*, Vol. 153, No. 3, (1992), pp. 29-30.
- [66] Borggaard O. K. (1974). *Titrimetric determination of acidity and pK value of humic acid*. *Acta. Chem. Scand.*, 28 (1), (1974), 121-122.
- [67] Borggaard O. K. (1974). *Experimental condition concerning the potentiometric titration of humic acid*. *J. Soil Sci.*, 25 (2); 189-195. *Acta. Chem. Scand.*, 28 (1), (1974), 121-122.
- [68] Gamble D. S., *Titration curves of fulvic acid*. *Can. J. Chem.*, 48, (1970), 2662-2669.

*Chapitre II:*

***ETUDE DE LA SOLUBILISATION DES PHOSPHATES  
NATURELS DE HAHOTOE-KPOGAME DU TOGO EN  
PRESENCE DES ACIDES ORGANIQUES ET MINERAUX  
CONVENTIONNELS ET DES SUBSTANCES HUMIQUES  
NATURELLES***

## Introduction

Des essais de dissolution du phosphate naturel par la matière organique riche en substances humiques (acides humiques et fulviques) lors du compostage en milieu fortement humide en vue d'obtenir des engrais organométalliques ont été réalisés [1]. Au cours de ces essais, le phosphate utilisé fut le minerai de phosphate naturel de Hahotoé-Kpogamé du Togo qui appartient à la famille des apatites [2]. Ces travaux ont révélé une faible dissolution du minerai. Cette solubilisation était attribuée en grande partie aux substances humiques qui sont des polyacides organiques synthétisés lors de la biodégradation de la matière organique dans un environnement de pH voisin de la neutralité (pH =7)

C'est pour mieux comprendre le processus chimique de cette dissolution du phosphate que nous avons entrepris l'étude des effets d'une part, de quelques acides organiques et minéraux conventionnels (acide acétique, acide oxalique, acide citrique, Acide Ethylène Diamine Tétra Acétique (EDTA), acide nitrique et acide sulfurique) et d'autre part, des substances humiques extraites d'un sol et d'un compost.

Nous avons enfin étudié le mécanisme qui gouverne ce processus par conductimétrie et potentiométrie adaptée à la détermination des conditions de formation des humâtes-calcium.

## II.1 Etude Bibliographique

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de la revue bibliographique sur les apatites et les différentes études sur leur dissolution. Cette revue a permis de situer le contexte de notre travail.

### II.1.1 Généralités sur les apatites

Les apatites constituent une importante famille de composés solides isomorphes de la fluoroapatite phosphocalcique de formule générale  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  [3, 4, 5].

#### II.1.1.1 Composition et Structure des apatites

La formule chimique générale des apatites est :  $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ . Elles cristallisent dans le système hexagonal (groupe spatial : P63/m).

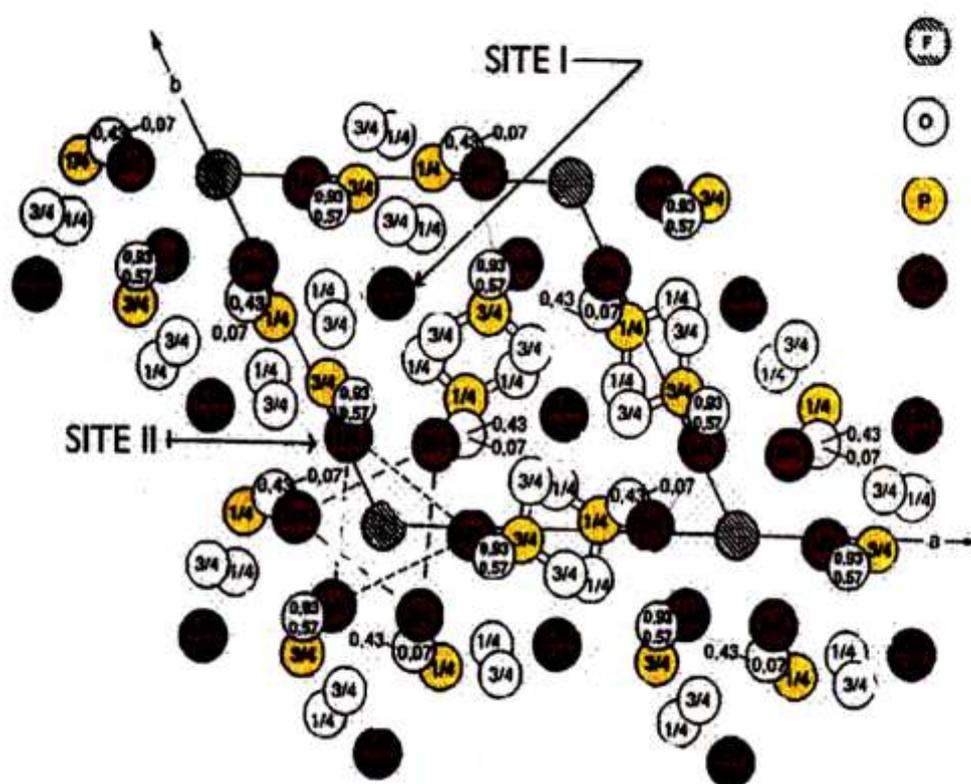
- **Me** représente un cation généralement bivalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , ...) pouvant être remplacé par des cations monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ...) ; des cations trivalents ( $\text{RE}^{3+}$  (terres rares),  $\text{Al}^{3+}$  ;  $\text{An}^{3+}$  (actinides)...) et des cations tétravalents ( $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ , ...).

-  $\text{XO}_4$  est un tétraèdre anionique souvent trivalent tel que  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$  pouvant être substitué par un groupement tétravalent ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{GeO}_4^{4-}$  ...) voire bivalent ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  ...).

-Y représente un anion souvent monovalent ( $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ...) et parfois bivalent ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ...). Des lacunes peuvent également être localisées sur le site d'occupation de l'anion Y.

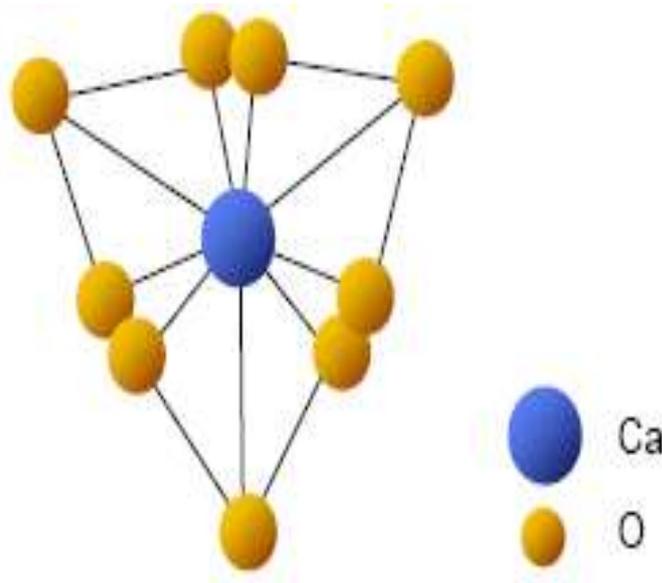
Ces différentes substitutions sont souvent couplées pour conserver l'électronéutralité de la structure apatitique. Elles peuvent entraîner une variation des paramètres de maille car les ions substitués sont rarement de taille identique.

Pour présenter la structure apatitique, on considère l'arrangement quasi compact des groupements anioniques ( $\text{XO}_4^{3-}$ ) qui forment le squelette de la structure et qui fait apparaître deux types de tunnels (figure II-1).



**Figure II.1:** Projection dans le plan de base de la fluoroapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  [6].

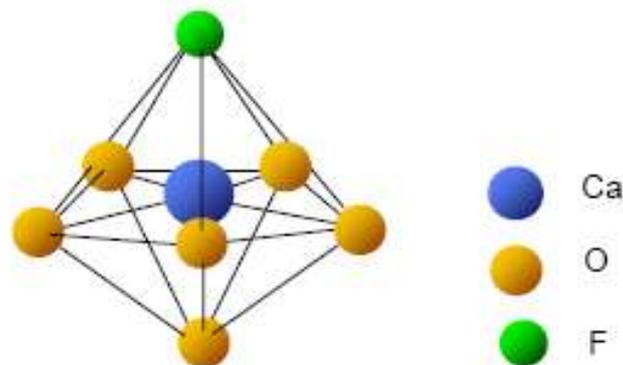
Le premier tunnel, de diamètre égal à environ 0,25 nm est formé des 4 cations  $\text{Me}^{2+}$  par maille, chacun étant entouré de 9 atomes d'oxygène (Figure II.2). Cet arrangement définit un site appelé Me I (symétrie de site  $\text{C}_3$ ) placé sur les axes ternaires du cristal.



**Figure II.2 :** Environnement des atomes de calcium des sites I dans une fluoroapatite non substituée [7].

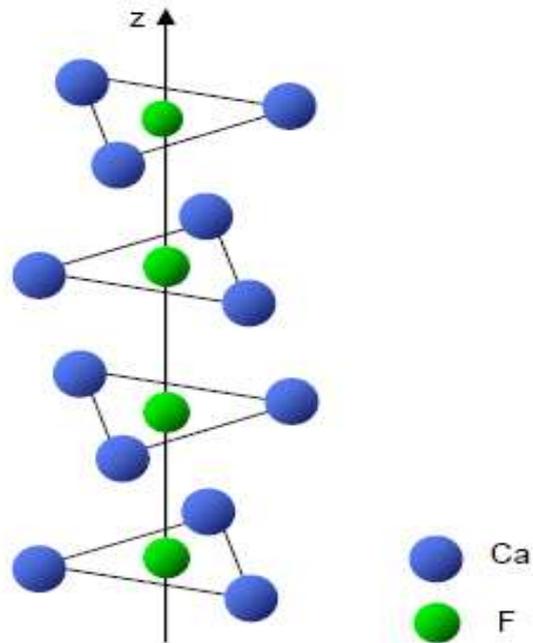
Le second tunnel, de diamètre 0,3 à 0,45 nm, contient en sa périphérie les autres cations  $Me^{2+}$  localisés sur le site cationique appelé Me II, de coordinence 7 et de symétrie de site  $C_2$ .

Chaque ion  $Me^{2+}$  (Me II) est entouré de 6 atomes d'oxygène qui définissent un tunnel dans lequel se situe l'anion fluor (figure II.3). Les sites Me II sont situés aux cotes  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  de la maille suivant l'axe c et forment des triangles équilatéraux alternés autour d'un axe de symétrie 6 hélicoïdal. Les ions Y (les ions fluor par exemple) sont disposés sur l'axe de ces tunnels et leur localisation sur l'axe varie suivant la nature chimique de l'anion Y. Ces anions sont relativement peu liés au reste du réseau qui constitue l'édifice stable. Le diamètre du tunnel leur confère une certaine mobilité et autorise divers échanges [8,9].



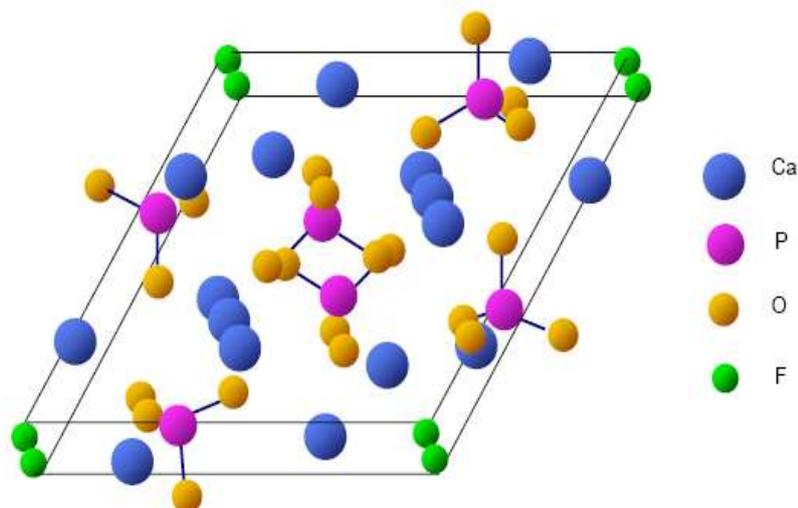
**Figure II.3:** Environnement des atomes de calcium des sites II dans une fluoroapatite non substituées [7].

L'axe formé par les Me (II). Ils bénéficient d'une grande mobilité. Une représentation de ce tunnel est donnée dans le cas de la fluoroapatite (figure II.4).



**Figure II.4 :** Position des atomes de fluor dans la fluoroapatite [7].

La fluoroapatite de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , de paramètres cristallographiques  $a = 9,375 \text{ \AA}$  et  $c = 6,875 \text{ \AA}$ , est souvent prise comme référence [10]. La projection de la structure de la fluoroapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)\text{F}_2$  sur le plan (001) est représentée par la figure II.5



**Figure II.5 :** Projection sur le plan de base de la maille hexagonale de l'apatite [7].

La plupart des apatites cristallisent dans le système hexagonal. Les paramètres de maille rapportés dans la littérature sont assez variables, mais les plus précis conduisent à  $a=9,3684 \text{ \AA}$

et  $c=6,8841 \text{ \AA}$  donnant un volume de maille  $V=523,25 \text{ \AA}^3$  ce qui correspond à une densité calculée de 3,201, en bon accord avec la densité mesurée ( $d=3,15$ ).

### II.1.1.2 Solubilités des apatites

**Tableau II.1:** Produits de solubilité (Ks) de la fluoroapatite (FAP) et de l'hydroxyapatite (HAP)

<b>*Données tirées de Chander &amp; Fuerstnau (1984, 1979) [19,20]</b>			
<b>Références</b>	<b>Phase</b>	<b>Log(Ks)</b>	<b>Température</b>
Viellard & Tardy (1984)[21]	HAP synthétique	-87.0	25
Viellard & Tardy (1984) [21]	HAP naturel	-98.4	25
Mc Dowell et al. (1977)* [19]	HAP	-177.0	25
Elliott (1994): calculated [10]	HAP	-125.2	25
Chien (1972)* [19]	HAP	-121.0	25
Smith et al. (1976)* [19]	HAP	-117.0	20
Weir (1971)* [19]	HAP	-117.0	25
Nancollas (1982) [22]	HAP	-116.7	25
Avnimelech et al. (1973)* [19]	HAP	-116.4	25
Valsami -Jones et al. (1998) [23]	HAP	-116.0	25
Chander & Fuerstnau (1984) [19]	HAP	-115.0	25
Stumm & Morgan (1996) HAP [24]	HAP	-114.0	25
Brown et al. (1977)* [19]	HAP	-114.0	25
Jaynes et al. (1999) [25]	HAP	-112.0	20-25
Snoeyink & Jenkins (1980) [26]	HAP	-111.8	25
Jaynes et al. (1999) [25]	FAP	-116.3	20-25
Lindsay (1979) [27]	FAP	-117.8	25
Viellard & Tardy (1984) [21]	FAP synthétique	-119.4	25
Stumm & Morgan (1996) [24]	FAP	-118.0	25
Driessens (1982) [28]	FAP	-121.2	25
Viellard & Tardy (1984) [21]	FAP naturelle	-136.4	25
Elliott (1994): calculated [10]	FAP	-136.2	25
Valsami -Jones et al. (1998) [23]	FAP	-140.0	25
Robie et al. (1978) [29]	FAP	-142.2	25

Les apatites, et en particulier la fluoroapatite, sont unanimement réputées pour leur faible solubilité [11-16]. En revanche les valeurs des produits de solubilité (pKs) varient d'un auteur à l'autre comme l'indique le tableau II.1. La solubilité des apatites diminue quand la température augmente [17, 18]. On parle alors de solubilité rétrograde qui concourt à la stabilité de ces matériaux même à température élevée.

## II.1.2 Les phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé (PNH-K) du Togo

Le gisement de phosphate exploité à Hahotoé-Kpogamé au Togo a fait l'objet de plusieurs investigations minéralogiques [6, 30] que physico-chimiques [1, 31].

Sur le plan minéralogique, le gisement brut est constitué de deux parties :

- la fraction phosphatée et
- une fraction essentiellement argileuse (appelée exogangue).

L'analyse chimique fine de la matière phosphatée a permis d'établir sa composition chimique. Les résultats de ces travaux (Tableau II.2) révèlent la présence du calcium et des traces de métaux lourds toxiques tel le cadmium [31].

D'autres caractérisations ont montré qu'il s'agit d'une fluoroapatite carbonatée de formule chimique :  $\text{Ca}_{9,923}\text{Cd}_{0,004}\text{Mn}_{0,013}[(\text{PO}_4)_{5,886}(\text{CO}_3)_{0,114}]\text{F}_2$  cristallisant dans un système hexagonal (groupe spatial  $P6_3/m$ ) de paramètres cristallins:  $a = 9,3547\text{Å}$  et  $c = 6,8929\text{Å}$  [1].

## II.2 Matériels et Méthodes

### II.2.1 Matériels

#### II.2.1.1 Les acides humiques et fulviques

Les acides humiques et fulviques ont été extraits dans deux sols du Togo et du compost élaboré à partir des déchets organiques biodégradables. Les caractéristiques physico-chimiques de ces acides ont été décrites dans le premier chapitre.

#### II.2.1.2 Le minerai de phosphate

Le minerai de phosphate utilisé au cours de notre étude est celui exploité à Hahotoé – Kpogamé (Togo) qui est une apatite carbonatée. Les caractéristiques chimiques et cristallographiques de ce minerai ont été décrites dans les paragraphes précédents [2]. Les échantillons ont été prélevés sur le minerai marchand qui est le produit issu du traitement du minerai brut.

**Tableau II.2:** Composition chimique du minerai de Hahotoé- Kpogamé (Togo) [1]

Composés Chimiques	Minerai brut	Phosphate marchand
CaO (%)	35,80	55,60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	28,20	38,30
SiO <sub>2</sub> (%)	12,50	2,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	7,20	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5,60	0,01
MgO (%)	3,80	0,01
K <sub>2</sub> O (%)	2,60	0,02
Na <sub>2</sub> O (%)	2,80	0,01
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (%)	0,75	0,68
F <sup>-</sup> (%)	0,15	0,40
Cd (ppm)	49,00	58,00
Mn (ppm)	74,00	86,00
Zn (ppm)	35,00	3,50
Cu (ppm)	45,00	2,70

### II.2.1.3 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés lors de la présente étude sont des solutions ou des produits solides d'origine commerciale. Les caractéristiques de ces produits sont décrites dans le tableau II.3 ci-dessous.

**Tableau II.3:** Caractéristiques des produits chimiques.

Acide	Origine	Pureté	Masse molaire (g)	Densité
Acide acétique (CH <sub>3</sub> COOH)	Prolabo-Normapur	99%	60,50	1,12
Acide oxalique dihydraté (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O)	Jeulin	97%	126,07	-
Acide citrique monhydraté (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> , H <sub>2</sub> O)	Jeulin	99%	210,14	-
EDTANa <sub>2</sub> dihydraté (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , 2H <sub>2</sub> O)	Touzart-Matignon	99%	372,25	-
Acide Nitrique (HNO <sub>3</sub> )	Prolabo-Normapur	65%	63,01	1,40
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Prolabo-Normapur	95-97%	96,08	1,84
Molybdate de sodium (Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O)	H.S.T. Germany		241,95	
Sulfate d'hydrazine (H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	ACROS ORGANICS	99%	130,124	
Acide perchlorique	Prolabo-Normapur	65%	100,46	1,61

## **II.2.2 - Méthodes**

### **II.2.2.1 - Les solutions acides.**

L'étude de l'action des acides ci-dessus sur le phosphate naturel a été réalisée à partir de l'attaque du minerai par différentes solutions de ces acides. Pour chaque acide, nous avons préparé quatre solutions d'attaque de concentrations respectives  $10^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Pour les acides humiques et fulviques, des solutions de concentrations 25 mg.L<sup>-1</sup>, 50 mg.L<sup>-1</sup>, 100 mg.L<sup>-1</sup>, 200 mg.L<sup>-1</sup> et 300 mg.L<sup>-1</sup> ont été préparés.

La lecture du pH de ces solutions a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre de type SIBATA POT-101M.

### **II.2.2.2 - Lixiviation (attaque) du phosphate par les solutions acides**

A une masse d'un gramme de phosphate (granulométrie < 250 µm) pesée à l'aide d'une balance du type SHIMADZU BX3200D sont ajoutés 100 mL de la solution d'acide. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 2, 7, 15 et 30 jours pour les acides usuels et 30 minutes à 10 heures pour l'attaque des substances humiques et fulviques. Chaque mélange réactionnel est ensuite filtré.

Le dosage du phosphore a été effectué dans les filtrats obtenus afin d'évaluer l'action de chaque solution sur le minerai de phosphate.

Pour la détermination de la teneur totale du minerai en phosphore, nous avons dissout totalement le minerai en ajoutant 10 mL d'eau déminéralisée et 15 mL d'acide perchlorique (PROLABO NORMAPUR, d = 1,61, Pureté 65% et masse molaire = 100,46 g) à un gramme de phosphate à analyser. Le mélange est chauffé au bain de sable à 300°C pendant une heure puis on laisse refroidir 8 à 15 minutes. La solution obtenue à l'issue de cette attaque acide est transvasée et diluée dans une fiole de 500 mL en ajoutant de l'eau jusqu'au trait de jauge.

### **II.2.2.3 Préparation des solutions complexantes**

Deux solutions complexantes ont été utilisées au cours de notre étude.

Une première solution vanadomolybdate est préparée en mélangeant les solutions suivantes:

- une solution obtenue en dissolvant 5 g de métavanadate d'ammonium (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) et 50 mL d'acide perchlorique dans deux litres l'eau déminéralisée ;

- une solution préparée par dissolution de 100 g d'heptamolybdate d'ammonium  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  dans deux litres d'eau déminéralisée ;
- une solution de 800 mL d'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) concentré dilué dans deux litres d'eau déminéralisée.

La seconde solution est une combinaison de 20 mL de solution acidifiée de molybdate de sodium 2,5% (solution A) et de 10 mL de solution de sulfate d'hydrazine 0,15% (Solution B) complétée à 100 mL par l'eau distillée. Ce mélange est préparé au moment du dosage. Le mélange obtenu est désigné sous le nom de solution AB.

La solution de molybdate de sodium 2,5 % est préparée en dissolvant 2,5 g de molybdate de sodium dans 100 ml d'  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 N. La solution de sulfate d'hydrazine 0,15 % est obtenue par dissolution de 0,15 g de sulfate d'hydrazine dans 100 ml d'eau distillée. Les réactifs peuvent être conservés séparément pendant longtemps.

#### **II.2.2.4- Dosage du phosphore dissous**

La méthode d'analyse est basée sur la loi de Beer-Lambert qui lie la densité optique (D.O.) à la concentration (C) de la substance absorbante par la relation :

$$\text{D.O.} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

**l** est l'épaisseur de la solution traversée

**$\epsilon$**  est le coefficient d'absorption molaire

Le produit  $l \cdot \epsilon$  étant une constante pour une longueur d'onde et une température donnée, la densité optique (D.O.) est seulement fonction de la concentration. Les concentrations des échantillons sont déterminées à partir d'une courbe d'étalonnage.

Dans une fiole de 100 mL, nous introduisons 5 mL de chaque filtrat et 25 mL de la solution de vanadomolybdate. Nous complétons avec de l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge. Les solutions ainsi obtenues sont homogénéisées et laissées au repos pendant une heure, temps nécessaire pour que la coloration jaune se développe. La solution de vanadomolybdate est mise en excès afin de s'assurer de la complexation de tous les groupements phosphates contenus dans les filtrats prélevés.

Pour la deuxième solution complexante, nous avons mélangé dans un tube à essai 1 mL du filtrat, 4 ml de l'eau distillée et 5 ml du réactif AB. Nous avons porté le mélange au bain marie à 70°C pendant 10 minutes.

Nous avons réalisé le dosage à l'aide d'un spectrophotomètre de type GENESY-10VIS à la longueur d'onde d'absorption du complexe. La valeur de cette longueur d'onde est  $\lambda = 430$  nm [32] pour le complexe de la solution vanadomolybdate et  $\lambda = 820$  nm [33] pour le complexe de la solution AB.

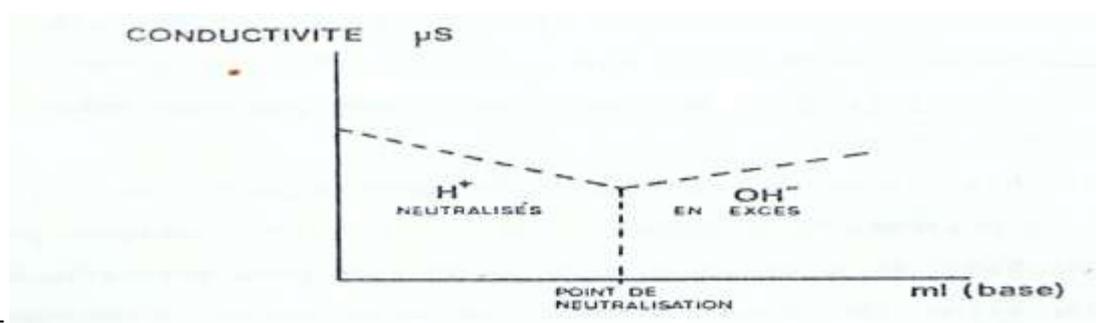
Pour une bonne comparaison des résultats, nous avons effectué le dosage des solutions étalons dans les mêmes conditions que les solutions des échantillons étudiés.

### II.2.2.5 Etude de la complexation du calcium par les molécules organiques

Le pouvoir complexant des humâtes de sodium, vis-à-vis du calcium a été analysé par conductimétrie et potentiométrie à l'aide d'une chaîne de titration composé d'un conductimètre, un impulsomat lui-même relié à une burette de précision  $10^{-3}$  mL.

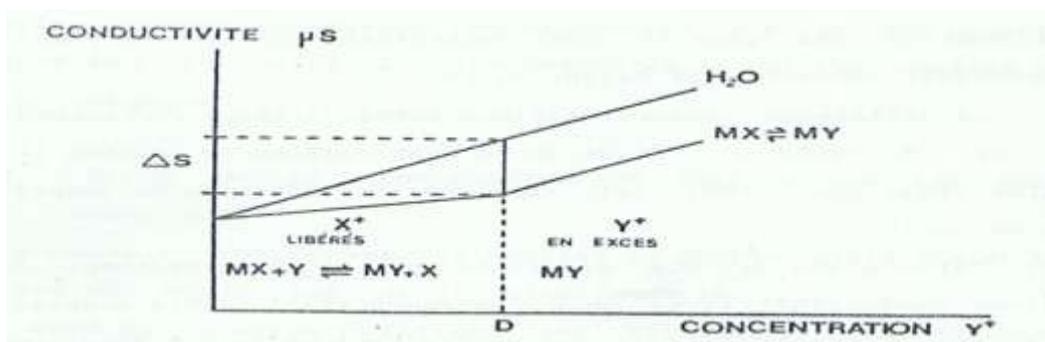
La neutralisation d'un acide par une base se traduit par une diminution de la conductivité de mélange acide-base jusqu'à neutralisation totale de l'acide. L'excès de la solution basique provoque ensuite une augmentation de cette conductivité. La fin de la neutralisation se traduit par deux segments de droite sécantes et de pentes différentes, schématisée sur la figure II.6.

La méthode conductimétrique peut être appliquée à l'analyse des réactions de complexation des ions en solution présentant des conductivités équivalentes suffisamment différentes. Ainsi, pour un complexe MX non ionisé (conductivité de l'eau négligeable), la réaction d'échange avec un ion  $Y^+$  se traduira par une variation conductimétrique proportionnelle à la différence des conductivités équivalentes des deux ions ( $AY^+$  et  $AX^+$ ).



**Figure II.6 :** Courbes de dosage d'un acide par une base par conductimétrie

La réaction d'échange schématisée sur la figure ci-dessous, correspond à la conductibilité équivalente de l'ion  $AY^+$  supérieure à celle de  $AX^+$ . Le remplacement de l'ion  $X^+$  par l'ion  $Y^+$  se traduit par une augmentation de la conductivité liée à la concentration ionique. Au point D, la fin de la réaction d'échange est marquée par une brusque augmentation de la conductivité liée à la valeur supérieure de  $AY^+$  (en relation avec la conductivité en  $Y^+$ ).



**Figure II.7:** Variation conductimétrique lors de la formation d'un complexe à pH constant.

L'EDTA a été choisi comme référence en raison de la stabilité de sa complexation du calcium [34]. La formation de complexe a été suivie par conductimétrie dans le domaine de stabilité du chélate EDTA-calcium ( $10,3 < \text{pH} < 12$ ). La comparaison avec le dosage par complexométrie en présence de NET [34] a permis de contrôler la précision du dosage conductimétrique.

A 20 mL de l'EDTA dissodique  $1,25 \cdot 10^{-3}$  N à pH ajusté à 10,60, sont ajoutés des quantités croissantes (0 à 2 mL) de  $\text{CaCl}_2$  0,05 N. Un volume équivalent d'eau distillée décarbonatée pris comme référence, est traitée de la même manière afin de suivre les variations conductimétriques, en fonction des concentrations ioniques de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$

Nous avons réalisé l'étude de la stabilité des humates de calcium et de l'EDTA-calcium par l'enregistrement des variations conductimétriques sur 100 mL de solution contenant 20,0 mg de matières humiques et de 50 mL d'EDTA en présence de quantités croissantes de  $\text{CaCl}_2$  0,05 N. Les pH sont ajustés à la valeur souhaitée par le soude 0,1 N et maintenu constant au cours de la réaction par additions de la solution de soude 0,042 N.

## II.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

### II.3.1 Dissolution du phosphate naturel de Hahotoé-Kpogamé par des acides conventionnels

L'apatite calcique qui est la principale source disponible de l'élément phosphore est difficilement soluble dans les solvants ordinaires comme l'eau. Plusieurs travaux ont été réalisés sur la dissolution des différents phosphates apatites exploités dans plusieurs pays. Notre revue de littérature ne nous a pas permis de trouver de telles études consacrées au minerai exploité au Togo. C'est dans le cadre de la valorisation dudit minerai que nous avons entrepris ce travail.

La première étape de notre travail concerne l'étude de la dissolution de cette apatite sous l'action de quelques acides conventionnels. Cette dissolution a été évaluée en fonction d'une part, des concentrations (pH) des différentes solutions et d'autre part, de la durée d'attaque. Cette évaluation a été effectuée à travers le dosage du  $P_2O_5$  dans les différents filtrats recueillis après attaque. Nous allons présenter et discuter les résultats de cette étude dans les sous paragraphes ci-dessous.

### II.3.1.1 Action des solutions des acides organiques

#### - Acide acétique.

En présence d'acide acétique, la dissolution de l'apatite décroît lorsque le pH augmente alors qu'elle tend à augmenter avec la durée d'attaque comme l'indique respectivement les figures 8a et 8b

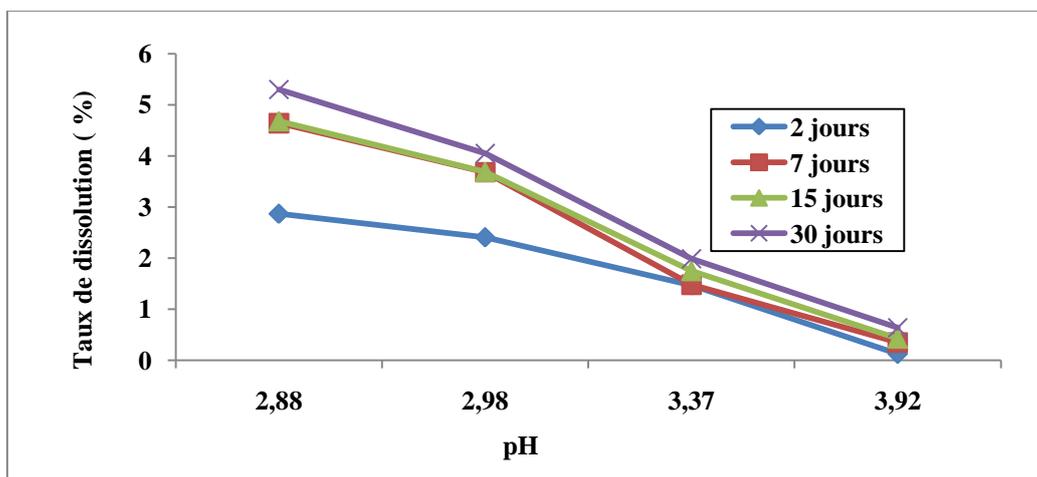


Figure II.8 a: Taux de  $P_2O_5$  dissous en fonction du pH par les solutions d'acide acétique

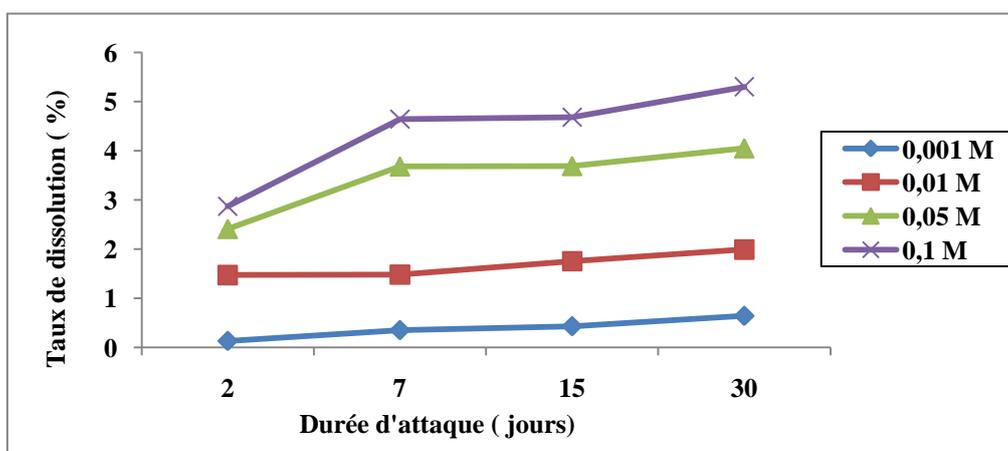


Figure II.8b: Taux de  $P_2O_5$  dissous en fonction de la durée par les solutions d'acide acétique

### - Acide citrique.

Le dosage de l'anhydride phosphorique dans les filtrats issus de l'attaque du minerai par les solutions d'acide citrique a permis d'obtenir les résultats reportés sur les ci-dessous. L'évolution de la teneur en anhydride phosphorique en fonction du pH de la solution et de la durée d'attaque est identique à celle observée dans le cas des attaques du phosphate par les solutions d'acide acétique mais l'effet de dissolution des solutions de cet acide est beaucoup plus important (Figures II.9a et II.9b).

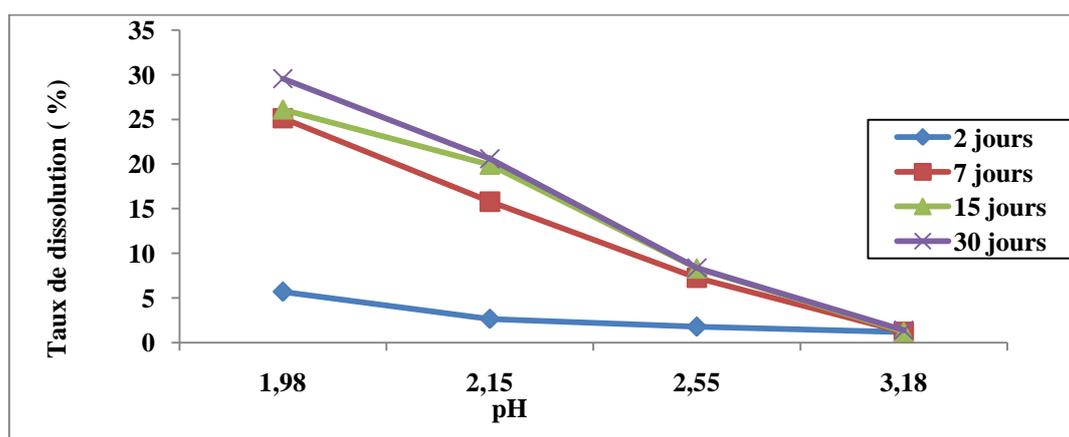


Figure II.9a: Taux de  $P_2O_5$  dissous en fonction du pH par les solutions d'acide citrique

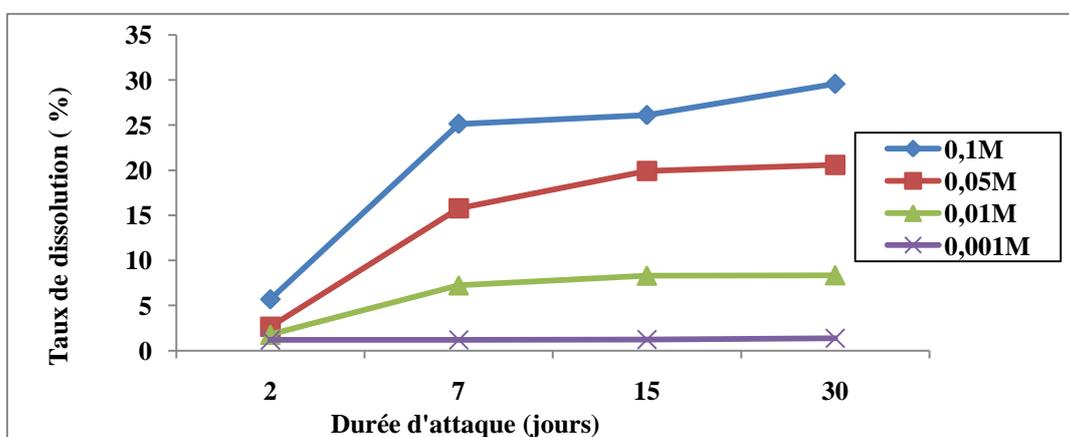
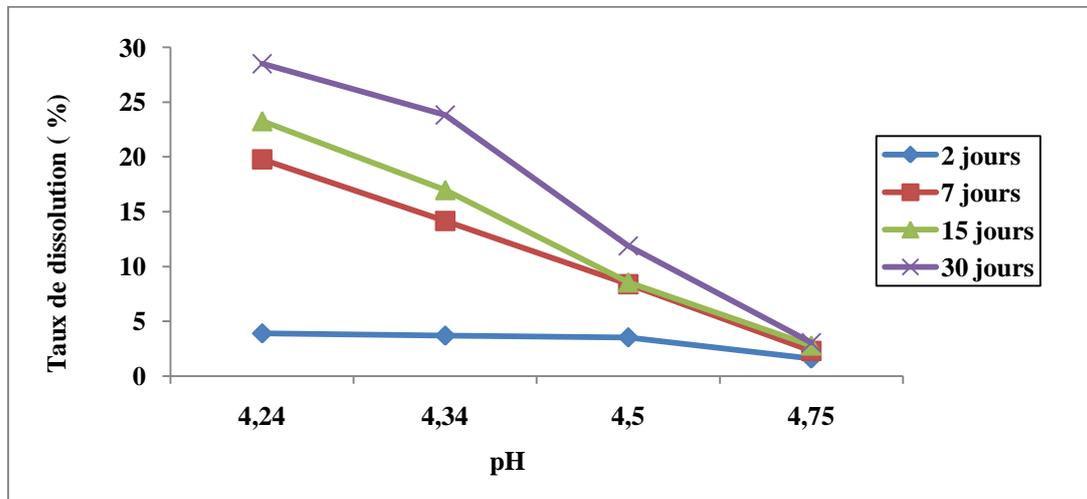


Figure II.9b: Taux de  $P_2O_5$  dissous en fonction de la durée par les solutions d'acide citrique

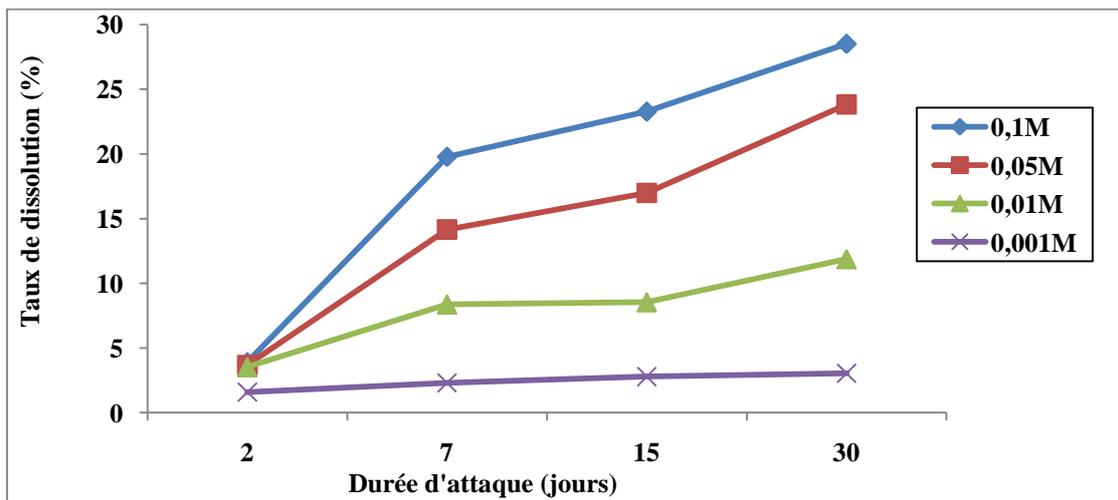
### - Acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA)

Les résultats du dosage de  $P_2O_5$  dans les filtrats obtenus après attaque du minerai par les solutions du sel d'EDTA montrent également une diminution de la concentration de l'anhydride dans les filtrats lorsque le pH de la solution d'acide augmente (Figure II.10a). On

note cependant une augmentation du taux de dissolution quand la durée d'attaque est de plus en plus longue (Figure II.10 b).



**Figure II.10a :** Taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dissous en fonction du pH par les solutions d'EDTA.

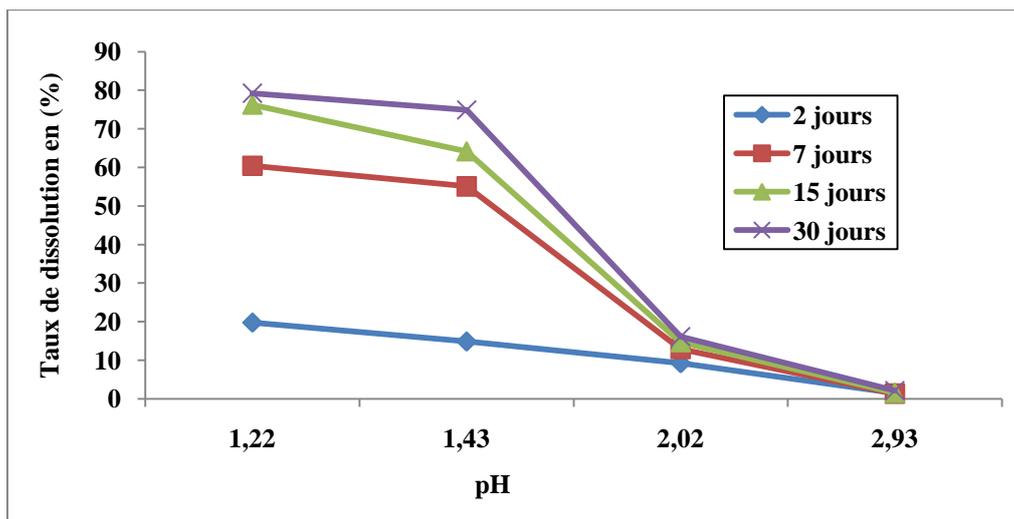


**Figure II.10b :** Taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dissous en fonction de la durée par les solutions d'EDTA

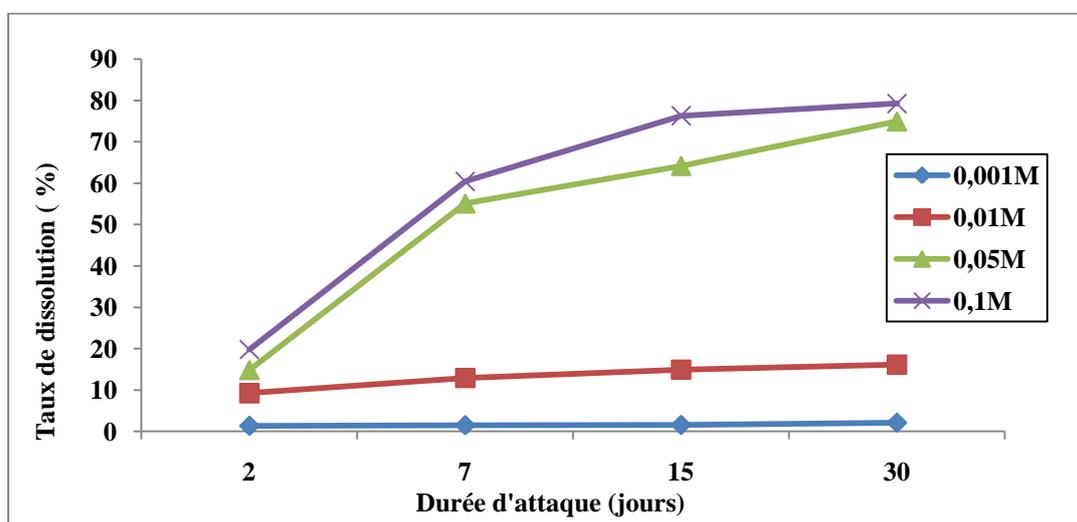
### - Acide oxalique

L'évaluation de l'effet de dissolution de l'apatite par les solutions d'acide oxalique a été réalisée en dosant le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les filtrats issus de l'attaque du minéral par les différentes solutions de cet acide. Le taux de dissolution du minéral dans les solutions concentrées de cet acide est largement supérieur à ceux obtenus avec les solutions des trois acides précédents (Figures 11a et 11b).

Comme pour les autres acides, on note également une baisse du taux de dissolution dès la solution devient basique et une augmentation de ce taux d'autant plus que la durée d'attaque est longue.



**Figure II.11a :** Taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dissous en fonction du pH par les solutions d'acide oxalique

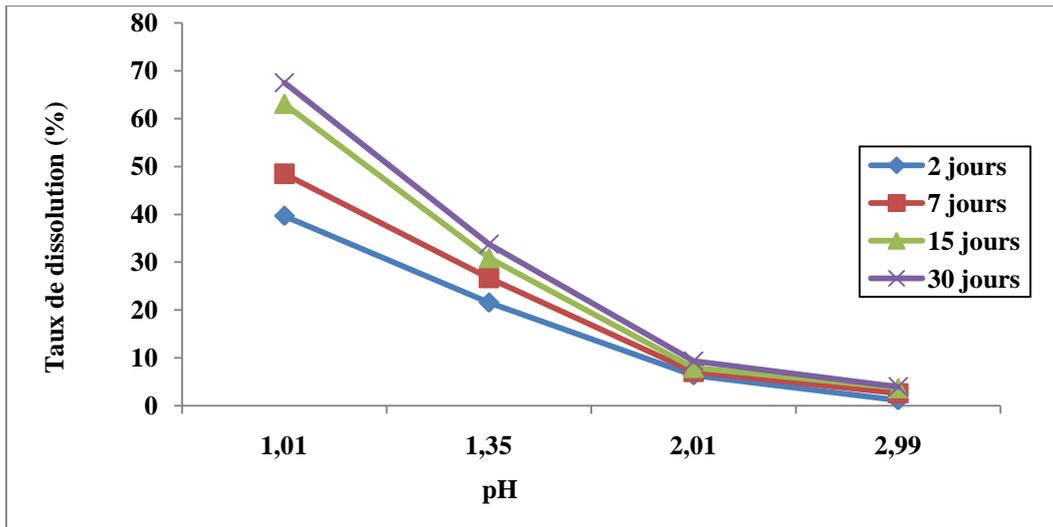


**Figure II.11b :** Taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dissous en fonction de la durée par les solutions d'acide oxalique

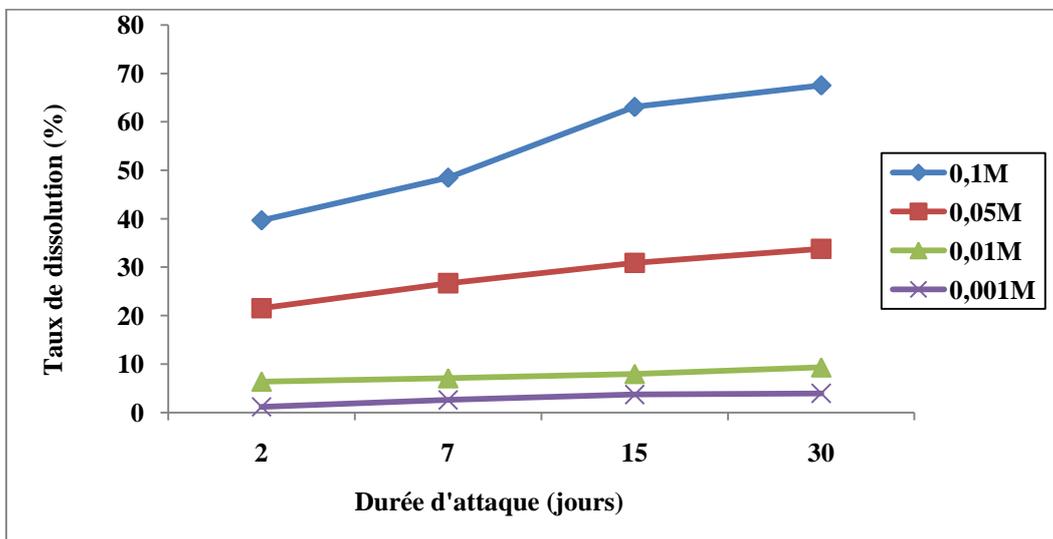
### II.3.1.2 Action des solutions des acides minéraux

#### - Acide nitrique

Les résultats du dosage de l'anhydride phosphorique dans les filtrats obtenus après attaque de l'apatite par les solutions de cet acide sont représentés sur les figures 12a et b. Le taux de dissolution est élevé lorsque la solution est très acidifiée (pH < 2) ; par contre, lorsque la dilution augmente, l'effet de solubilisation de ces solutions devient faible voire négligeable pour les solutions de très faible concentration (figure 12a). Les taux de dissolution pour les solutions concentrées augmentent avec la durée d'attaque. Pour les solutions de faibles concentrations, la durée d'attaque n'a pratiquement pas d'effet comme l'indique les courbes de la figure 12b.



**Figure II.12a :** Taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dissous en fonction du pH par les solutions nitrique.



**Figure II.12b :** Taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dissous en fonction de la durée par les solutions nitrique

**- Acide sulfurique.**

Une étude de l'effet de dissolution du minerai par les solutions de l'acide sulfurique a été aussi réalisée. Nous remarquons également un très fort taux de dissolution pour les solutions concentrées. Cette dissolution est très faible et constante au cours du temps pour les solutions de faibles concentrations (figures II.13a et II.13b).

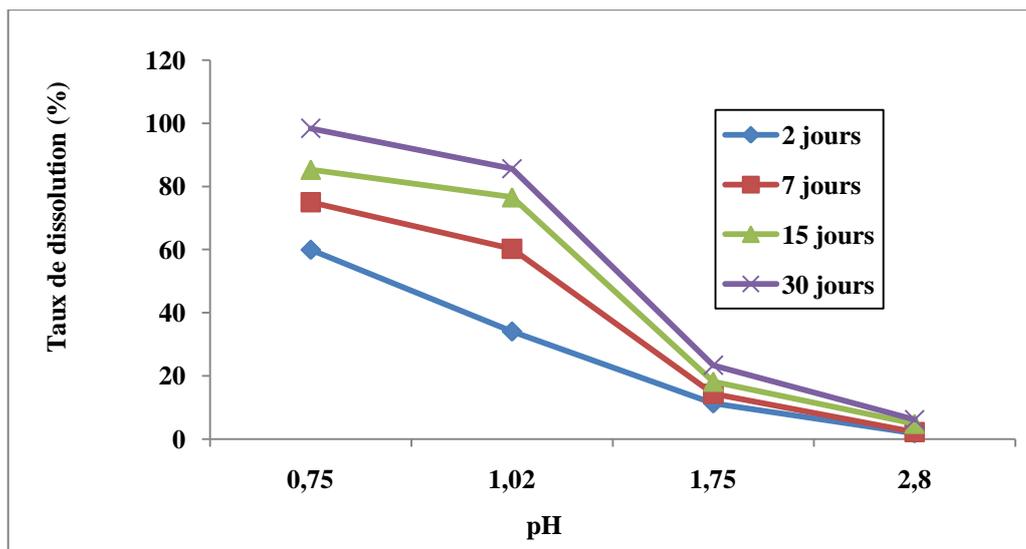


Figure II.13a : Taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dissous en fonction du pH par les solutions sulfurique

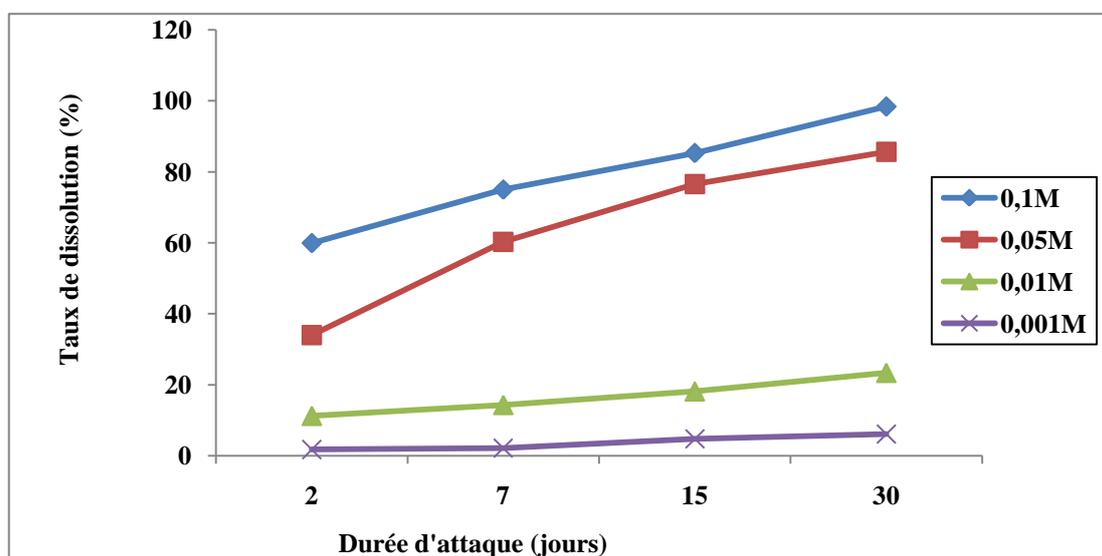


Figure II.13b : Taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dissous en fonction de la durée par les solutions d'acide sulfurique

### II.3.1.3 Etude comparative de la dissolution du minerai par les solutions acides

#### - Les acides organiques

Les taux de dissolution de l'apatite dans les solutions de concentration 0,1 mol.l<sup>-1</sup> des acides organiques montrent que les solutions d'acide oxalique présentent un taux de dissolution le plus élevé (Figure II.13). A cette concentration, l'acide oxalique se comporte comme un acide fort. C'est un diacide dont la première acidité est très forte (pK<sub>a1</sub> = 1,25) et la deuxième

faible ( $pK_{a2} = 4,2$ ) [35]. Ensuite viennent l'acide citrique et l'EDTA dont les taux de dissolution sont voisins avec une légère supériorité pour le premier.

L'acide citrique est un triacide dont la première acidité a un  $pK_{a1} = 3,1$  et la deuxième acidité a un  $pK_{a2} = 4,8$ . L'EDTA est un tétra acide dont la première acidité a un  $pK_{a1} = 1,99$  et la deuxième acidité est de  $2,67$  [35]. On constate que malgré une nette différence entre les  $pK_a$  des premières acidités, les deux acides ont des comportements semblables vis-à-vis du minéral (Figure 14). Nous pouvons l'expliquer par les valeurs des pH des deux solutions acides à cette concentration qui sont respectivement de  $1,98$  pour l'acide citrique (diacide) et  $4,24$  pour l'EDTA. La solution décimolaire d'acide citrique est plus acide que celle de l'EDTA car nous n'avons pas utilisé l'EDTA mais son sel dissodique contenant seulement deux groupements carboxyliques de faibles acidités.

L'acide acétique est l'acide qui dissout le moins l'apatite (Figure 14). Ce phénomène est dû probablement à son acidité faible ( $pK_a = 4,75$ ) [35].

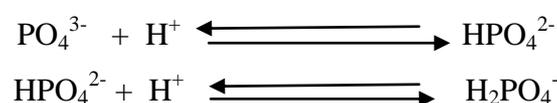
La comparaison des résultats de l'acide citrique et de l'EDTA montre que dans les solutions de fortes concentrations, la dissolution de l'apatite ne dépend pas seulement de l'attaque des ions hydronium ; d'autres processus chimiques contribuent à amplifier le phénomène.

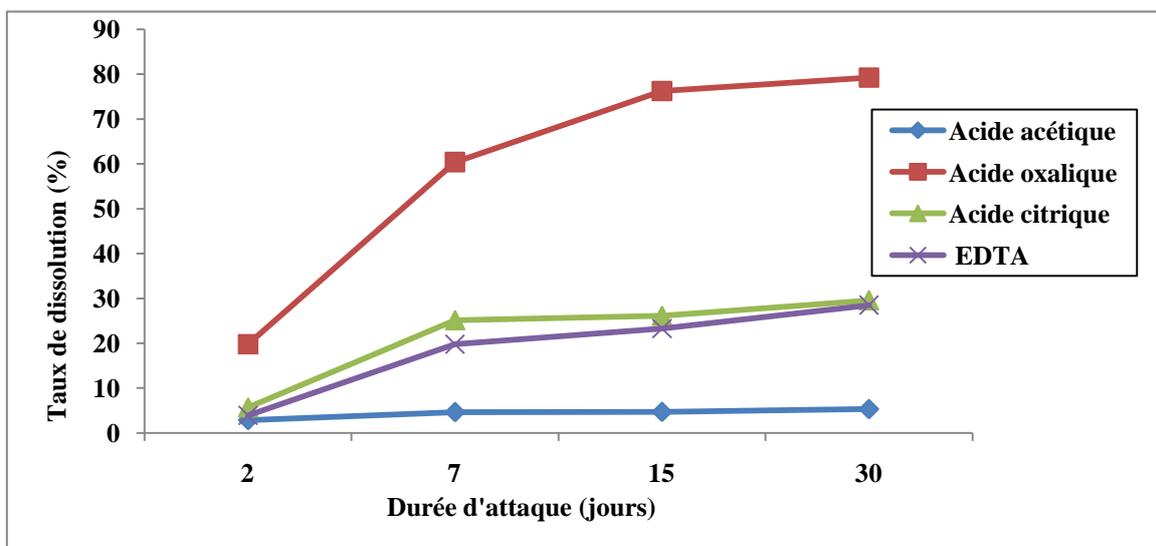
Les courbes de comparaison des effets de dissolution de l'apatite par les solutions de concentrations faibles ( $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$ ) des acides organiques sont représentées sur la figure II.15. Contrairement aux filtrats des solutions de fortes concentrations, le taux de dissolution le plus élevé est obtenu avec la solution de l'EDTA (quatre groupements carboxyliques), viennent respectivement l'acide oxalique (deux groupements), l'acide citrique (trois groupements) et enfin l'acide acétique (un groupement). L'effet de dissolution de ces solutions décroît avec le nombre de groupements carboxyliques de l'acide.

Il a été signalé dans la littérature que la dissolution de l'apatite par les solutions d'acides organiques de faibles concentrations est due en grande partie aux phénomènes de complexation de l'élément métallique par les groupements carboxyliques de ces acides [36-38].

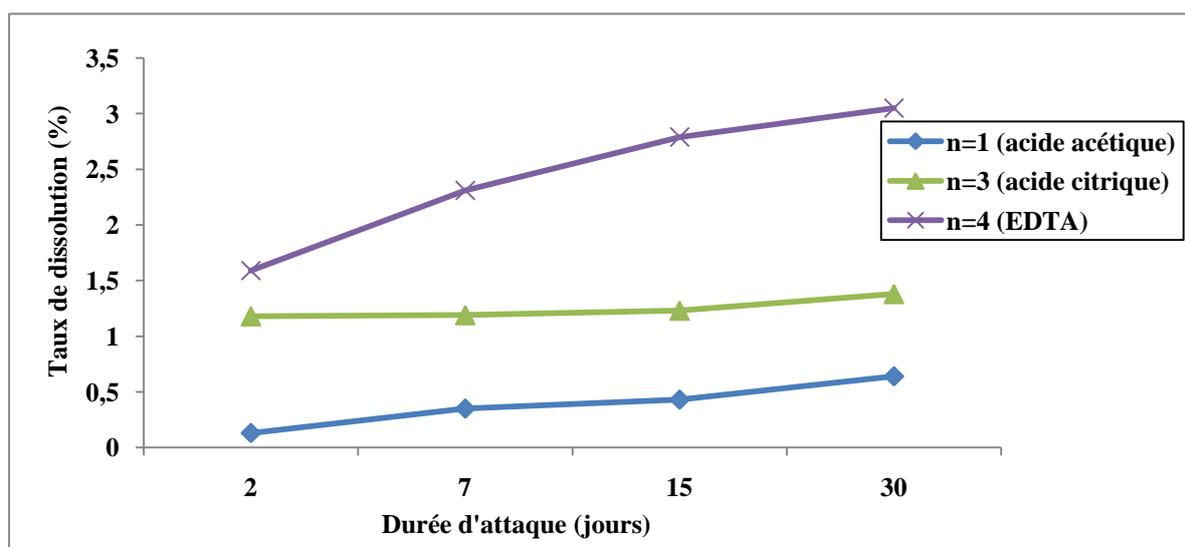
La stabilité des complexes dépend de leurs  $pK_{Ca}$  dont les valeurs sont respectivement  $3,5$  et  $10,7$  pour l'acide citrique et l'EDTA [38].

Ce type de dissolution conduit à la libération d'hydrogénophosphates grâce à la réaction entre les ions phosphates ( $PO_4^{3-}$ ) issus de la destruction de la structure de l'apatite et les protons  $H^+$  libérés. Les équations chimiques de ces réactions sont :





**Figure II.14:** Comparaison des effets de dissolution des solutions d'acides organiques de concentration 0,1 M



**Figure II.15 :** Comparaison des effets de dissolution des solutions d'acides organiques de concentration  $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$  (n étant le nombre de groupements fonctionnels)

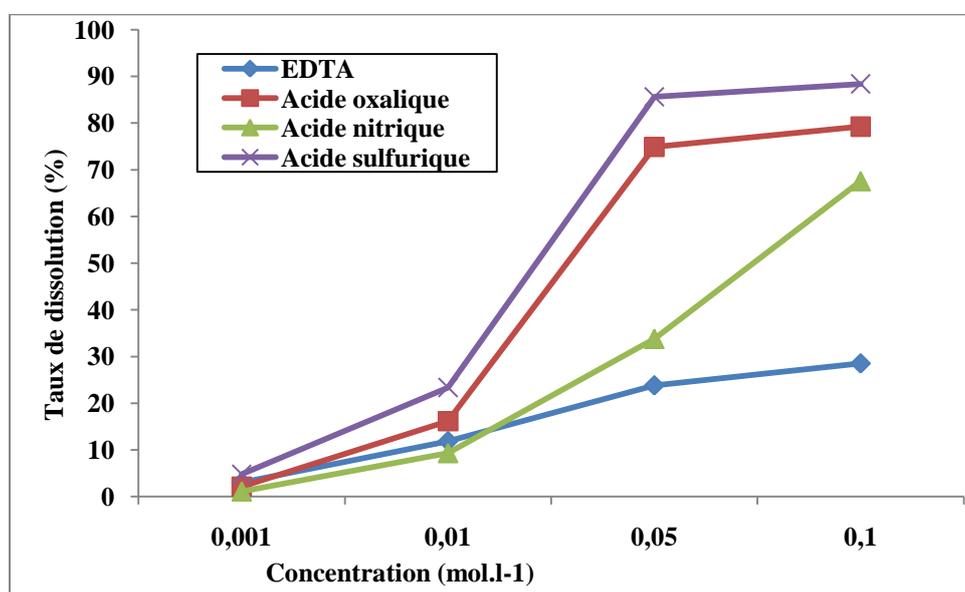
### - *acides organiques et minéraux*

Afin de mieux comprendre les différences et les points communs des processus réactionnels de l'apatite avec d'une part les acides organiques et d'autre part les acides minéraux, nous avons réalisé une étude comparative des taux de dissolution des solutions des acides organiques et minéraux. Les courbes d'évolution de cette dissolution en fonction des concentrations des acides minéraux étudiés sont reportées sur la figure II.16.

A forte concentration, l'effet de dissolution des acides minéraux est largement supérieur à celui des acides organiques. Cependant, on remarque que la dissolution par l'acide oxalique à ces concentrations est proche des acides minéraux. Ce phénomène peut être expliqué par la force de la première acidité de cet acide qui est proche des acides minéraux.

Dès que la concentration diminue, on note une chute brutale du taux de dissolution des acides minéraux. La dissolution dans les solutions concentrées des acides minéraux est due essentiellement à l'attaque du minerai par les ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

La courbe du taux de dissolution de l'apatite par les solutions de l'EDTA (Figure II.16) montre une chute beaucoup plus lente par rapport aux autres acides lorsqu'on passe des concentrations fortes aux faibles.



**Figure II.16 :** Comparaison des effets de dissolution des solutions d'acides organiques et minéraux

Les acides minéraux présentent, à forte acidité, un effet de dissolution de l'apatite dû essentiellement à l'attaque par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . C'est le seul effet de dissolution pour ces acides minéraux. Les acides organiques ont, à forte acidité, un effet de dissolution qui devrait être avancée au rang d'hypothèse que des essais subséquents viendront confirmer ou infirmer.

Pour les solutions de faibles concentrations de ces acides (faible acidité), l'effet de dissolution est dû au pouvoir complexant des groupements carboxyliques. Cet effet est d'autant plus important que le nombre de groupements fonctionnels soient élevé.

Les résultats auxquels nous sommes parvenus sont en accord avec ceux rencontrés dans la littérature portant sur l'étude de la dissolution de l'apatite naturelle de Khouribga (Maroc) [36].

### II.3.1.4 Etude de la dissolution des phosphates naturels par l'EDTA

Le sel dissodique Ethylène Diamine Tétraacétique forme avec le calcium, des complexes anionique 1 :1, stable dans le domaine de pH compris entre 10 et 12, selon la réaction :

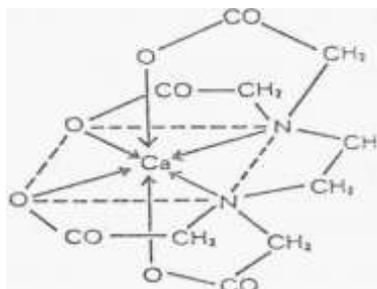


Le chélate de calcium ainsi formé peut être caractérisé par sa constante de stabilité  $K_{Ca} = [\text{Na}_2\text{CaEDTA} / \text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}][\text{Ca}^{2+}]$  La constante de stabilité du chélate de calcique, ainsi que les constantes d'ionisation de l'EDTA sont déterminée par potentiométrie [39] (tableau II.4).

**Tableau II.4:** Constantes de dissociation et de stabilité de l'EDTA

Molécule	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>	pK <sub>Ca</sub>
EDTA	1,99	2,67	6,16	10,26	10,7

La stabilité du chélate calcique est due à la flexibilité de la molécule qui emprisonne le calcium en coordination 6 dans une structure polycyclique, comme le montre le schéma suivant :

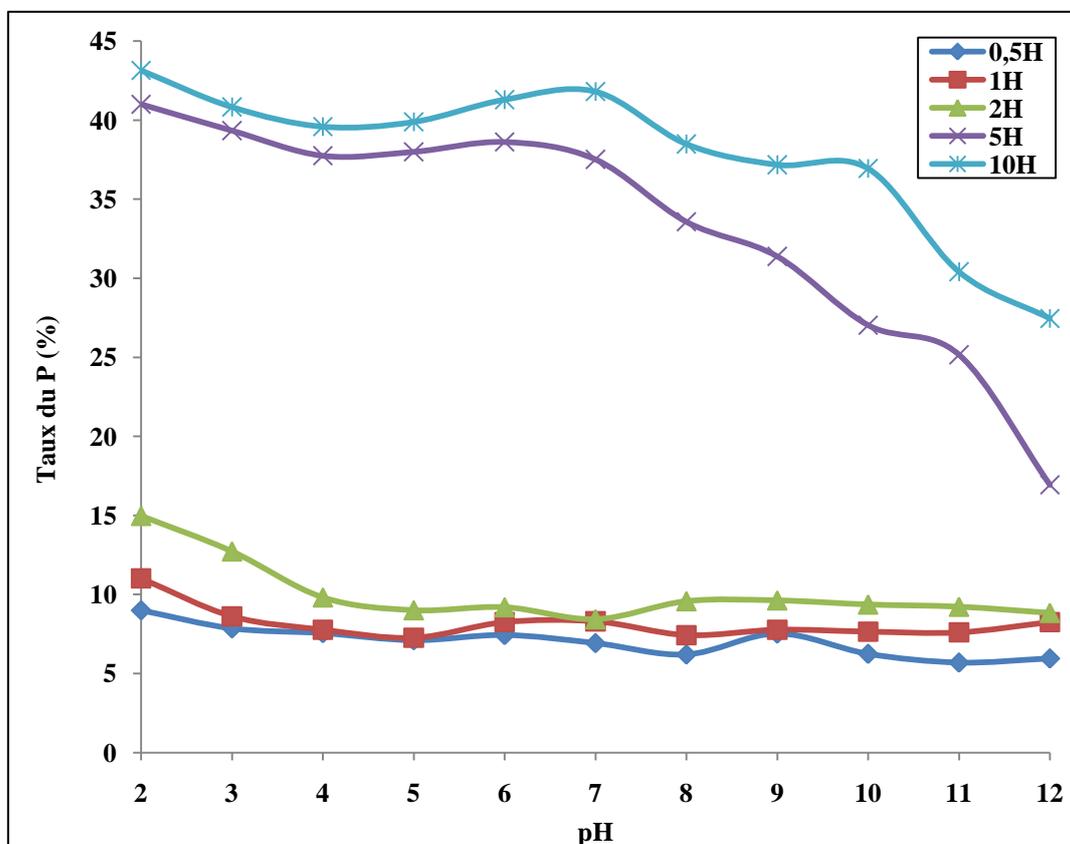


**Figure II.17** Chélate EDTA-calcium

Nous avons étudié la dissolution du phosphate naturel par l'EDTA dissodique en fonction du pH à 0,5, 1, 2, 5 et 10 heures. Les résultats de cette étude (Figure II.18) montrent que l'importance de la dissolution dépend de la durée d'attaque. Dans l'ensemble, cette dissolution est indépendante du pH pour des attaques dont la durée est inférieure ou égale à 2 heures. Lorsque la durée supérieure ou égale à 5 heures, elle diminue à partir de pH = 7. Cette dissolution indépendante du pH pouvait résulter de la stabilité élevée des chélates calcique ( $pK_{Ca} = 10,7$ ), qui est optimale à pH >10

Afin de déterminer les rôles joués par les protons  $\text{H}^+$  et celui des anions organiques, nous avons réalisé la dissolution du phosphate naturel par l'acide chlorhydrique. Les courbes obtenues, représentant les pourcentages du phosphore dissous en fonction du pH (Figure

II.19) ont une même allure pour toutes les durées d'attaque. Ces courbes montrent qu'au delà de pH 3, la quantité du phosphate dissous diminue très rapidement: la courbe présente un point d'inflexion observé au-delà de pH 4 correspondant à une faible dissolution de l'apatite.

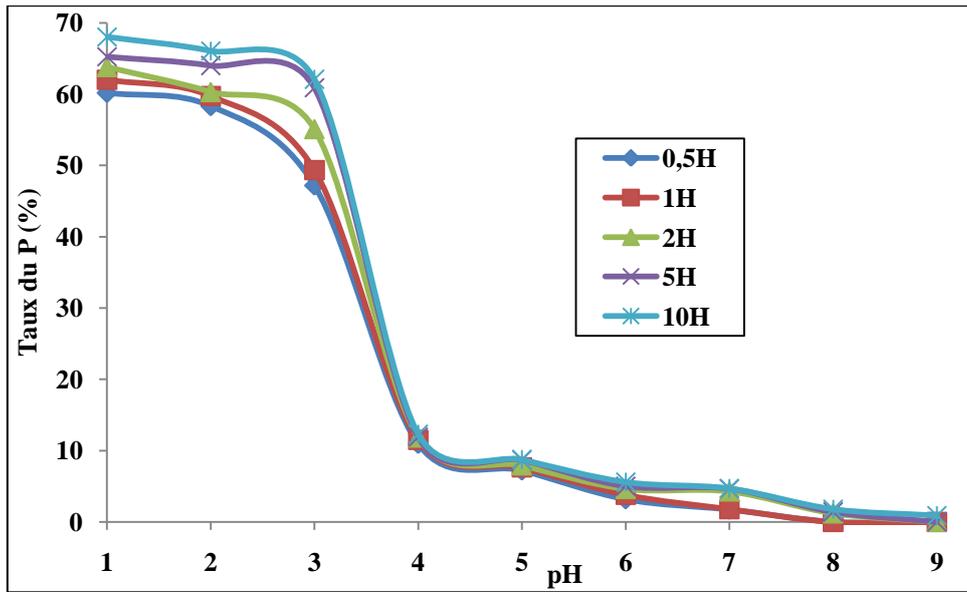


**Figure II.18:** Taux de phosphore dissous par l'EDTA en fonction du pH

En milieu très acide ( $\text{pH} < 4$ ), la dissolution est très importante (plus de 60 % du P dissous). Cette dissolution est indépendante de la durée d'attaque et confirme les résultats obtenus avec les autres acides minéraux.

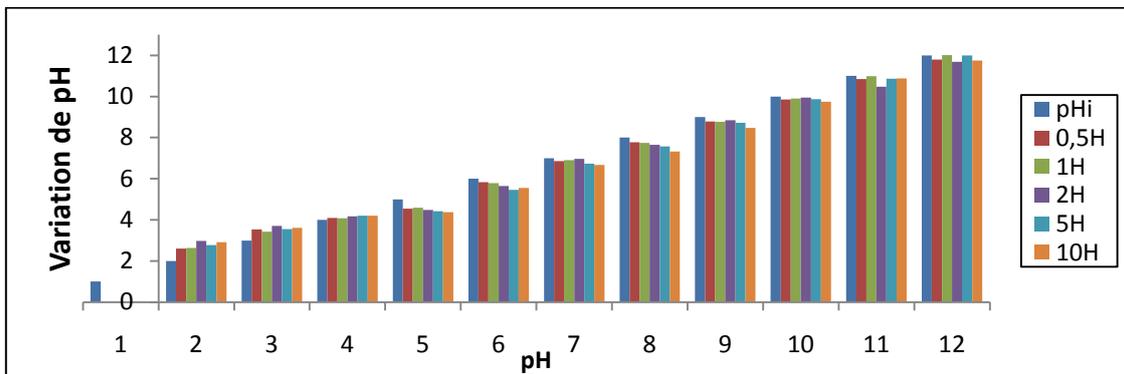
Les variations du pH au cours des attaques ont été enregistrées (Figure II.20 (a)). Toutes les solutions fortement acides ( $\text{pH} \leq 4$ ) deviennent de moins en moins acides. Par contre, dans les solutions de pH supérieur à 4, elles deviennent légèrement moins acides pour les solutions de pH acides et moins basiques pour des solutions basiques au cours de l'attaque. Cette diminution d'acidité pour ces solutions serait due à la valeur même du pH des phosphates qui est à 6,68 et à la complexation des cations métalliques par l'EDTA avec la formation des hydrogénates moins acides.

La cinétique de dissolution des solutions chlorhydriques en fonction du pH ( $1 \leq \text{pH} \leq 9$ ) et les variations de pH a été étudiée (figures II.19 et 20(b)). Ces résultats montrent que la dissolution est rapide quelque soit la durée d'attaque.

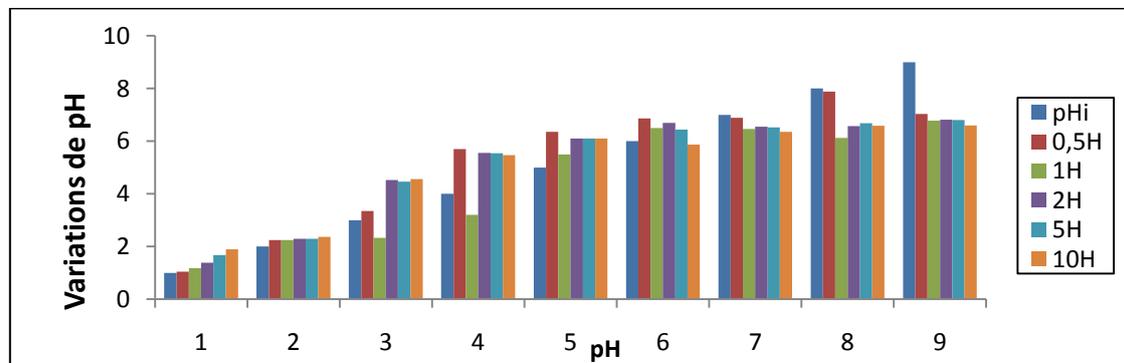


**Figure II.19:** Taux de phosphore dissous par HCl en fonction du pH

Comme précédemment, toutes les solutions dont le  $\text{pH} \leq 6$ , ont vu la valeur de leur pH augmentée c'est -à- dire devenues moins acides et les solutions basiques ont vu leur pH abaissé. Ceci serait dû au pH des phosphates.



(a)



(b)

**Figure II.20:** Variations des pH au cours des attaques des PNH-K par l'EDTA (a) et par HCl (b)

Une comparaison des taux de dissolution des solutions de l'EDTA et de l'acide chlorhydrique permet de mieux apprécier le rôle joué par les groupements carboxyliques des acides organiques dans la dissolution des apatites naturelles (figure II.18).

Pour des valeurs de pH inférieures à 3, les taux de dissolution de l'acide chlorhydrique est largement supérieur à celui de l'EDTA. C'est ainsi qu'à pH = 2 après 5 heures d'attaque, le taux de dissolution de HCl est de 64,01% contre 39,34 % pour l'EDTA. Cette supériorité du pouvoir de dissolution de HCl par rapport EDTA est due à la force de l'acide chlorhydrique. Par contre pour des valeurs de pH supérieures à 3, les taux de dissolution de l'EDTA sont largement supérieurs à ceux de HCl. L'existence des groupes fonctionnels hydroxyles et carboxyles dans la molécule de EDTA favorise la formation des complexes avec les ions métalliques libérés de l'apatite par l'intermédiaire des liaisons de coordinations mettant en jeu, les paires d'électrons libres des atomes d'oxygène des groupes carboxyles et ou carbonyles. L'efficacité de la dissolution de l'EDTA est donc due à la formation des complexes calciques. Certains travaux de Johnston [40, 41] en 1956 et 1959 ont révélé que la dissolution des apatites était favorisée par la présence de plusieurs fonctions carboxyliques sur une même molécule, en relation avec la possibilité de formation des complexes avec le calcium.

### **II.3.2 Dissolution du Phosphate Naturel de Hahotoé-Kpogamé par les acides humiques et fulviques**

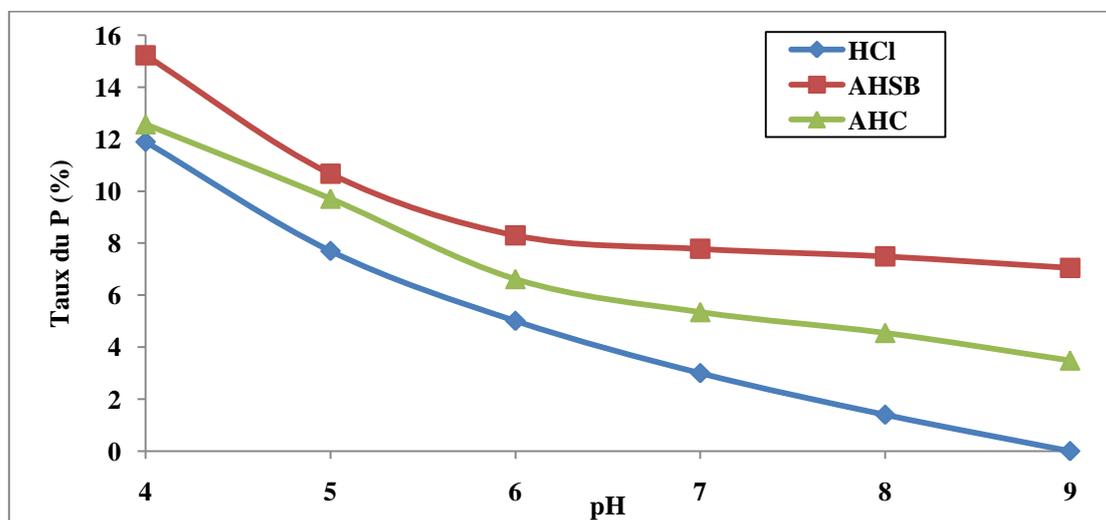
La première partie sur l'étude des effets du pH et de la nature des acides conventionnels sur la dissolution des phosphates a montré l'effet de dissolution des apatites par les acides organiques en milieu faiblement acide. Cette dissolution serait due en grande partie au pouvoir complexant des ions métalliques de l'apatite par les groupements carboxyliques et hydroxyles de ces acides. Dans le cas précédent, notre choix s'est d'abord orienté vers des molécules de structures simples, afin de mieux cerner le rôle effectif de certains groupements et caractéristiques structurales des molécules.

Des travaux antérieurs [42] avaient aussi mis en évidence l'influence des groupements fonctionnels (acides carboxyliques ainsi acides aminés, sucres et de molécules neutres à fonction alcool) sur la dissolution d'une apatite. Les critères retenus pour la sélection des molécules à étudier étaient les poids moléculaires, les structures chimiques, les groupements fonctionnels multiples (hydroxyles, alcool, carboxyle et amino), et leurs nombres par molécule et ainsi les valeurs de leurs pKa.

Dans ce paragraphe nous allons présenter les résultats de l'étude de la dissolution du phosphate naturel de Hahotoé-Kpogamé par les polyacides naturels (acides humiques et fulviques) extraits d'un sol du Togo et d'un compost. L'action des fractions fulviques et humiques des matières extraites d'un compost à maturité et d'un sol, sur la solubilisation de des phosphates, a été étudiée en fonction du pH, selon la méthode déjà décrite.

### II.3.2 1 Solubilisation des phosphates naturels par les acides humiques

Les études de dissolutions du phosphate naturel par les solutions des acides humiques extraits d'un compost (AHC) et d'un sol (AHS<sub>B</sub>) ont été réalisées en milieu faiblement acides ( $\text{pH} \geq 4$ ), en raison de leur précipitation en milieu très acide. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure II.21



**Figure II. 21 :** Courbes des taux de dissolution du phosphate par les acides humiques (AHC et AHS<sub>B</sub>) et de l'acide chlorhydrique

Contrairement aux solutions d'acides minéraux dont le pouvoir de dissolution est quasi nul à pH neutre et basique, on observe dans les cas des acides humiques que la dissolution se poursuit avec une légère domination de dissolution des acides humiques du sol par rapport à ceux extraits du compost.

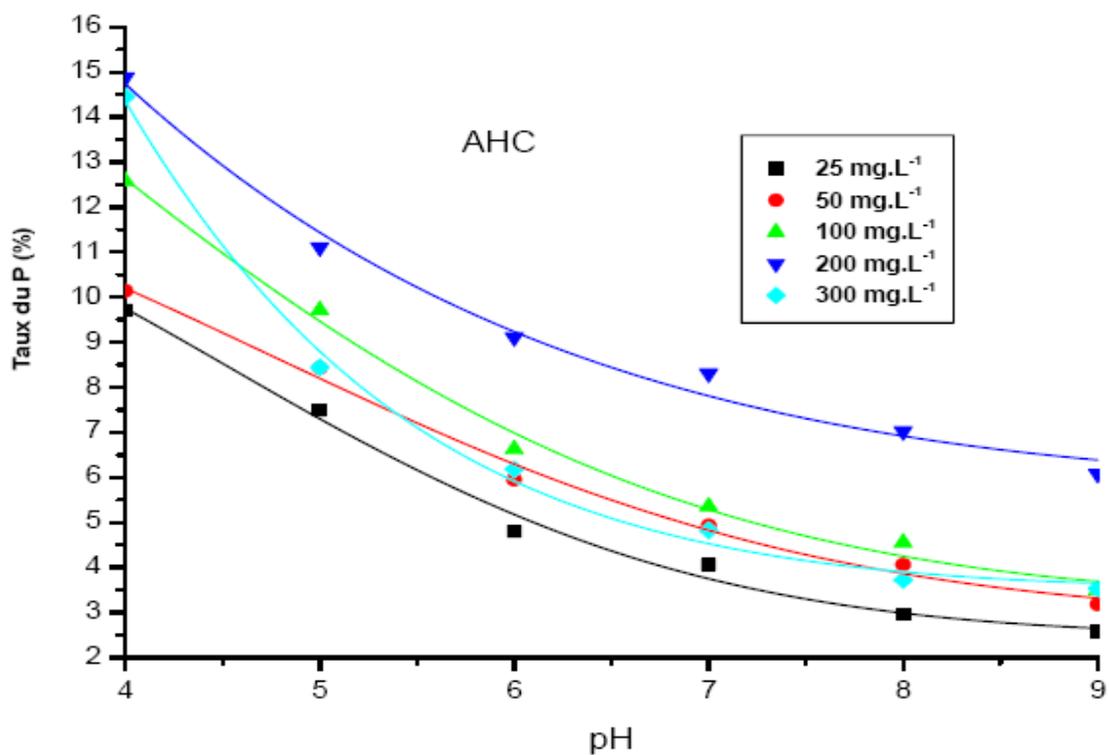
### II.3.2.2 Effets des concentrations croissantes des acides humiques sur la dissolution des phosphates

L'effet de la concentration des substances humiques sur la dissolution du phosphate a fait l'objet d'une investigation au cours de notre étude. Les résultats de la dissolution du phosphate par les différentes solutions en fonction du pH sont reportés dans le tableau II.4 et

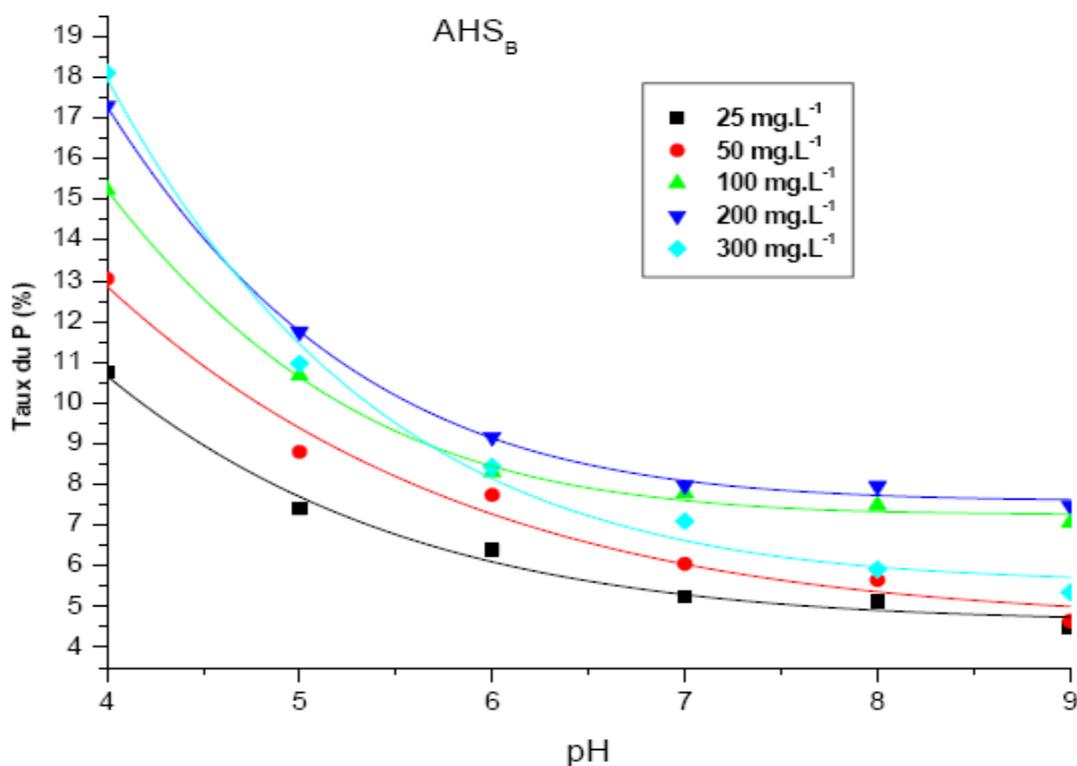
sur les figures II.22a et b. Ces résultats montrent une augmentation du taux de dissolution. Pour la solution de concentration 300 mg.L<sup>-1</sup>, on note une baisse brutale du taux de dissolution du phosphate par rapport à la concentration précédente quelque soit le pH. Ce constat peut être interpréter comme le résultat de l'étouffement des molécules d'acides humiques qui provoqueraient le blocage des sites de complexation d'où l'arrêt du processus de dissolution. Ce phénomène a été mis en évidence par la Microscopie Electronique à Balayage (figure II.23)

**Tableau II.5 :** Taux de dissolution du phosphate (en %) par les acides humiques extraits du compost et du sol

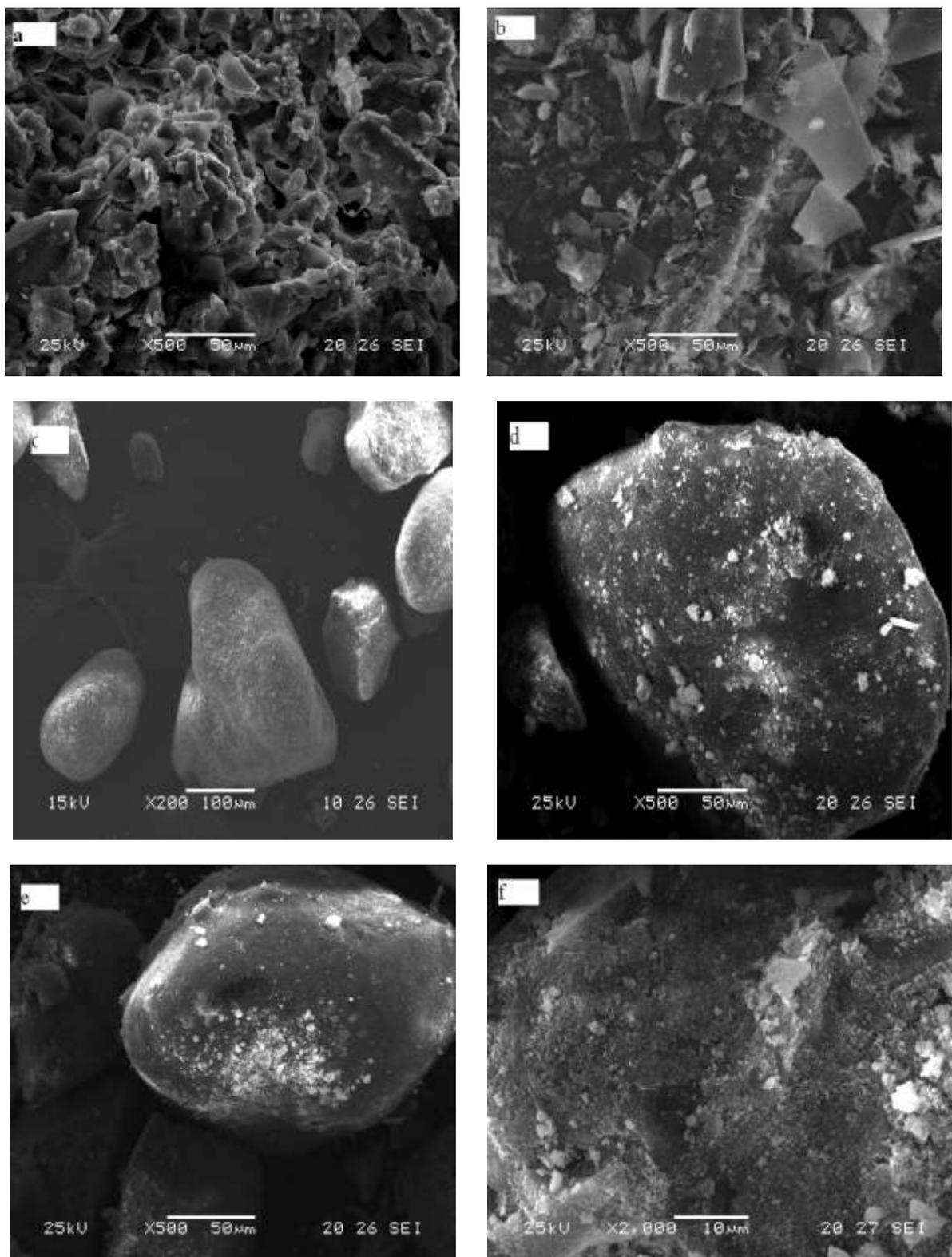
pH	25 mg.L <sup>-1</sup>	50 mg.L <sup>-1</sup>	100 mg.L <sup>-1</sup>	200 mg.L <sup>-1</sup>	300 mg.L <sup>-1</sup>
<i>Acides humiques extraits du compost</i>					
4	9,71	10,14	12,57	14,88	14,45
5	7,49	8,43	9,71	11,11	8,44
6	4,8	5,95	6,62	9,11	6,18
7	4,06	4,93	5,35	8,31	4,82
8	2,96	4,06	4,55	7,02	3,72
9	2,58	3,18	3,49	6,08	3,53
<i>Acide humique extrait du sol</i>					
4	10,75	13,05	15,23	17,29	18,11
5	7,4	8,8	9,67	11,75	10,97
6	6,4	7,74	8,3	9,17	8,44
7	5,24	6,05	7,78	7,98	7,1
8	5,12	5,65	7,49	7,96	5,92
9	4,5	4,65	7,05	7,48	5,35



**Figure II.22a :** courbes de dissolution du phosphate à différentes concentrations par les acides humiques du compost **AHC** en fonction du pH



**Figure II.22b :** courbes de dissolution du phosphate à différentes concentrations par les acides humiques du compost du sol **AHS<sub>B</sub>** en fonction du pH

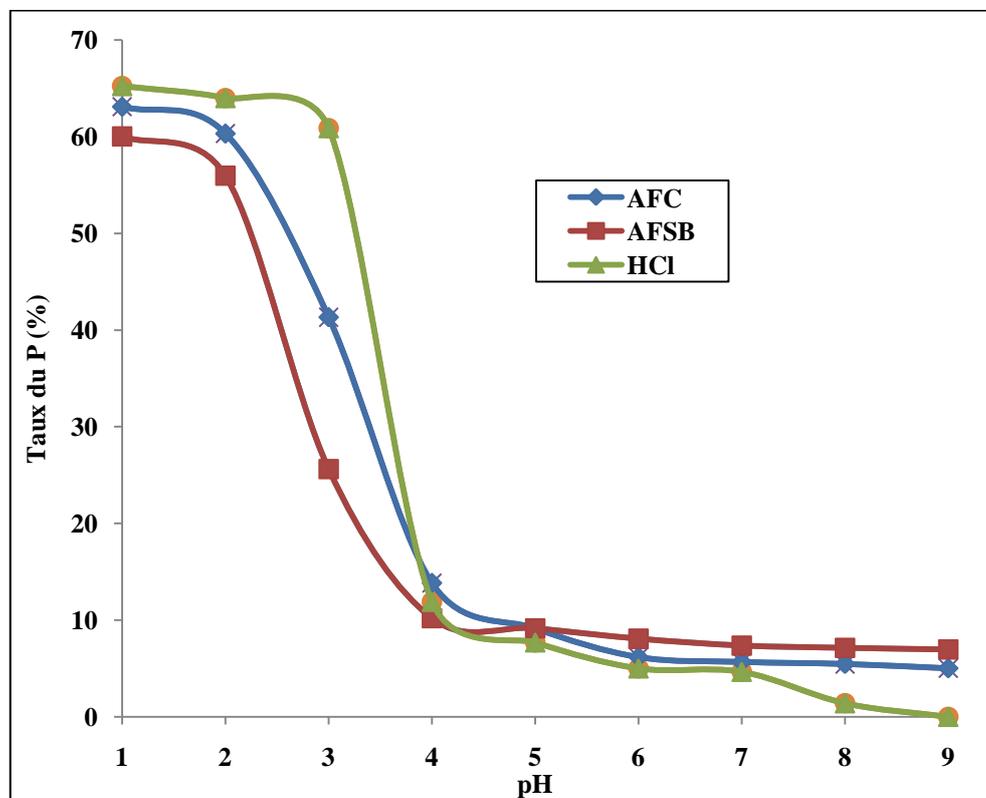


**Figures II.23:** a)-Acides humiques du compost, b)- Acides humique du sol, C) Phosphate naturel pur, d)- Phosphate naturel + **AHS<sub>B</sub>** (300mg/l à pH 7), e)- Phosphate naturel + **AHC** (300mg/l au pH 7) et f)- Phosphate naturel + **AHC** (grossi à 2000 fois)

### II.3.2.3 Solubilisation des phosphates naturels par les acides fulviques

La courbe représentative des pourcentages de phosphate dissous en présence des solutions d'acides fulviques (figure II.24) en fonction du pH, présente une allure comparable à celle observée des solutions d'acide chlorhydrique. Cependant, l'importance de la dissolution des phosphates naturels par les acides fulviques comparée à celle de l'acide chlorhydrique varie selon le domaine de pH considéré.

Lorsque le pH est inférieur à 4, le pouvoir de dissolution de l'acide chlorhydrique est supérieur à celui des acides fulviques. C'est ainsi qu'à pH = 3, le taux de dissolution du phosphate par l'acide fulvique est de 41,33% pour l'acide extrait du sol (**AFS<sub>B</sub>**) et 25,62% pour l'acide extrait du compost (**AFC**) contre 60,9% pour l'acide chlorhydrique.

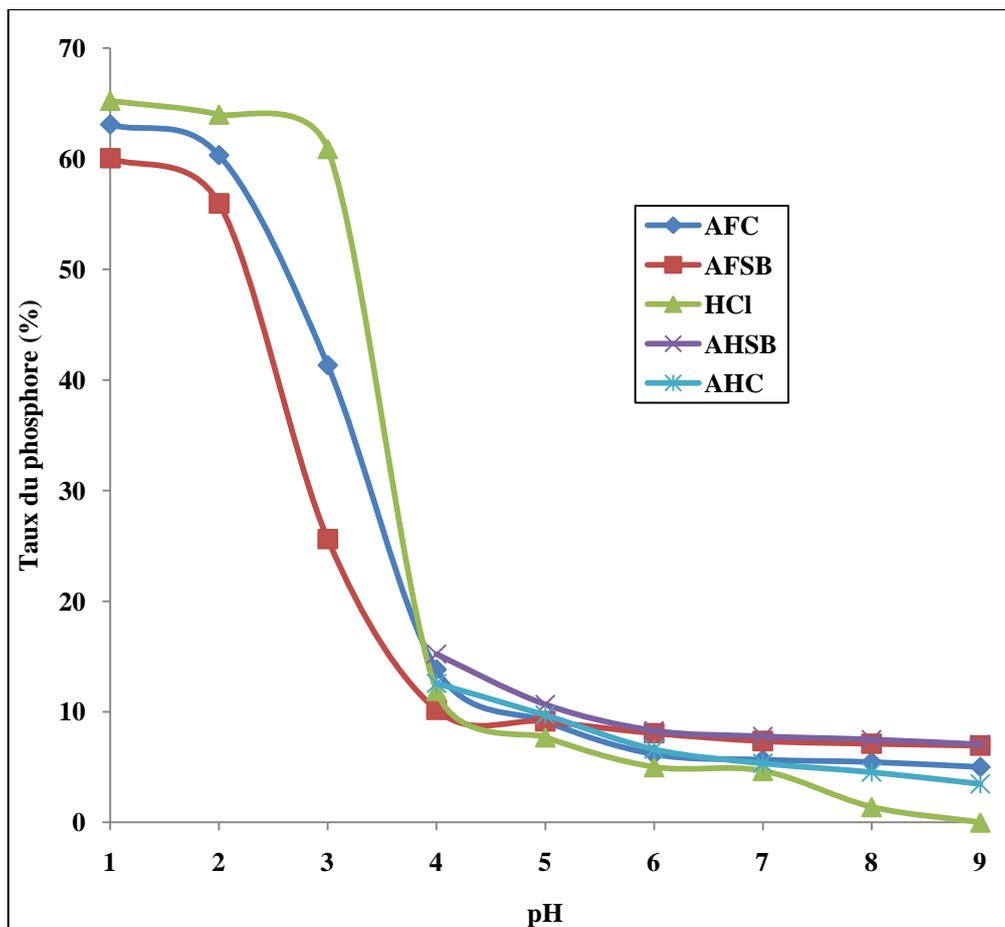


**Figure II. 24** : Courbes des taux de dissolution du phosphate par les acides fulviques (**AFC** et **AFS<sub>B</sub>**) et de l'acide chlorhydrique

En milieu basique, le pouvoir de dissolution de l'apatite par les acides fulviques est plutôt supérieur à celui de l'acide minéral. Ainsi, à pH 8, le taux de dissolution des **AFS<sub>B</sub>** et **AFC** sont respectivement égal à 7,12 et 5,45 contre 1,40 pour l'acide chlorhydrique. Cette dissolution du phosphate par les acides fulviques conduit à la formation de fulvates de calcium stables à pH > 5,5 [43].

### II.3.2.4 Étude comparative de la dissolution des phosphates naturels par les acides humiques (AH) et fulviques (AF)

Nous avons réalisé, une étude comparative des pouvoirs de dissolution des acides humiques et fulviques extraits du compost et du sol. Les résultats (Figure II.25) montrent que le taux de dissolution des phosphates par les acides fulviques (AF) est supérieur à celui des acides humiques. Ce constat peut être interprété par la formation de fulvates de calcium qui sont stable à  $\text{pH} > 5,5$  [43].

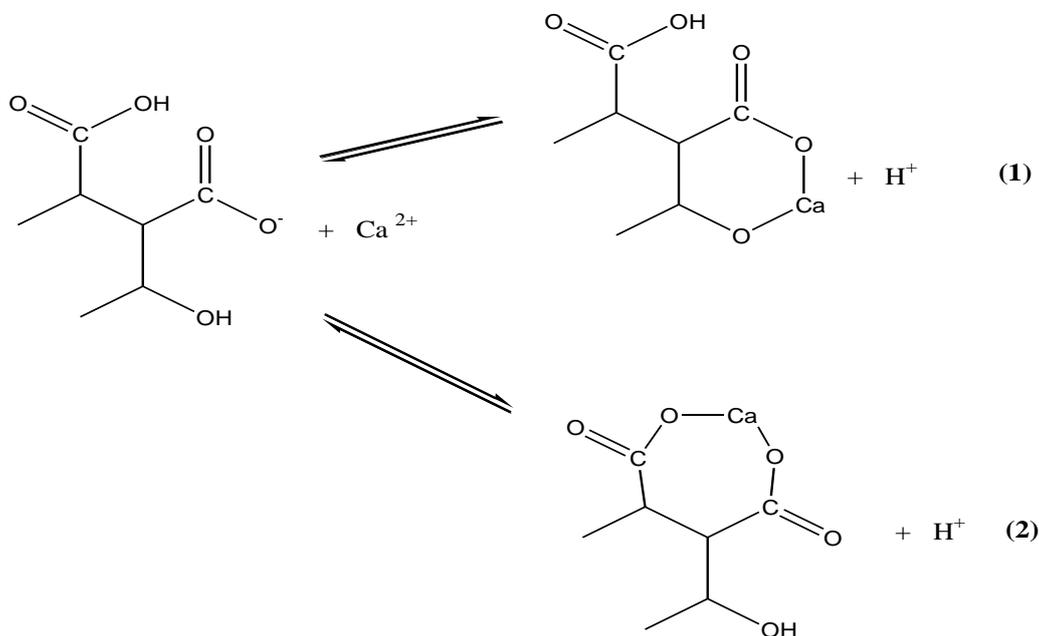


**Figure II. 25:** Courbes des taux de dissolution du phosphate par les acides humiques (AHC et AHS<sub>B</sub>) et des acides fulviques (AFC et AFS<sub>B</sub>)

En conclusion, cette partie montre clairement le rôle que peuvent jouer les matières organiques à travers les substances humiques dans la dissolution du phosphore insolubles dans les milieux neutres ou alcalins. Ce pouvoir de dissolution peut être utilisé pour améliorer la fertilité des sols dépourvus de matière organique par amendement de ces sols en compost mélangé de phosphates naturels.

### II.3.3 Etude des mécanismes de dissolution des phosphates par les acides humiques : complexation du calcium

Les substances humiques sont des macromolécules complexes de poids moléculaire élevés ( $10^3$ - $10^5$ g). En effet, certains microorganismes libèrent dans leurs milieux des acides organiques capables d'extraire le phosphore dit « assimilable » en séquestrant les cations métalliques intervenant dans l'adsorption du phosphore [44-47]. Ces substances favorisent la dissolution des phosphates naturels dans les sols [48] grâce à leurs groupements fonctionnels qui forment des complexes organo-métalliques avec des ions comme le calcium, le fer ou l'aluminium, le magnésium [48-50] suivant le mécanisme ci-dessous.



Ces substances jouent donc un rôle essentiel dans le transport et le dépôt des ions inorganiques à charge positive dont les plus importants sont les ions de métalliques à cause de leurs propriétés polyanioniques. Malgré de nombreux travaux effectués dans ce domaine, il est encore difficile de modéliser correctement le comportement de ces substances vis-à-vis des ions métalliques à cause de la diversité de leur nature chimique. Pour surmonter cette difficulté, il est nécessaire d'isoler une fraction des substances humiques comportant des motifs représentatifs des sites actifs réels et susceptibles de remplacer les composés organiques modèles. L'acide humique est bien indiqué pour jouer ce rôle.

C'est dans cette optique que nous avons choisi d'utiliser l'EDTA et les acides humiques extraits d'un sol et d'un compost pour suivre la complexation de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ . Cet ion a été pris comme ion modèle à cause de son abondance dans les phosphates calciques. La réaction de

complexation du cation par les solutions organiques ci-dessus a été suivie par la mesure de la conductivité de la solution au cours du processus réactionnel.

### **II.3.3.1 Etudes comparatives des dosages du calcium complexé par L'EDTA en présence d'un indicateur coloré (NET) et par conductimétrie**

Le sel dissodique de l'EDTA est connu pour son pouvoir chélatant vis-à-vis du calcium en milieu basique. La conductivité permet de suivre la formation de chélates de calcium en mesurant la variation de conductivité d'une solution d'EDTA, dans laquelle on introduit des quantités croissantes de chlorures de calcium. La formation du complexe a été réalisée dans les domaines de stabilité maximale de chélate de calcium ( $10 < \text{pH} < 12$ ).

La réaction de formation du complexe entre l'EDTA et le calcium s'écrit :



A pH 10,6 (domaine de stabilité ajusté à l'aide du tampon ammoniacal), la formation du complexe provoque la libération des protons  $\text{H}^+$  comme le montre la réaction ci-dessus. Ces protons sont immédiatement neutralisés par les ions  $\text{OH}^-$  de la soude.

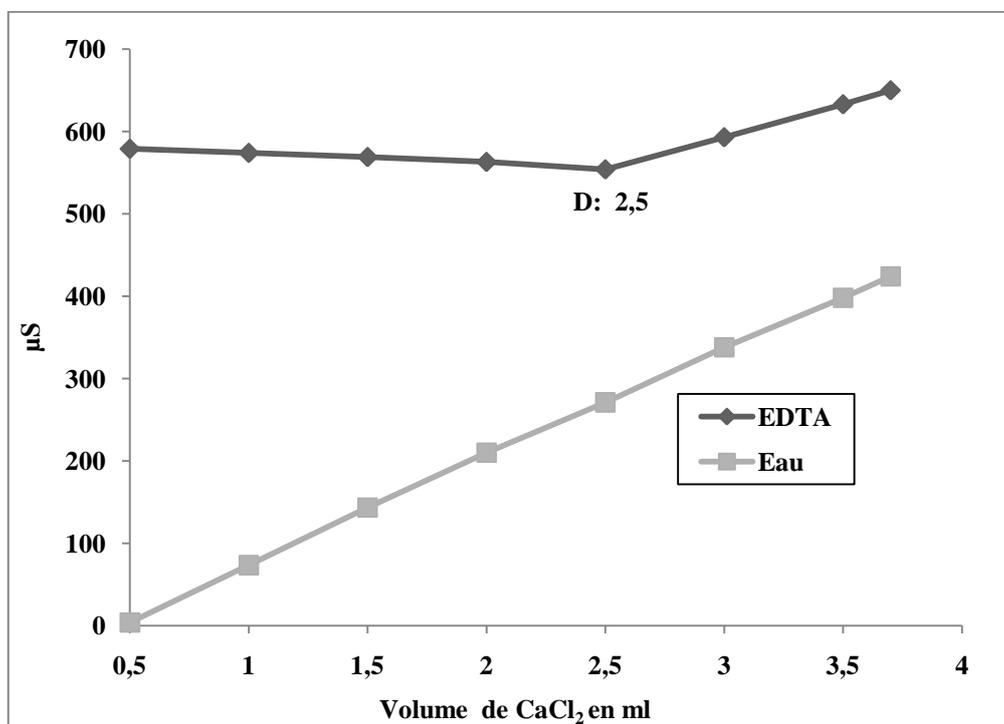
Dans un premier temps, un dosage volumétrique, en présence du Noir d'Eriochrome T (NET) comme indicateur coloré est réalisé. Ceci a permis de déterminer à pH 10, le volume moyen de chlorure de calcium nécessaire pour neutraliser 20 mL de d'EDTA. Ce volume est de 0,5 mL.

Le dosage conductimétrique a été réalisé dans un second temps. Lors de l'addition du chlorure de calcium au cours de ce dosage, la chélation du calcium se traduit par la diminution progressive de la conductivité de la solution. La fin de la réaction de complexations se traduit par un point d'inflexion dans la courbe représentant la conductivité en fonction du volume de  $\text{CaCl}_2$  (Figure II.26). A titre de comparaison sur la même figure, la courbe de la conductivité en fonction du volume de  $\text{CaCl}_2$  dans l'eau ne présente pas cette cassure.

Le point d'inflexion D est obtenu par l'ajout de 2,5 mL de  $\text{CaCl}_2$  dans 100 mL de solution de EDTA. Les quantités de calcium dosées par complexométriques en présence du NET sont identiques aux quantités de calcium ajouté au point d'inflexion de la conductivité (2,5 mL de  $\text{CaCl}_2$ ).

Les résultats des dosages par conductimétrie et par complexométrie étant identiques, nous pouvons dire que la méthode conductimétrique peut donc être utilisée pour mettre en évidence la complexation du calcium complexé par EDTA.

Après avoir précisé le rôle d'une molécule organique simple comme l'EDTA dans la formation des complexes avec le calcium, les mécanismes de formation des complexes AH-ca ont été étudiés dans les mêmes conditions.



**Figure II.26 :** Courbes des conductivités en fonction du volume de CaCl<sub>2</sub> dans une solution d'EDTA (100 ml à  $1,25 \cdot 10^{-3}$  N) à pH 10,67 et dans l'eau.

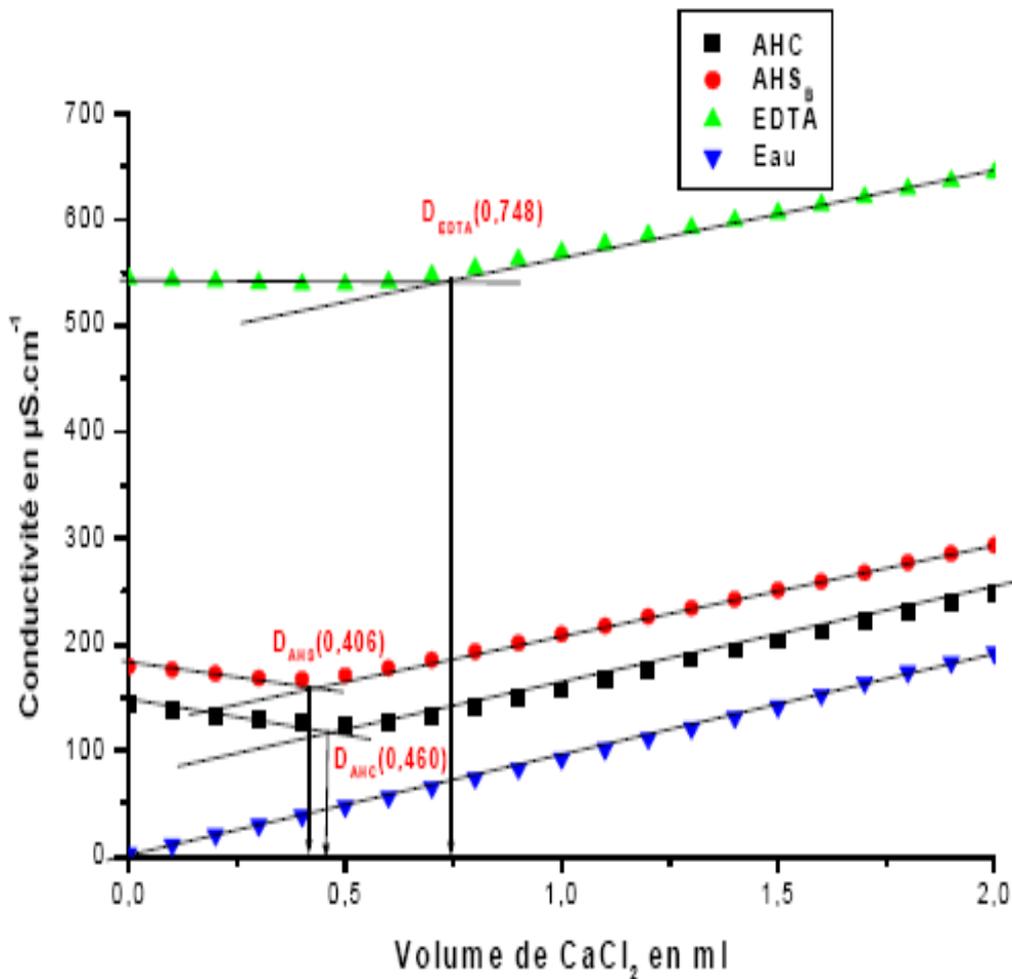
### II.3.3.2 Complexation du calcium par les acides humiques

Les matières humiques forment des complexes avec les cations métalliques. Le suivi de la réaction de complexation du calcium par les acides humiques (AH) a été réalisé par conductimétrie. Pour évaluer le pouvoir complexant des acides humiques, une étude comparative avec l'EDTA a été effectuée. Deux types d'études ont été réalisés pour observer la formation des complexes EDTA-calcium et AH-calcium :

- à pH variable pour déterminer la quantité de calcium complexé par chaque molécule organiques et
- à pH constant pour observer l'évolution et la stabilité des complexes [51].

#### *- Complexation du calcium à pH variable*

A pH variable, les courbes de variation de la conductivité en fonction du volume de la solution organique, ont permis de mettre en évidence la formation des complexes calcium. La fin de la réaction de complexation est matérialisée par un point d'inflexion sur les courbes suivi de l'augmentation des conductivités (figure II.27).



**Figure II.27:** Variation conductimétrique au cours de la complexation du calcium par l'EDTA et les acides humiques à pH variable.

Pour 50 mL d'une solution d'EDTA de concentration  $0,363 \text{ mg.L}^{-1}$ , le point d'inflexion de la mesure conductimétrique  $D_{\text{EDTA}}$  (Figure II.27) est observé après ajout de 0,748 mL de la solution de  $\text{CaCl}_2$  ( $5,55 \text{ mg.L}^{-1}$ ) correspondant à une concentration en ion  $\text{Ca}^{2+}$  de  $2,00 \text{ mg.mL}^{-1}$ . Ce résultat correspond à une complexation de 1,496 mg de calcium et qui équivaut à 0,766 mol de calcium complexés par mol d'EDTA.

De même, l'ajout croissant de solution de chlorure de calcium à des solutions des acides humiques nous a permis de mettre en évidence la complexation du calcium par ces acides. Les quantités de calcium complexées par les acides humiques du sol ( $\text{AHS}_B$ ) et du compost ( $\text{AHC}$ ) sont respectivement **0,812 mg** (0,406 ml de  $\text{CaCl}_2$ ) et **0,920 mg** (0,460 mL de  $\text{CaCl}_2$ ). Ce qui correspond respectivement à la complexation de **0,101 mol** de calcium par 100 g de  $\text{AHS}_B$  et **0,115 mol** de calcium par 100 g de  $\text{AHC}$ .

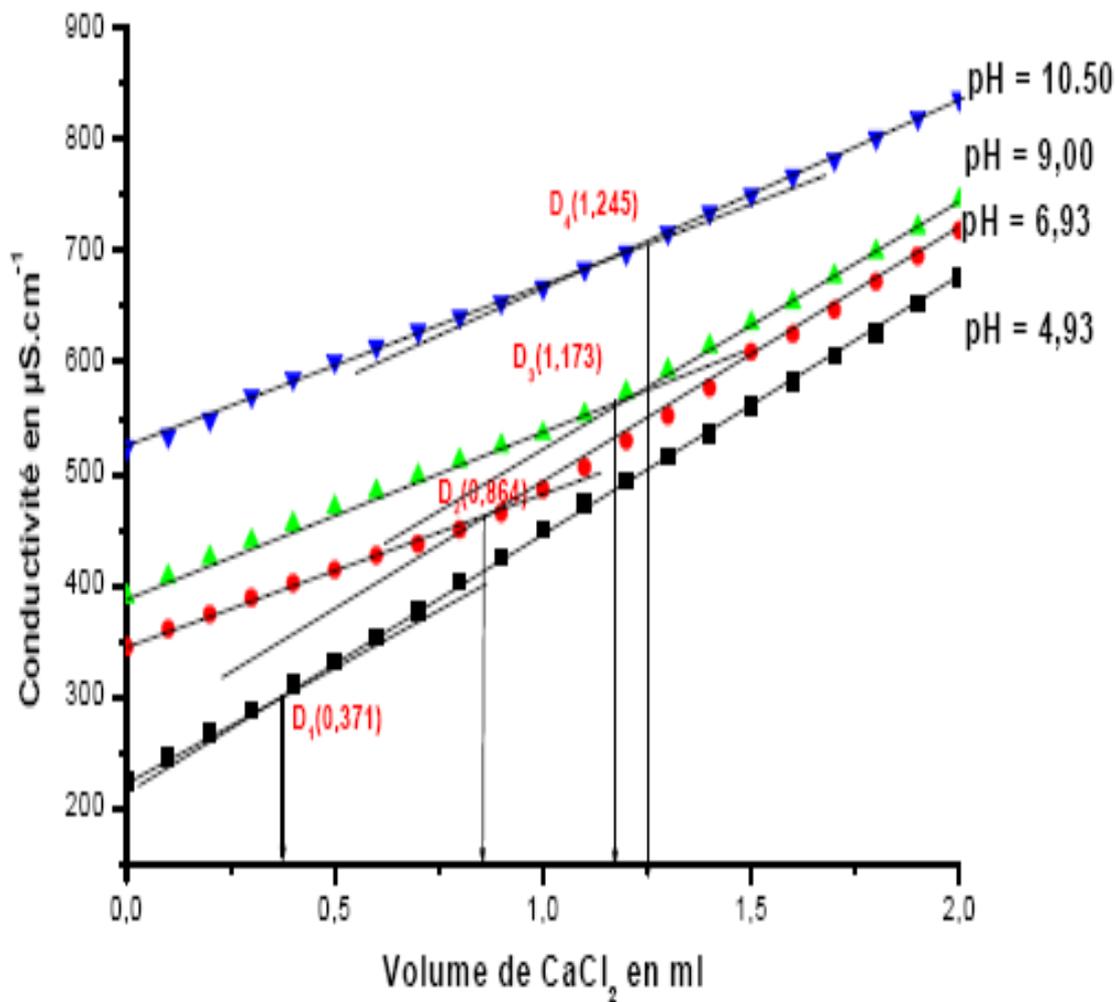
La complexation du calcium par les acides humiques est influencée par la structure des macromolécules (groupes fonctionnels) et varie en fonction du pH.

**- Complexation à pH constant**

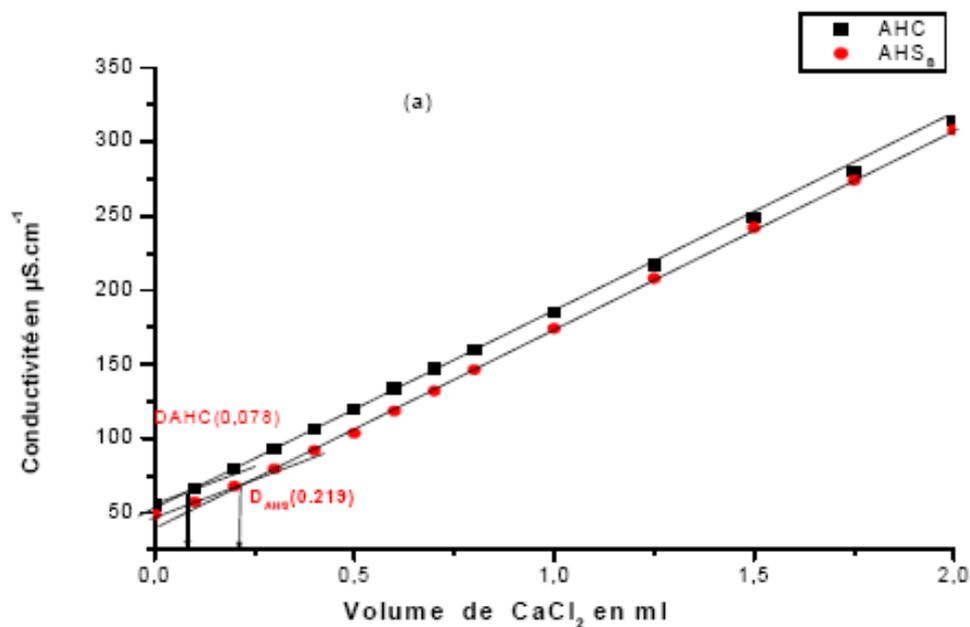
Afin d'apporter des précisions sur le domaine de stabilité des humates de calcium, nous avons étudié à pH constant, la complexation du calcium par les acides humiques et par la molécule de référence (EDTA)

Les variations de la conductivité enregistrées en fonction de la quantité des ions calcium fixés par l'EDTA, les acides humiques du sol (AHS<sub>B</sub>) et du compost (AHC) à des pH constants sont matérialisées respectivement par les courbes des figures II.28 et II.29.

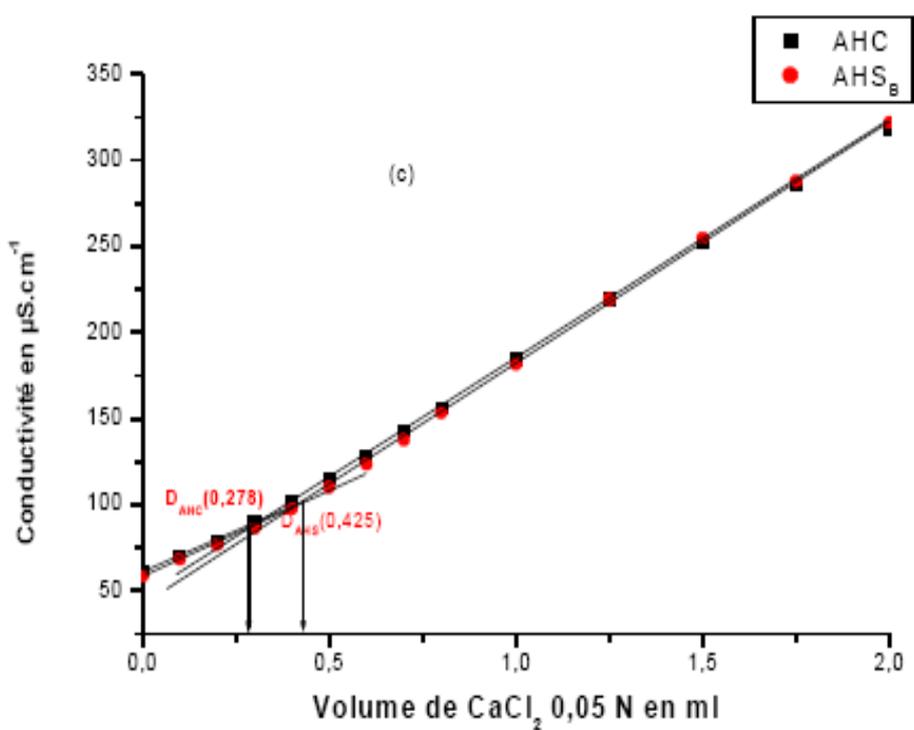
Les quantités de calcium complexé retrouvées par le calcul (Tableau II.6) correspondent aux quantités de calcium apporté sous la forme de chlorure de calcium, au point de rupture conductimétrique D.



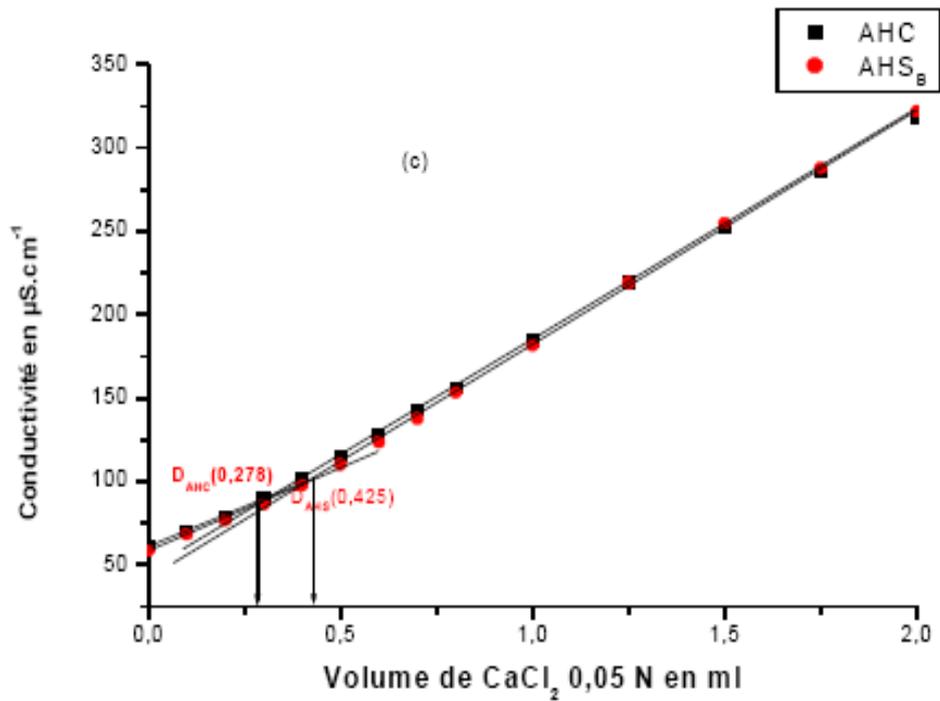
**Figure II.28:** Etude de la complexation du calcium par l'EDTA à pH constants



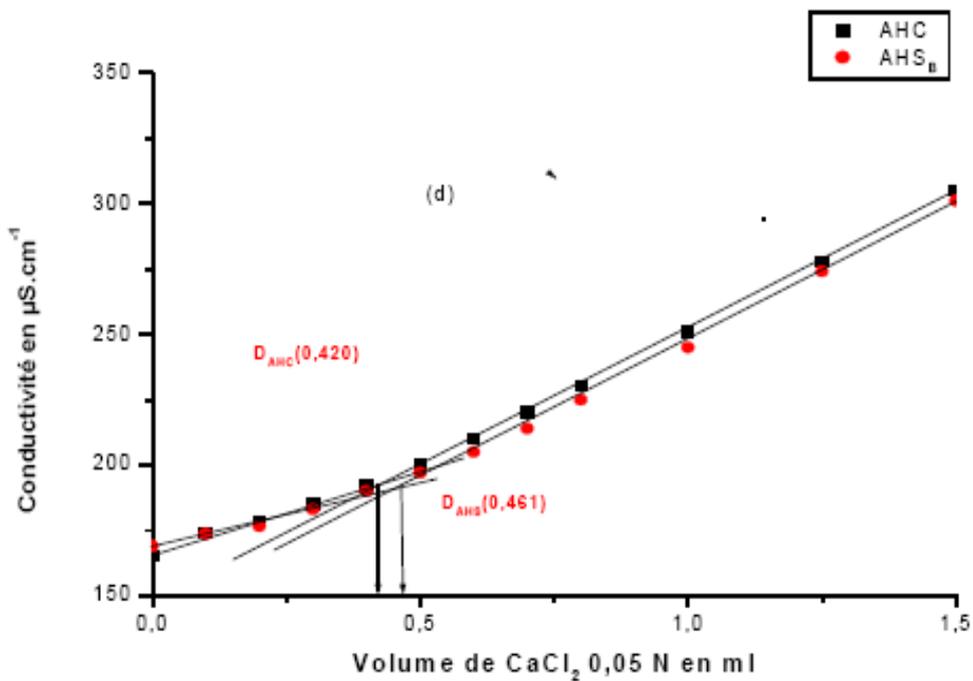
**Figure II.29a:** Etude de la complexation du calcium par les acides humiques (AHS<sub>B</sub> et AHC à pH constants (pH= 5,75)



**Figure II.29b:** Etude de la complexation du calcium par les acides humiques (AHS<sub>B</sub> et AHC à pH constants (pH =7,10)



**Figure II.29c :** Etude de la complexation du calcium par les acides (AHC et AHS<sub>B</sub>) à pH constants (pH= 9,10).



**Figure II.29d :** Etude de la complexation du calcium par les acides (AHC et AHS<sub>B</sub>) à pH constants (pH=10).

Les variations de la conductivité à pH constant des solutions de EDTA (Figure II.28) ont permis de préciser les conditions de formation et de stabilité des complexes EDTA-calcium. Le pH étant maintenu constant par ajout d'un tampon basique (solution de soude 0,042 N), La quantité de calcium complexée au point d'inflexion, correspond à la quantité de calcium apporté sous forme de CaCl<sub>2</sub>. Cette quantité augmente avec le pH. Ainsi les points d'inflexion D de la fin des réactions de complexation sont observés pour un volume de chlorure de calcium croissant avec le pH (D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> et D<sub>4</sub>). Ainsi, d'après nos résultats, la quantité de calcium complexé par mol d' EDTA est de :

- 0,380 mol à pH =4,93 ;
- 0,884 mol à pH = 6,93 ;
- 1,201 mol à pH =9,00 ;
- 1,274 mol à pH = 10,50

Les résultats de la complexation du calcium par les acides humiques étudiés montrent que la stabilité des humâtes de calcium dépend du pH en relation avec la dissociation totale des fonctions carboxyliques et phénoliques. Le suivi de la complexation du calcium par ces macromolécules organiques à pH constant indique également une augmentation du pouvoir complexant avec le pH (tableau II.6).

**Tableau II.6 :** Masse (en mol) de calcium complexé par 100 g d'acide humique à pH constant

<b>pH</b>	<b>5,75</b>	<b>7,10</b>	<b>9,10</b>	<b>10,00</b>
<b>AHC</b>	0,019	0,043	0,068	0,105
<b>AHS<sub>B</sub></b>	0,055	0,091	0,106	0,115

Ces résultats montrent que le pouvoir complexant est d'autant plus élevé que le milieu est alcalin. Ceci confirme les résultats observés lors de la dissolution du phosphate par les acides organiques à savoir que cette dissolution dans les milieux faiblement acide, neutre ou basique est due à la complexation des ions métalliques

L'étude de la dissolution des phosphates naturels par les acides humiques avait également révélé que l'acide humique extrait du Sol (AHS<sub>B</sub>) avait un pouvoir de dissolution supérieur à celui de l'acide humique extrait du compost (Tableau II.6). Ce constat est confirmé par les résultats de l'étude de la complexation du calcium par les dits acides humiques. Ceci permet de conclure que la dissolution du phosphate aux pH basiques, est due aux phénomènes de

complexation des ions métalliques du minerai. Cette meilleure complexation et dissolution du calcium des phosphates naturels par de l'acide humique extrait du sol serait due à la dissociation des dernières fonctions qui se situent vers les pH égale à 9,50.

La pouvoir dissolvant ou complexant plus élevé de l'acide humique du sol par rapport à celui extrait du compost peut s'expliquer par la différence des caractéristiques physico-chimiques des macromolécules organiques de ces matières humiques (configuration moléculaire, nature et quantité des groupements fonctionnels) qui jouent un grand rôle dans les mécanismes réactionnels étudiés [52].

Aussi les quantités de calcium complexées par AHS<sub>B</sub> sont supérieures à celles de AHC. Ceci est due à la force des groupements fonctionnels des deux AH (deux points de dissociations pour AHC contre trois pour AHS<sub>B</sub>). Au niveau de AHS<sub>B</sub>, la faible différence de complexation entre les pH 9,10 et 10,00 serait due au dernier point d'ionisation qui se situe entre ces deux valeurs de pH (0,106 à 0,155 mol de Ca par 100g de SH). C'est le contraire au niveau de AHC où au pH 9,10 la quantité de calcium complexée est la moitié de la quantité de calcium complexée au pH 10,00. Le deuxième point d'ionisation (pH=9,29) serait à l'origine de cette différence.

## CONCLUSION

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes fixé comme objectif de déterminer les paramètres physico-chimiques qui favorisent la dissolution des phosphates apatitiques naturels qui sont la principale source disponible de l'élément phosphore. A cet effet, nous avons réalisé une étude des mécanismes de dissolution du phosphate naturel de Hahotoé – Kpogamé (Togo) qui appartient à la famille des apatites par quelques acides organiques (chimiques ou naturels) et minéraux.

La dissolution du minerai en fonction, de la concentration de l'acide et de la durée d'attaque du minerai par les acides a été réalisée. A chaque étape, l'évaluation de la dissolution a été effectuée par le dosage de l'anhydride phosphorique dans les filtrats recueillis après le processus réactionnel.

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence deux mécanismes de dissolution :

- aux fortes concentrations, la dissolution du phosphate apatitique est due à l'acidité de la solution (action des ions hydroniums). D'après ces résultats, cette dissolution est d'autant plus importante que l'acidité est forte ( $pK_a$  faible), ceci quelle que soit l'origine de l'acide.

Cependant, pour les solutions des acides organiques, il faut ajouter à l'attaque acide, les phénomènes de complexation des ions métalliques par les groupements carboxyliques.

- aux faibles concentrations, l'effet de dissolution des acides minéraux est quasi négligeable. Donc le pouvoir de dissolution de ces acides dépend uniquement de la concentration en ions hydroniums de la solution d'attaque. Par contre, les résultats de ce travail ont montré que les solutions diluées des acides organiques commerciaux possèdent encore des effets de dissolution sur l'apatite. Cette dissolution serait majoritairement due au pouvoir complexant des groupements carboxyliques des acides vis-à-vis de l'ion métallique. Elle est d'autant plus importante que le nombre de ces groupements est élevé.

Ce dernier constat nous a amené à étudier la dissolution du minerai par les substances humiques (SH) qui sont des macromolécules contenant un nombre assez important de groupements fonctionnels.

Les résultats obtenus confirment que la dissolution du phosphate par les solutions faiblement acides de ces substances humiques est due à la complexation du calcium. En effet, les milieux très faiblement acides, neutres ou alcalins favorisent la formation des humâtes de calcium. Les phénomènes de complexation sont dus à l'ionisation des groupes fonctionnels des substances (carboxyles, hydroxyles, phénoliques, etc.). La méthode de neutralisation des acides humiques par la soude, basée sur la dérivée de la courbe potentiométrique permet donc de caractériser et de comparer les forces des différentes fonctions acides les matières humiques d'origines différentes

La compréhension des rôles des substances humiques dans la dissolution du phosphate passe donc par une meilleure connaissance des processus de complexation des cations. Dans ce but, nous avons d'abord analysé les conditions de formation des complexes EDTA-Calcium. Cette étude a montré que le pouvoir complexant est d'autant plus élevé que le milieu est alcalin. Les études du pouvoir complexant des acides humiques vis-à-vis du calcium ont confirmé ces résultats. Elles ont montré également que ce pouvoir dépend aussi des caractéristiques physicochimiques de la substance humique.

Parallèlement aux études de dissolution des phosphates naturels par les différentes solutions acides, les capacités photodégradantes de deux acides humiques extraits des sols sur les polluants organiques sont réalisées dans le dernier chapitre ci-dessous.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Tchangbedji G., Baba G., Agbeko K ; Bailly J.R., Lacout J.L., *Monitoring of natural phosphate dissolution during composting process*, Phys., Chem. News., 23, (2005), pp 124-127
- [2] Tchangbedji G., Djeteli G., Kili A. K., Savariaul M. J, Lacout J. L, *Chemical and structural characterization of natural phosphate of Hahotoé (TOGO)*, Bull. Chem. Ethiop.,17(2), (2003), pp1-8.
- [3] McClellan, G.H., Lehr, J.R., *Crystal chemical investigation of natural apatites*, Am. Min., 54, (1969), pp 1374-1391.
- [4] McClellan, G.H., Van Kauwenbergh, S.J. 1990a. *Mineralogy of sedimentary apatites*. In A.J.G. Notholt & I. Jarvis, eds. Phosphorite research and development. Geol. Soc. Special Publication 52, (1990a), pp 23-31.
- [5] McClellan, G.H., *Mineralogy of carbonate fluoroapatites*, J. Geol. Soc., 6 (1980), pp 675-681.
- [6] [Young] R.A., *Physico-chimie et Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Colloque international du CNRS (230) Paris, 10-15 Septembre, édité par le CNRS, 230, (1975), pp 21-40.
- [7] Bertholus M., Defranceschi M., *les apatites : des phosphates naturels*, Tech. Ingé. AF 6610 (2004).
- [8] [Samec], *Contribution à l'étude des échangeurs d'ions de structure apatitique*, Thèse Univ. Toulouse, (1965).
- [9] [Wright], *Contribution à l'étude de l'influence des substitutions cationiques sur les propriétés d'échangeurs d'ions des apatites*, Thèse Univ. Toulouse, (1969).
- [10] Elliott J. C., *Structure and chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, Amsteden, (1994).
- [11] Chien, S.H., Hammond, L.L., *A comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potential of phosphate rock for direct application*, Soil Sci. Soc. Am. J., 42, (1978), pp 1758-1760.
- [12] Chien , S. H., Sale, P. W. G., Hammond, L. L., *Comparison of the effectiveness of phosphorus fertilizer products*. In: Proc. Symposium on phosphorus requirements for sustainable agriculture in Asia and Oceania, International Rice Research Institute, Manila, Phillipines, (1990), pp. 143 - 156.
- [13] Jadin, P. & Truong, B., *Efficacité de deux phosphates naturels tricalciques dans deux sols ferrallitiques acides du Gabon*, Café Cacao Thé, Vol. XXXI, no. 4, (1987), 291-302.
- [14] Lehr, J.R. & McClellan, G.H., *A revised laboratory reactivity scale for evaluating phosphate rocks for direct application.*, Bulletin Y-43. Muscle Shoals, USA, Tennessee Valley Authority, (1972).

- [15] Mackay, A.D., Syers, J.K & Gregg, P.E.H., *Ability of chemical extraction procedures to assess the agronomic effectiveness of phosphate rock materials*, N. Z. J. Agric. Res., 27, (1984), pp 219-230.
- [16] Rajan, S.S.S. & Watkinson, J.H., *Unacidulated and partially acidulated phosphate rock: agronomic effectiveness and the rates of dissolution of phosphate rock*, Fert. Res., 33, (1992) 267-277.
- [17] Ben Ayed F., Bouaziz J., Khattech I., Bouzouita K., *Produit de solubilité apparent de la fluoroapatite frittée*, An. Chim. Sci. Mat., 26 (6), (2001), pp. 75-86.
- [18] Valyasko V. M., Kogardo L. N., Khodakovsky I. L., *Stability of fluorapatite, chloroapatite and hydroxylapatite in aqueous solutions at different temperature*. Geoch. Inter., 5, (1968), pp. 21-30.
- [19] Chander S., Fuerstenau D. W., *Interfacial Properties and Equilibria in the Apatite-Aqueous Solution System*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 70 (3), (1979), pp 506-516.
- [20] Chander S., Fuerstenau D. W., 1984, *Solubility and interfacial properties of hydroxylapatite*, A review, Adsorption On and Surface Chemistry of Hydroxyapatite. Misra DN (ed) Plenum Press, New York (1984).
- [21] Vieillard P., Tardy Y., *Thermochemical properties of Phosphates*, Phosphates Minerals, 4 (ed. J. O. N. a. P. B. Moore) Springer-Verlag (1984).
- [22] Nancollas G. H., *The nucleation and growth of phosphate minerals*, *Phosphate Minerals: Their Properties and General Modes of occurrence*, Nriagu J.O., Moore P.B. (eds) Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [23] Valsami-Jones E., Ragnarsdottir K. V., Putnis A., Bosbach B., Kemp A. J., Cressey G., *The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2–7*, Chem. Geol., 151, (1998), pp. 215–233.
- [24] Stumm W., Morgan J. J., *Aquatic chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural waters*, Wiley-Interscience Publication, (1996).
- [25] Jaynes W. F, Moore P. A. Jr., Miller D. M., *Solubility and ion activity products of calcium phosphate minerals*, J. Env. Qual., 28, (1999), pp 530-536.
- [26] Snoeyink V. L., Jenkins D., *Water Chemistry*. John Wiley and sons, New York (1980).
- [27] Lindsay, *Chemical Equilibria in soils*, Wiley Interscience, New York (1979).
- [28] Driessens F. C. M., *Mineral Aspect of Dentistry*, Monographs in Oral Science, ISSN 0077-0892ed. Whitford, G.M. (Augusta, Ga.) S. Karger, Basel, 10, (1982).
- [29] Robie R. A., Hemingway B. S., Fischer J. R., *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascal) pressure and higher temperatures*, Geol. Survey Bull., 1452, (1978), pp. 456-.

- [30] Johnson C., Le bassin côtier à phosphate du TOGO. Thèse de l'université de Bourgogne, France, (1987).
- [31] Tchangbedji G., Djeteli G., Kili K. A., Tchassanti O. A., *Extraction de quelques éléments métalliques dans les phosphates naturels (apatites) par granulométrie et par démagnétisation : Cas des phosphates de Hahotoé (Togo)*, J. Rech. Sci. U B (Togo) 4 (1), (2000), pp 111-120
- [32] Tandon, H.L.S., Cescas M.P., *An acid-free vanadatemolybdate reagent for the determination of total phosphorus in soils*, Soil Sci. Soc. Am., Proc., (32), (1968), pp 48-51
- [33] Olsen, S.R., Cole, C.V., Watanabe, F.S. & Dean, L.A., *Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate*, USDA Circ. 939, (1954).
- [34] West T. S., *Complexometry with EDTA and related reagents*, B.D.H. Chemicals Ltd, Poole, England (1969).
- [35] Arnaud P., *Cours de chimie organique*, 14ème édition, BORDAS, (1985)
- [36] Hafidi M., *Contribution à la valorisation des composts par addition de phosphates naturels marocains*, Thèse, Inst. Nat. Polytech. Toulouse (France), (1996).
- [37] Gadd G.M., *Fungal production of citric and oxalic acid: importance in metal speciation, physiology and biogeochemical processes*, Advances in Microbiol. Physiol., 41, (1999), pp 47-92
- [38] Schnitzer M., *Reaction between Fulvic Acid, a Soil Humic Compound and Inorganics Soil constituents*, Soil Sci. Soc. Am. Proc., (33), (1969), p 75
- [39] Albert A., Serjeant E. P., *The determination of ionization constants*, A laboratory manual third edition Chapman and Hall, London, (1984).
- [40] Johnson H. W., *Chelation between calcium and organic anions*, N.2.3. Sci., 37B, (1956), pp 522-537.
- [41] Johnson H. W., *The solubilisation of insoluble phosphate*, N2.3. Sci.37B, (1956), pp109-120.
- [42] Garapin G., *Influence de molécules organiques et des matières humiques sur la solubilisation d'une hydroxyapatite*, Thèse, Inst. Nat. Polytech., Toulouse (France), (1989).
- [43] Schnitzer M., *Reaction between different forms of iron and aluminum and the organic matter of a podzol Bh horizon*, Soil Sci., 96(3b), (1963), pp 181-186.
- [44] Milagres, A. M. F., Machuca, A., Napoleao, D., *Detection of siderophore production from several fungi and bacteria by a modification of chrome azurol (CAS) agar plate assay*. J. Microbiol. Methods. 37, (1999), pp 1-6.
- [45] Sayer, J. A., Raggett, S. L., Daad, G. M., *Solubilization of insoluble metal compounds by soil fungi: development in mutagenesis*, J. Chem. Tech. Biotechnol., 32, (1995), pp354-364.

- [46] Vazquez, P., Holguin, G., Puente, M. E., Lopez-Cortes, A., Bashan, Y., *Phosphate solubilizing microorganisms associated with the rhizosphere of mangroves in a semiarid coastal lagoon*, Biol. Fertil. Soils. 30, (2000), pp 460-468.
- [47] Violante, A., Rao, M. A., De Chiara, A., Gianfreda, L., *Sorption of phosphate and oxalate by synthetic aluminium hydroxysulphate complex*, Eur. J. Soil Sci. 47, (1996), pp 241 – 247.
- [48] Schnitzer M., *Soil organic matter*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1978).
- [49] Fernandes F., *Solubilisation de roches phosphatées au cours de la biodégradation de déchets agricoles et urbains*, Thèse, Inst. Polytech. Toulouse (France), (1989).
- [50] Stevenson F. J., *Equilibria of metal chelates in soil solution and organic matter reactions involving micronutrients in soils*, In micronutrients in agriculture, Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, (1971), pp79-138.
- [51] Brun, G., *Pouvoir complexant des matières humiques. Effets sur l'alimentation des végétaux*. Thèse, Toulouse, Institut National Polytechnique (1993).
- [52] Steevenson F.J., *Humus Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, (1982).

*Chapitre III :*

***REACTIVITES PHOTOCHEMIQUES DE DEUX ACIDES  
HUMIQUES NATURELS EXTRAITS DES SOLS SUR DES  
POLLUANTS ORGANIQUES (PO)***

## Introduction

L'utilisation des pesticides est d'un intérêt considérable. En effet, ils ont énormément participé à la croissance des rendements agricoles et ont également contribué à:

- limiter les irrégularités de production;
- lutter contre la faim et protéger les récoltes et les réserves alimentaires ;
- lutter contre les vecteurs de maladies (l'anophèle propagateur de la malaria) et les parasites toxigènes ;
- assainir les locaux, le matériel, les véhicules utilisés pour l'élevage des animaux domestiques, la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale.

L'emploi des pesticides dans l'agriculture ne présente pas uniquement des effets bénéfiques, mais également des conséquences néfastes pour l'environnement et pour la santé humaine. Ces pesticides se retrouvent dans les eaux des rivières [1,2], dans les eaux usées [3], dans les eaux souterraines [4] et dans les eaux de pluie [5], dans l'air [6], sur les particules de l'atmosphère [7], dans les aliments [8,9] et ceci aussi bien dans les villes comme dans les campagnes [7,10]. De tout cela, les agriculteurs sont les plus exposés aux risques liés à l'utilisation de ces pesticides. Plusieurs études [11] ont montré une forte probabilité de développer des cancers ou des problèmes de stérilité ou encore d'avoir un dérèglement du système nerveux central [12].

Dans le milieu naturel, ces polluants vont subir un certain nombre de transformations chimiques et/ou biotiques qui vont conduire à la formation de nouvelles molécules dans le milieu pouvant éventuellement être plus nocives que la molécule mère. Ainsi, un pesticide dans le milieu naturel peut subir des dégradations chimiques abiotiques, des biodégradations et métabolisations liées au biota et des réactions de photodégradation. Ces dernières réactions peuvent être liées à l'absorption de la lumière par le pesticide lui-même, ou induite par la production d'espèces réactives issues de chromophores présents dans le milieu. Ces processus de dégradation diffèrent radicalement d'un milieu à l'autre selon la composition chimique, les conditions physico-chimiques et les espèces présentes dans le milieu.

Parmi les processus photochimiques, ceux impliquant les substances humiques peuvent jouer un rôle important et peuvent donc conditionner le devenir des polluants dans l'environnement. Les substances humiques peuvent générer, sous excitation lumineuse, des espèces réactives

capables de dégrader les contaminants organiques [13-18]. Plusieurs auteurs ont démontré que les substances humiques peuvent augmenter la dégradation de quelques composés dans l'eau [19-21] et sont susceptibles d'augmenter ou diminuer la toxicité des polluants organiques [22,23].

Sous l'effet des radiations ultraviolet, les substances humiques peuvent être totalement dégradées et peuvent en même temps augmenter [23,24] ou empêcher [25,26] la photodécomposition des polluants organiques.

L'objectif de ce chapitre, est d'étudier les capacités de deux acides humiques extraits de deux sols d'origine différentes du sud du Togo à participer à la photodégradation de polluants organiques. Nous allons nous intéresser aux propriétés physiques, spectroscopiques et photochimiques et plus particulièrement photoinductrices de ces substances humiques.

Nous allons présenter dans le premier paragraphe de ce chapitre, une synthèse bibliographique sur des connaissances actuelles sur la réactivité des composés organiques dans la phase aqueuse. Les protocoles expérimentaux (matériels et les méthodes d'analyses présentés (chromatographie CLHP, UV, fluorométrie)) sont exposés dans le deuxième paragraphe.

Dans le dernier paragraphe, nous nous intéresserons aux résultats de l'étude de la réactivité de composés choisis avec, dans un premier temps, l'étude de leurs cinétiques de dégradation puis l'identification des espèces réactives impliqués et également l'identification des produits formés.

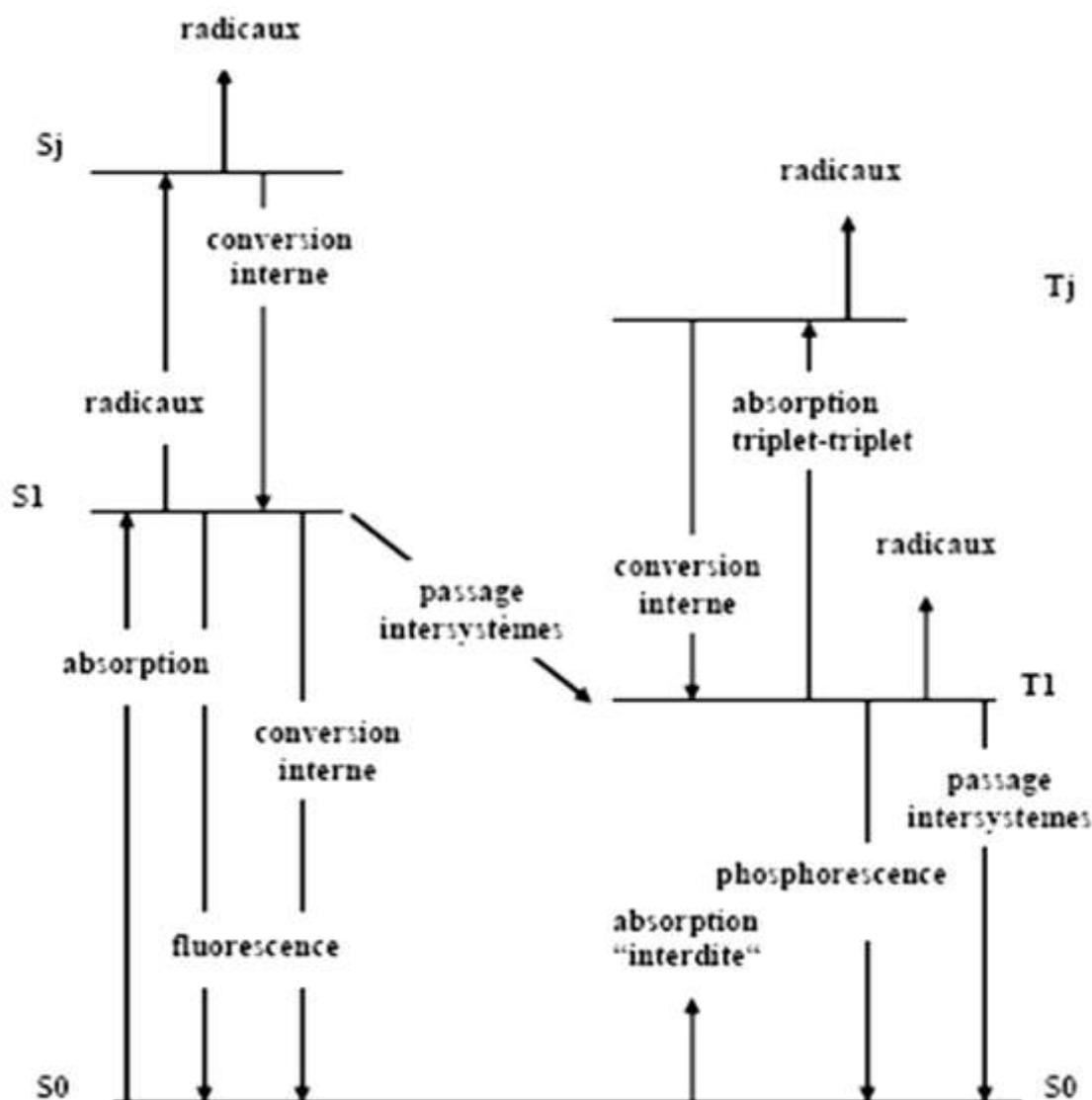
## **III.1 Etude bibliographique**

### **III.1.1 Généralités sur les transformations photochimiques**

La photochimie regroupe les travaux dont la finalité est d'étudier la nature des états excités après absorption d'un photon et leur évolution au cours d'une transformation chimique ou d'un processus photoinduit. Une molécule qui capte un photon passe dans un état excité très réactif qui va constituer un point de départ de plusieurs processus chimiques ou physiques.

Sur la base du diagramme de Jablonsky [27] et complété par Lewis [28], nous allons brièvement décrire les différents phénomènes d'absorption de la lumière, de désactivation des molécules excitées ainsi que les mécanismes réactionnels. Il existe deux états excités possibles pour une molécule après absorption d'un photon par un de ses électrons d'une orbitale initiale sur une orbitale non occupée : un état excité singulet et un état excité triplet.

La première différence qui existe entre les deux états est liée à la multiplicité spectrale qui est égale à un dans le cas du singulet, et à trois dans le cas du triplet. Ce dernier est obtenu à partir du premier après retournement de spin.



**Figure III.1:** Diagramme de Jablonsky [27].

S<sub>0</sub> ; état singulet fondamental de la molécule

S<sub>1</sub> état excité singulet de plus basse énergie

S<sub>j</sub> états excités singulets de plus haute énergie

T<sub>1</sub> état excité triplet de plus de basse énergie

T<sub>j</sub> états excités triplets de plus haute énergie

### III.1.1.1 Absorption de la lumière

#### *Absorption à partir de l'état fondamental S0*

Quand un photon possédant une énergie appropriée est absorbé par la molécule, celle-ci passe d'un état électronique singulet fondamental S0 à un état électronique singulet S1 (ou Sn). La molécule pouvant être portée à un état vibratoire  $V=0, 1, 2, 3\dots$

#### *Absorption à partir de l'état triplet*

Dans certaines situations, un état excité peut absorber des radiations, si sa durée de vie est suffisamment longue. Il y a alors formation d'un état excité de plus haute énergie, S<sub>j</sub> ou T. On parle dans ce cas d'un processus multiphotonique.

### III.1.1.2 Désactivation des molécules à l'état excité

La désactivation d'une molécule se fait par émission radiative ou non radiative, par réaction photochimique, ou par transfert d'électron ou d'énergie.

#### *Transitions radiatives*

Ce sont des phénomènes de luminescence issus d'une molécule excitée: fluorescence, phosphorescence et luminescence retardée.

#### - **Fluorescence**

Une molécule, restant à son niveau excité singulet S<sub>1</sub> de plus basse énergie peut émettre une radiation lumineuse appelée fluorescence. La transition conduisant à la fluorescence a lieu entre le niveau vibrationnel le plus bas de l'état excité singulet S<sub>1</sub> et un niveau de vibration quelconque de l'état fondamental [29]. Ainsi, nous pouvons dire que le spectre d'absorption décrit les niveaux de vibration du premier état excité et le spectre de fluorescence décrit les niveaux de vibration de l'état fondamental.

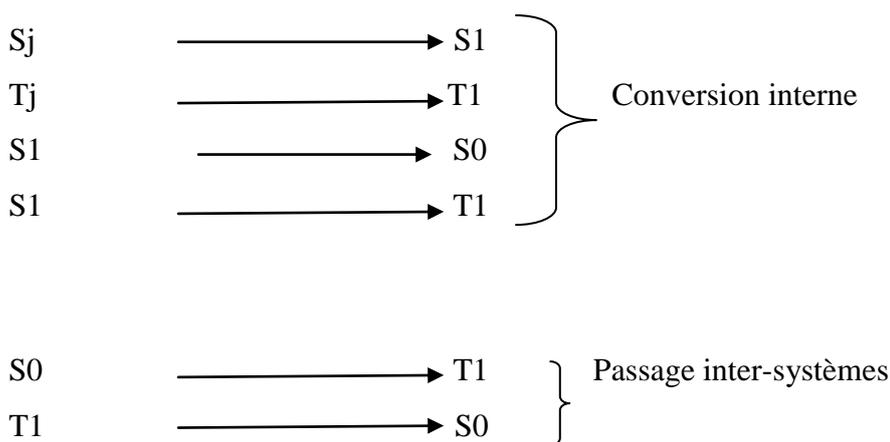
#### - **Phosphorescence**

Une molécule à l'état triplet peut revenir à l'état fondamental en donnant une émission qualifiée de phosphorescence. Cette luminescence se fait à de plus grandes longueurs d'onde que la fluorescence. A température ambiante et en solution, le triplet a tendance à se désactiver par choc thermique. On éliminera alors la désactivation thermique, en travaillant à basse température.

### **- Transitions non radiatives**

Sous le terme de transitions non radiatives sont regroupées toutes les désactivations qui font passer la molécule d'un état excité à un autre état excité d'énergie plus basse ou état fondamental et sans réémission de photon.

Les désactivations non radiatives peuvent avoir lieu entre états de même multiplicité (conversion interne) ou de multiplicités différentes (passage inter-système). Ces désactivations sont d'autant plus importantes que la molécule est grande et flexible.



Conversion interne et passage inter-systèmes sont différenciés par leur vitesse. Le premier processus est très rapide ( $10^{-13}$ s) alors que le second plus lent.

### **- transfert d'énergie**

Ce processus est observé lorsque la molécule (donneur :  $A^*$ ) à l'état excité transfère son énergie à une autre molécule (accepteur B)



### **- Transfert d'électron**

Ce processus est observé lorsque la molécule à l'état excité (donneur :  $A^*$ ) transfère un ou plusieurs électrons à une autre molécule (accepteur B). Il conduit à la formation de radicaux ions.



## **- Réactions photochimiques**

Ces réactions regroupent tous les processus permettant la transformation d'une molécule donnée sous excitation UV ou visible. Plusieurs types de réactions sont susceptibles de se produire : isomérisation, cyclisation, scission homolytique ou hétérolytique, substitution, oxydation, réduction....

### **III.1.2 Les sources lumineuses**

#### **III.1.2.1 Irradiation solaire**

Le soleil est un énorme réacteur qui envoie en moyenne à la surface de la Terre  $1,5 \cdot 10^{18}$  kWh par an, ce qui représente approximativement 28000 fois la consommation mondiale annuelle. Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 200 et 50 000 nm qui est réduite entre 300 et 3000 nm lorsqu'elles atteignent la surface, à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone, ...). Les radiations qui atteignent la terre sans être absorbées ou dispersées sont appelées radiations directes. Les radiations qui atteignent la terre en étant dispersées sont appelées radiations diffuses, et la somme des deux représente la radiation globale.

#### **III.1.2.2 Irradiation artificielle**

Différentes lampes permettent la production des radiations pour différents domaines de longueur d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus.

Quatre types de sources de radiation peuvent être cités [30]:

- Les lampes à arc: l'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon
- Les lampes fluorescentes: l'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche UV. Il est évident que le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150 W
- Les lampes incandescentes: l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique

– Les lasers: ils sont fréquemment utilisés en photochimie et photophysique mais également dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités

En photocatalyse, les lampes à arc ainsi que les lampes fluorescentes [31,32] sont fréquemment utilisées pour différentes raisons: en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes dégagent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

### III.1.3 Photochimie des substances humiques

Les substances humiques sont parmi les principaux composants susceptibles d'absorber la lumière solaire dans les milieux aquatiques naturels. Elles absorbent dans les domaines de l'Ultraviolet et du visible. Ils agissent donc comme des filtres dans les eaux naturelles. Leurs spectres dépendent de leurs origines et de leurs concentrations.

L'absorption de la lumière par les substances humiques induit une grande variété de processus photochimiques. Etant donnée la structure macromoléculaire complexe de ces composés, il est plus que probable que plusieurs états excités d'énergie différentes et sans nécessairement d'interaction entre eux sont formés sous irradiation [33,34].

Sous l'excitation photonique, les substances humiques peuvent produire des espèces réactives, oxydantes ou réductrices, capables de dégrader une grande variété de composés organiques. Plusieurs espèces ont été suggérées dans la littérature :  $e^-_{aq}$ ,  $^1O_2$ ,  $^1O_2^-/HO_2$ ,  $ROO^\cdot$ ,  $HO^\cdot$ ,  $H_2O_2$ .

#### *Transfert d'électrons*

Un transfert d'électron peut avoir lieu entre un état excité triplet, par exemple, de la substance humique ( $^3HS$ ) et un composé A, agissant comme accepteur, ce qui conduit à la formation des ions-radicaux correspondant.



L'exemple typique d'une telle réaction est la réduction de composés nitrés aromatiques qui a été observée en présence de substances humiques lors de l'irradiation dans l'UV-A (320 nm à 380 nm)



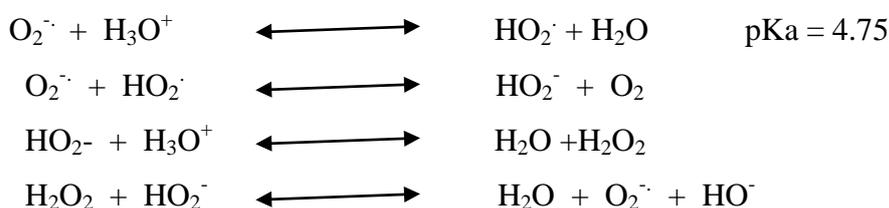
Le fort pouvoir réducteur des états excités des substances humiques a été mis en évidence par photolyse-laser, grâce à la détection d'électrons hydratés produits dans les solutions aqueuses en absence de l'oxygène [35]



En présence d'oxygène, les électrons hydratés forment l'anion superoxyde. :



L'anion superoxyde peut également se former par transfert d'électron direct entre les états excités triplets des substances humiques et l'oxygène. L'anion superoxyde et sa forme protonique (le radical hydroperoxyde) peuvent donner lieu à différentes réactions d'oxydo-réduction, la principale conduisant à la formation de peroxyde d'hydrogène. La décomposition de ce dernier produit des radicaux hydroxyles.



Ces réactions dépendent fortement du pH et de la polarité du milieu, ainsi que de la présence ou de l'absence de cations métalliques, en particulier les ions ferreux et ferrique ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ).

### *Les radicaux hydroxyles*

Le radical hydroxyle est l'un des plus forts oxydant, parmi ceux dérivés sur l'oxygène avec son potentiel  $E^\circ = 2,7 \text{ V/ENH}$ , (Tableau III.1) [36]. En milieu alcalin fort, les radicaux  $\text{HO}^{\cdot}$  existent sous leur forme déprotonnée: le radical anion oxygène  $\text{O}^{\cdot-}$  ( $\text{pKa} = 11,9$  [36]) réagissant plus lentement par attaque nucléophile.

Plusieurs auteurs ont démontré que les radicaux hydroxyles pouvaient être efficacement employés en milieu aqueux pour le traitement des composés organiques [36-44]. Leur pouvoir oxydant élevé permet des réactivités efficaces sur la plupart des espèces chimiques. L'attaque de ces radicaux sur les polluants organiques initie un mécanisme radicalaire conduisant à la minéralisation et ceci principalement par trois modes d'action : addition électrophile, abstraction d'atome d'hydrogène et transfert électronique.

Dans l'eau, les radicaux hydroxyles sont les espèces oxydantes les plus réactives. Rappelons qu'ils réagissent par arrangement d'hydrogènes ou par addition sur les doubles liaisons. Les radicaux organiques résultant de ces réactions sont piégés efficacement par le dioxygène pour

former des radicaux peroxydes qui sont d'excellents amorceurs de réactions en chaîne de dégradations oxydantes.

Des réactions intramoléculaires de transfert d'électrons peuvent aussi se produire, conduisant à la dégradation partielle ou à la réduction des substances humiques elles-mêmes.

**Tableau III.1** : Potentiel d'oxydo-réduction ( $E^\circ$ ) d'agents oxydants en milieu acide pH=0 (T=25°C)

Réaction rédox	$E^\circ$ (V/ENH) (pH=0)
$\text{XeF} + e^- \rightarrow \text{Xe} + \text{F}^-$	3,4
$2\text{OF}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{HF}$	3,29
$\text{HO} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,7
$\text{HO} + e^- \rightarrow \text{HO}^-$	2,33
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_3\text{O}_2^+$	1,76
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

### *Transfert d'énergie*

Les états excités des substances humiques, surtout les états excités triplets, peuvent être désactivés par transfert d'énergie. Dans ce cas, la substance humique agit comme sensibilisateur et un état électroniquement excité de l'accepteur est ainsi formé.



Comme les transferts d'électrons, des processus de transfert d'énergie peuvent se dérouler à l'intérieur de la macromolécule elle-même, et un chromophore excité peut transférer son énergie à un autre chromophore dont l'état excité est moins énergétique et ainsi de suite, ce qui peut éventuellement conduire à un transport d'énergie directionnel.

### *Oxygène singulet*

Le dioxygène, qui peut inhiber aussi bien les états excités triplet que les états excités singulet, si la durée de vie de ces derniers permet une réaction biomoléculaire, est un accepteur d'énergie important dans les eaux superficielles. Il se forme alors de l'oxygène singulet ( ${}^1\text{O}_2$

(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) qui est un état excité de faible énergie (94 KJ.mole<sup>-1</sup>). L'état singulet de plus basse énergie de l'oxygène moléculaire, appelé par souci de simplicité « oxygène singulet » et symbolisé par <sup>1</sup>O<sub>2</sub> est une espèce chimique bien caractérisée [45].

Des expériences effectuées en irradiant des solutions aqueuses de substances humiques naturelles avec de la lumière visible polychromatique ont montré que l'oxygène singulet est produit avec un rendement quantique d'environ 3%.



L'oxygène singulet est un oxydant spécifique qui réagit principalement par addition sur les doubles liaisons éthyléniques, sur les systèmes diéniques et sur les composés polyaromatiques comme les substances humiques. Il peut ainsi contribuer à la dégradation oxydante de la matière organique dans les milieux aquatiques, bien que l'eau soit un des solvants les plus efficaces pour sa désactivation. Cependant, les macromolécules des substances humiques contiennent des microdomaines très hydrophobes dans lesquels la durée de vie de l'oxygène singulet est importante.

Bien que leur impact écologique soit difficile à évaluer, les réactions photochimiques résultant de l'absorption de la lumière solaire par les substances humiques permettent de diminuer le COD dans les eaux naturelles et contribuent probablement de manière significative à l'auto-purification abiotique des eaux naturelles superficielles.

#### **III.1.4 Interactions entre les polluants organiques et les substances humiques**

Une autre caractéristique importante des substances humiques est leurs structures microhétérogènes : elles possèdent des zones hydrophiles et des zones hydrophobes [19-21]. Ces dernières peuvent solubiliser des composés organiques non ioniques, comme des pesticides par exemple, et modifier ainsi leur mobilité dans l'environnement.

Les acides humiques et fulviques sont des macromolécules possédant de nombreuses fonctions chimiques (aliphatiques, aromatiques, et...). Cette complexité, alliée à la diversité structurale des pesticides explique les nombreux types de liaisons pesticides-substances humiques.

##### ***Interactions ioniques***

L'adsorption par ce mécanisme est seulement possible entre des cations et des surfaces chargées négativement et vis-versa. Le premier cas est le plus fréquent pour les produits organiques et s'explique par l'adsorption des cations organiques sur l'argile et sur les

substances humiques. Ces cations organiques peuvent être des composés avec charge permanente (herbicide bipyridinium) [27], ou des bases faibles avec un pKa variant entre 3,0 et 8,0 permettant ainsi l'ionisation par protonation à pH normal du sol.

#### ***Interaction de London -Van der Waals (Effet hydrophobe)***

Ces liaisons mettent en jeu des moments dipolaires et permettent des interactions entre le pesticide et l'acide humique. Dans ces conditions, le pesticide se réarrange pour former une structure hydratée [46]. Cet état est thermodynamiquement instable, ceci à cause de la décroissance de l'entropie du système. L'eau tend à expulser le soluté quand il est en contact avec la matière organique (effet hydrophobe). De telles interactions sont souvent faibles, et sont de l'ordre de 1 à 2 kcal. mole<sup>-1</sup> [46-49].

#### ***Interaction par transfert de charge***

Les macromolécules humiques contiennent à la fois des groupements donneurs (diphénols) et accepteurs (quinones) d'électrons. Il est donc possible à un pesticide possédant des caractéristiques de donneur ou d'accepteur d'électron de se lier avec des substances humiques. Senesi a mis en évidence ce type de mécanisme pour les s-triazines par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

#### ***Interaction par liaison hydrogène***

La structure chimique des composés organiques adsorbés et la nature des constituants de la surface du sol permettent la formation des liaisons hydrogène. L'énergie d'interaction correspondante est de l'ordre de 1 à 10 kcal. mole<sup>-1</sup> et elle devient importante entre les atomes d'oxygène et/ou d'azote [46]. Ces liaisons hydrogène ont été supposées responsables pour l'adsorption dans divers systèmes, soit directement par les associations avec les groupements fonctionnels de surface ou indirectement à travers les associations avec les molécules d'eau d'hydratation des cations métalliques échangeables [46-50]. Weber [51] a proposé ce type de liaison entre les groupements C=O et N=H des herbicides phénylurées et la matière humique [51].

#### ***Interaction par liaison covalente***

La formation de liaisons covalentes conduit à l'immobilisation des produits chimiques organiques toxiques ou plus probablement leur produit de dégradation à l'intérieur des substances humiques.

## III.2 Matériels et méthodes

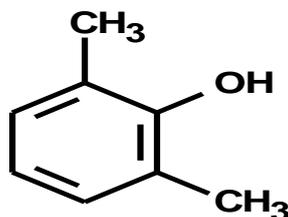
### III.2.1 Matériels

#### III.2.1.1 Produits chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques des molécules étudiées sont :

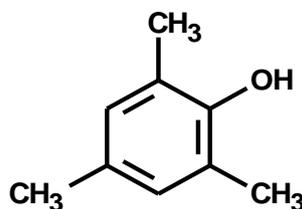
- *Le 2,6-Diméthylphénol*

Il provient du laboratoire Aldrich. Sa masse molaire est de  $122,7 \text{ g.mol}^{-1}$  et sa pureté est de 99%. Sa formule chimique développée est la suivante :



- *Le 2,4,6-Triméthylphénol*

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un produit Fluka dont la pureté est de 99,0%. Sa masse molaire est de  $136,19 \text{ g.mol}^{-1}$ . La formule chimique de la molécule est représentée ci-dessous.

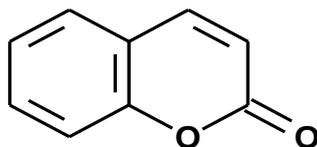


- *La coumarine*

La coumarine est une substance naturelle organique aromatique connue dans la nomenclature internationale comme 2H-1-benzopyrane-2-one et qui peut être considérée en première approximation, comme une lactone de l'acide 2-hydroxy-Z-cinnamique.

La masse molaire est de  $164,21 \text{ g.mol}^{-1}$ . Le produit que nous avons utilisé au cours de notre travail est fourni par SIGMA.

Sa formule développée est la suivante.



Les caractéristiques physico-chimiques de la coumarine sont résumées dans le tableau III.2 ci-dessous.

**Tableau III.2 :** caractéristiques physico-chimiques de la coumarine

Formule brute	$C_9H_6O_2$
Masse molaire	146,21/mol
Densité	0,35 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
T° de fusion	69-71 °C
T° de vaporisation	300-301 °C
Solubilité	Faible, 1,7 g/l (20°C)

- *Acide téréphtalique*

L'acide téréphtalique est un des trois isomères de position d'acides phtalique avec l'acide isophtalique et l'acide phtalique. L'acide téréphtalique a la formule développée suivante :



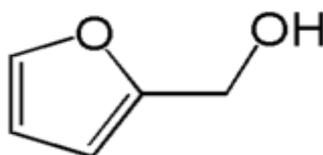
**Tableau III.3:** caractéristiques physico-chimiques de l'acide téréphtalique

Formule chimique	$C_8H_6O_4$
Masse molaire	166,14 g.mol <sup>-1</sup>
Apparence	Poudre blanche
Densité	1,522 (liquide)
solubilité dans l'eau	Insoluble (1,7 mg/100 mL d'eau)
Température de fusion	402°C (675 K)
Acidité (pKa)	
pKa <sub>1</sub> :	3,54 à 25°C
pka <sub>2</sub> :	4,46 à 25°C

Il est aussi connu sous le nom d'acide benzène-1,4-dicarboxylique ou acide paraphtalique, et sa formule chimique brute est  $C_6H_4(COOH)_2$  (de masse moléculaire  $166,14 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Nous avons utilisé au cours de notre travail un produit commercial dont la pureté est de 98%. Le produit utilisé au cours de nos manipulations est fourni par Aldrich.

**- L'alcool furfurylique**

L'alcool furfurylique ou 2-furanméthanol est un composé organique contenant un groupe furane et un groupe hydroxyméthyle. Il est fourni par Aldrich. Il est miscible mais instable dans l'eau. Il est soluble dans les solvants organiques courants. Il polymérise en présence d'un acide. Sa formule chimique développée est la suivante :



**Tableau III.4** : caractéristiques physico-chimiques de l'alcool furfurylique

Formule brute	$C_5H_6O_2$
Nom IUPAC	2-furanméthanol
Apparence	Liquide ambré clair
Masse moléculaire	$98,10 \text{ g.mol}^{-1}$
Température de fusion	$-29 \text{ }^\circ\text{C}$
Température de vaporisation	$170 \text{ }^\circ\text{C}$
Densité	1,135

Le substrat contient du furfural comme impureté. La concentration du furfural a été évaluée par la mesure de l'absorbance d'une solution d'alcool furfurylique à  $278 \text{ nm}$  ( $\lambda_{278}$  du furfural dans un mélange méthanol/eau à 17:83 est égal à  $15500 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Une solution d'alcool furfurylique fraîchement achetée contient 0,6% de furfural. Afin d'éviter l'oxydation de l'alcool, la solution est conservée à  $4^\circ\text{C}$ .

Les solvants et les composés utilisés pour les analyses sont :

- Acétonitrile CHROMASOLV, qualité chromatographique (SIGMA-ALDRICH)
- Méthanol, qualité chromatographique (AROCS ORGANICS)
- Acide chlorhydrique, Prolabo, 37%
- Hydroxyde de sodium, Prolabo, pureté > 99 %
- dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), Analytical Reagent Grade,

- d'hydrogénophosphate de sodium dihydraté ( $\text{Na}_2\text{KHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ), Analytical Reagent Grade,

### **III.2.1.2 Les acides humiques**

Nous avons utilisé deux acides humiques extraits de deux sols d'origines différentes du Togo. L'un des deux acide est extrait d'un sol du sud du Togo à Lomé est noté  $\text{AHS}_L$  et l'autre extrait Badou au sol du sud-est que nous avons nommé  $\text{AHS}_B$ . Les techniques d'extraction sont décrites dans le paragraphe **I.2.2.1**.

### **III.2.2 Méthodes**

#### **III.2.2.1 Préparations des solutions**

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure (Millipore MilliQ) dont la résistivité était égale à  $18,2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ . Les irradiations sont faites dans des solutions tampons d'ions phosphate à pH constant égal 6,5.

Les pH des solutions sont mesurés avec un pH-mètre Orion équipé d'une électrode combinée. La précision est de l'ordre de 0,1 unité.

Dans certaines conditions, l'ajustement du pH à la valeur requise a été réalisé en utilisant la soude ou de l'acide chlorhydrique.

#### ***Solutions tampons***

Les solutions que nous avons utilisées étaient des solutions tampons de phosphate à  $\text{pH}=6,5$ . Elles sont préparés par le mélange de deux solutions que nous avons notées A et B dans un rapport volumique de 7:3. La solution A est obtenue en dissolvant 9,08 g (soit 1/15 M) de dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) dans 1L d'eau et la solution B est préparé par dissolution de 23,90g (M/15) dans 1L d'eau d'hydrogénophosphate de sodium dihydraté ( $\text{Na}_2\text{KHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Au cours des études photochimiques, les solutions contenant les acides humiques ont été préparées de la manière suivante : 5 mg de chaque acide humique sont versés dans 100 mL des différentes solutions contenant le substrat (soit une concentration de 50 mg par litre de solvant). Les solutions sont ensuite agitées pendant 30 minutes puis filtrées ( $0,22\ \mu\text{m}$ ) avant les irradiations.

### - *Oxygénation et désoxygénation des milieux réactionnels*

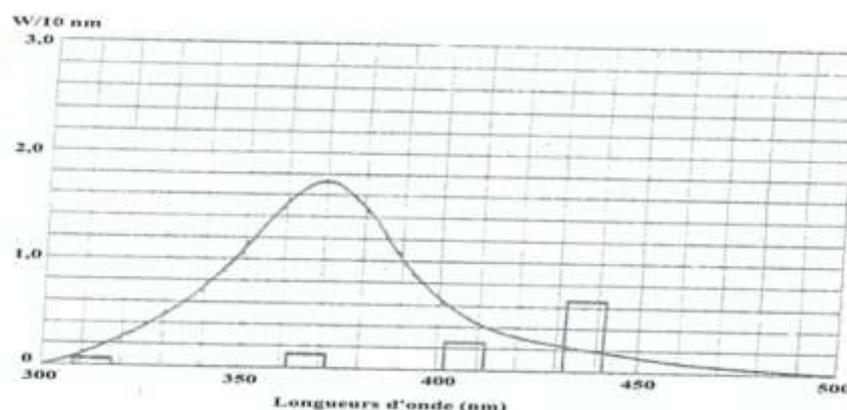
Afin d'étudier le rôle du dioxygène dans le processus de phototransformation, certaines solutions ont été désoxygénées ou saturées en dioxygène. Ces opérations ont été effectuées par barbotage continu d'oxygène ou d'azote pendant toute la durée de l'irradiation dans un réacteur de volume 50 mL.

#### **III.2.2.2 Spectroscopie UV-Visible**

Les spectres UV-Visible des différentes solutions ont été enregistrés sur un spectromètre Cary 3 à double faisceau, informatisé pour la mémorisation et le retraitement des spectres, la précision de l'appareil est de  $\pm 0,002$  de densité optique.

#### **III.2.2.3 Irradiation des différentes solutions en lumière polychromatique (300- 450 nm)**

Les irradiations ont été réalisées dans une enceinte équipées de six tubes fluorescents de types TLAD 15W05 Philips (Eindhoven, The Netherland), présentant un maximum d'émission à 365 nm (figure III.2).



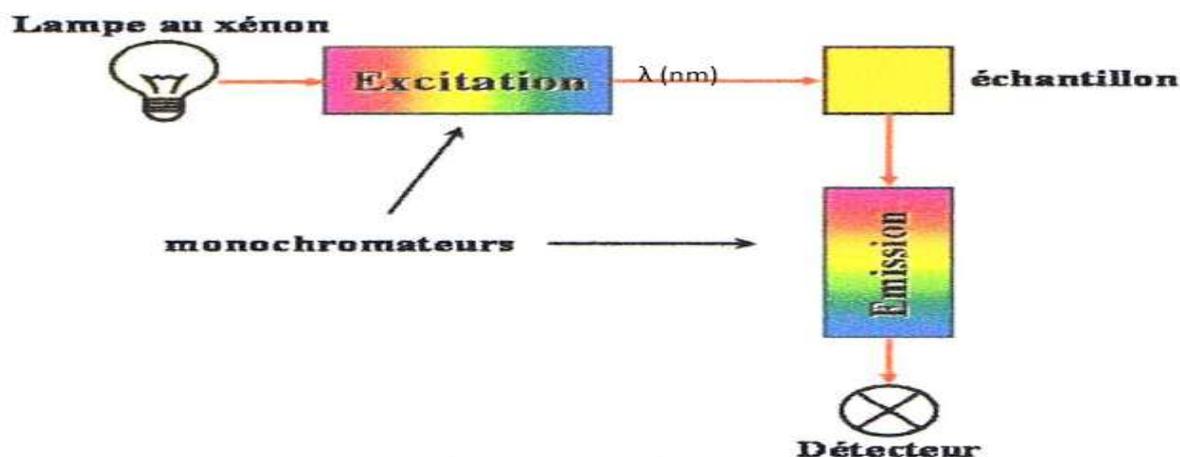
**Figure III.2 :** spectre d'émission d'un tube fluorescent de type TLAD 15W05 Philips

Afin de limiter le rayonnement reçu par les solutions au domaine de longueurs d'ondes (320 nm-450 nm), les irradiations ont été réalisées dans un réacteur en pyrex. Il est cylindrique de diamètre 14 mm et de hauteur 30 cm. Le dispositif est équipé d'un ventilateur afin de maintenir la température constante des solutions.

#### **III.2.2.4 Spectroscopie de fluorescence**

La spectroscopie de fluorescence consiste à récolter le faisceau de photons émis par une molécule après son excitation. Les photons émis sont analysés à  $90^\circ$  par rapport à l'excitation pour éviter les interférences avec les photons incidents (figure III.3).

En fluorimétrie on peut enregistrer plusieurs types de spectres en balayant les longueurs d'onde du monochromateur d'émission et celui d'excitation. Dans le premier cas, un spectre d'émission est obtenu alors que dans le second cas nous obtenons un spectre d'excitation. Le fluorimètre utilisé est du type Perkin Elmer LS 55.



**Figure III.3 :** Schéma du principe d'un spectrophotomètre de fluorescence

### III.2.2.5 Chromatographie Liquide à Haute performance (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative. La disparition des substrats et la formation des produits ont été suivies par le biais de cette technique.

Les analyses CLHP ont été effectuées à l'aide d'une chaîne chromatographique composée de :

- Dégazeur :
- Module d'injection
- Colonne chromatographique :
- Décteur d'absorption UV-Visible : réglé sur la longueur d'onde d'absorption maximale du composé étudié.

Ce système est piloté par un ordinateur muni d'un logiciel Empower.

La colonne, type phase inverse, greffée C18 (Waters Spherisorb S5 ODS2, granulométrie 5µm) de 250 mm de longueur et de 4,16 mm de diamètre intérieur. Pour l'analyse des solutions contenant des substances humiques, une precolonne a été placée en tête de la colonne afin de protéger cette dernière.

L'éluant utilisé pour les analyses varie en fonction de la nature des produits à séparer. Nous avons utilisé des mélanges eau/méthanol ou eau/acétonitrile dont les pourcentages sont ajustés

afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics (tableau III.5). Le débit était fixé à  $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

**Tableau III.5 :** Pourcentages des éluants utilisés en CLHP/UV

Substrat	Eluant	Pourcentage
2,6-diméthylphénol	Méthanol/eau	70/30
2,4,6-Triméthylphénol	Eau*/acétonitrile	60/40
Coumarine	Eau*/ Acétonitrile	50/50
Alcool furfurylique	Acétonitrile/eau	10/90

\*Eau acidifié à l'acide phosphorique 3‰.

### III.3 Résultats et discussion

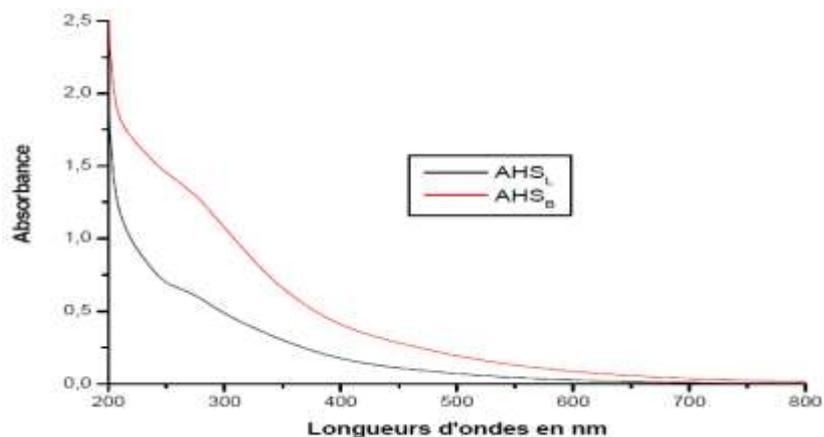
L'objectif de ce travail est d'une part, d'étudier les propriétés photoinductrices des acides humiques naturels extraits des sols et d'autres part d'identifier les espèces réactives mise en jeu.

La première étape de cette étude est une étude de la réactivité photochimique des acides humiques avec deux molécules modèles : 2,6-diméthylphénol et 2,4,6-triméthylphénol. Ces deux molécules sont largement utilisées pour connaître le pouvoir inducteur de plusieurs substances et notamment les acides humiques. Pour une identification plus précise des espèces réactives impliquées, nous avons utilisé des molécules sondes connues pour réagir de manière efficace avec les espèces de courte durée de vie recherchées. Pour cet objectif, nous avons utilisé la coumarine et l'acide téréphtalique pour mettre en évidence la formation des radicaux hydroxyles et l'alcool furfurylique pour la mise en évidence de l'oxygène singulet. Dans le premier cas, la réactivité de la coumarine et l'acide téréphtalique avec  $\bullet\text{OH}$  conduit à des produits très fluorescents dont la formation pourra être suivie par fluorescence ou par HPLC équipée d'un détecteur de fluorescence. Dans le second cas, la réactivité de l'oxygène singulet avec l'alcool furfurylique conduit à la formation sélective d'un produit bien identifié et dont la formation pourra être mise en évidence par HPLC.

#### III.3.1 Etude de la dégradation induite du 2,6- diméthylphénol par excitation des acides humiques

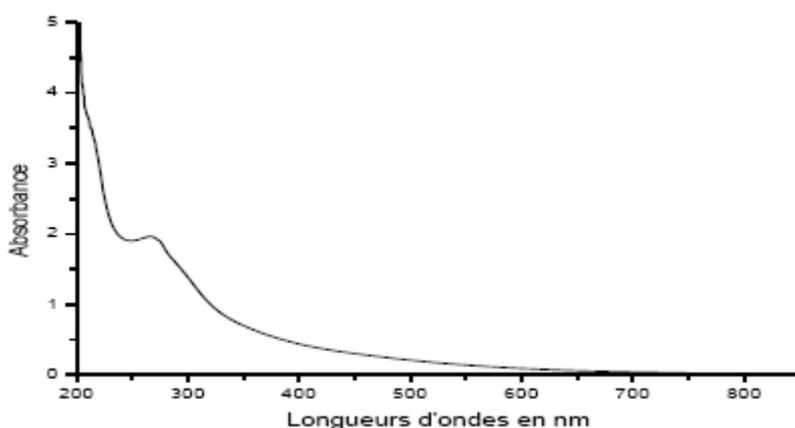
Le spectre d'absorption des acides humiques est représenté sur la figure III.4. Il montre clairement que pour une même concentration massique ( $50\text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{AHS}_L$  présente

une absorption nettement plus importante que celle de AHS<sub>B</sub>. Cet aspect montre que les deux acides humiques ne contiennent pas les mêmes chromophores et/ou en proportions différentes. Sur l'ensemble de la gamme spectrale, 200 nm – 800 nm, un facteur d'environ deux est obtenu sur les absorptions et ceci en faveur de l'acide humique AHS<sub>L</sub>.



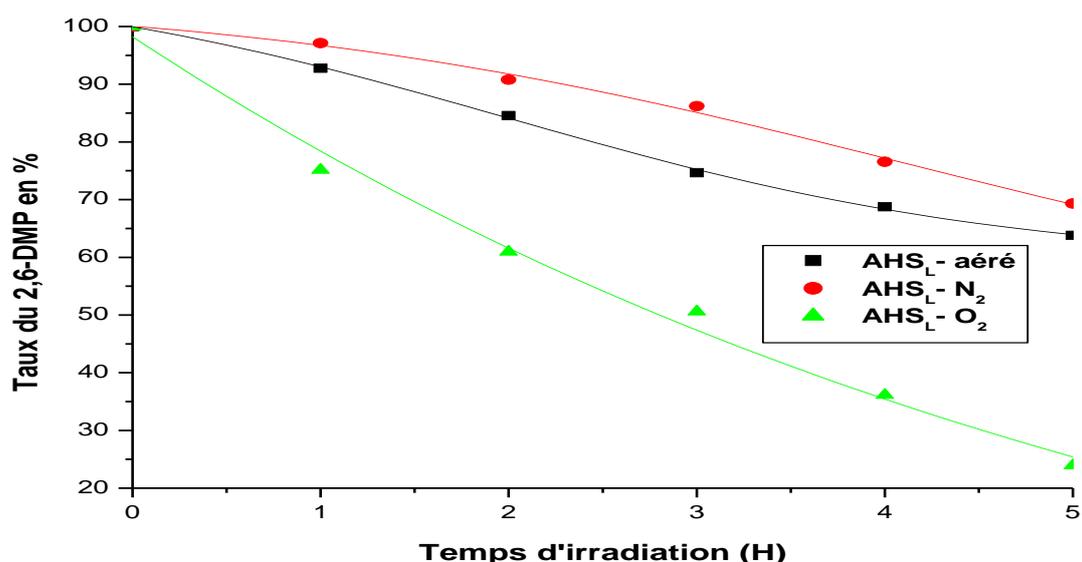
**Figure III.4:** Spectres UV-Visible des deux acides humiques, AHS<sub>L</sub> et AHS<sub>B</sub>, à 50 mg.L<sup>-1</sup>.

Le spectre d'absorption du 2,6-diméthylphénol en solution à  $2,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> à pH = 6,5, est donné sur la figure III.5. Le spectre est similaire à celui obtenu par addition des spectres des deux substances prises individuellement. Aucune interaction significative n'est donc observée dans nos conditions expérimentales et ceci quelque soit l'acide humique utilisé. Etant donnée la forte absorption de l'acide humique dans le domaine 300- 600 nm, empêchant le suivi de la dégradation du diméthylphénol, nous avons choisi la technique de chromatographie HPLC pour suivre cette dégradation.

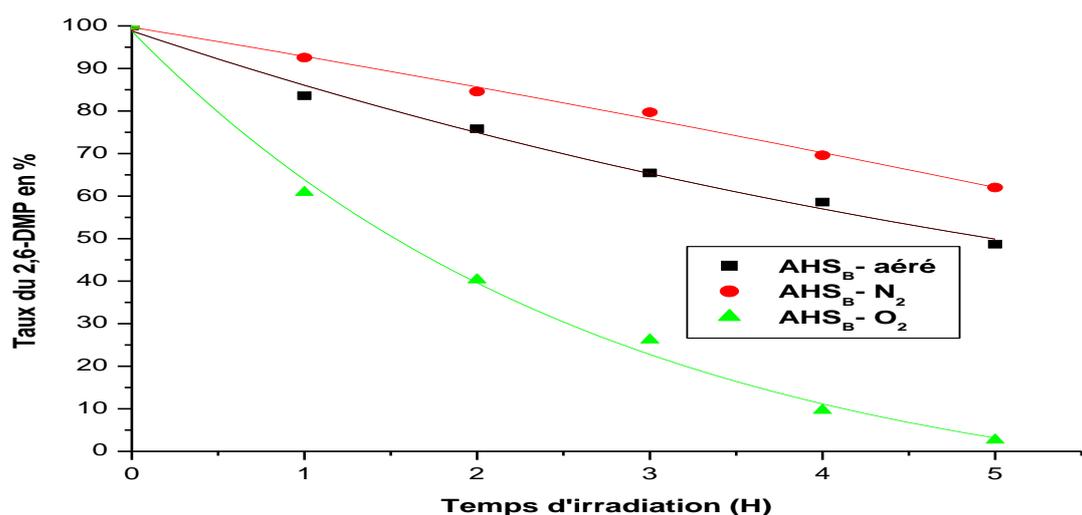


**Figure III.5:** Le spectre d'absorption du 2,6-diméthylphénol  $2,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> en présence d'acide humique AHS<sub>L</sub> (50 mg L<sup>-1</sup>) à pH = 6,5

Les figures III.6 et III.7 représentent l'évolution de la concentration du 2,6-diméthylphénol sous excitation de l'acide humique ( $AHS_L$  et  $AHS_B$ ) dans le domaine 300- 400 nm. Dans ces conditions expérimentales l'absorption de la lumière est uniquement due aux acides humiques. Une première approche montre clairement que les deux substances humiques induisent la dégradation du diméthylphénol.



**Figure III.6:** Cinétiques de dégradation du DMP ( $2,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) en présence de l'acide humique  $AHS_L$  ( $50$  mg L<sup>-1</sup>), pH = 6.5, en fonction du temps d'irradiation.



**Figure III.7:** Cinétiques de dégradation du DMP ( $2,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) en présence de l'acide humique  $AHS_B$  ( $50$  mg L<sup>-1</sup>), pH = 6,5, en fonction du temps d'irradiation.

Après 4 heures d'irradiation, une conversion de 41,42% et de 31,23% a pu être obtenue respectivement pour AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub>. Dans nos conditions, un rapport d'environ 2 a pu être obtenu sur les vitesses initiales de disparition :  $v_{\text{initiale AHS}_L} = 9,1 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  et  $v_{\text{initiale AHS}_B} = 17 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . L'efficacité observée dans le cas de AHS<sub>B</sub> semble être due à une meilleure absorption des photons.

**Tableau III.6 :** Effet de la concentration d'oxygène sur la vitesse initiale de dégradation du DMP sous excitation du mélange 2,6 DMP ( $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ )/acides humiques ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) à 365 nm.

	Milieux		
	désoxygéné	aéré	suroxygéné
$V_{\text{initiale AHS}_L} (\mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1})$	2,3	9,6	17,5
$V_{\text{initiale AHS}_B} (\mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1})$	3,0	15,0	23,3

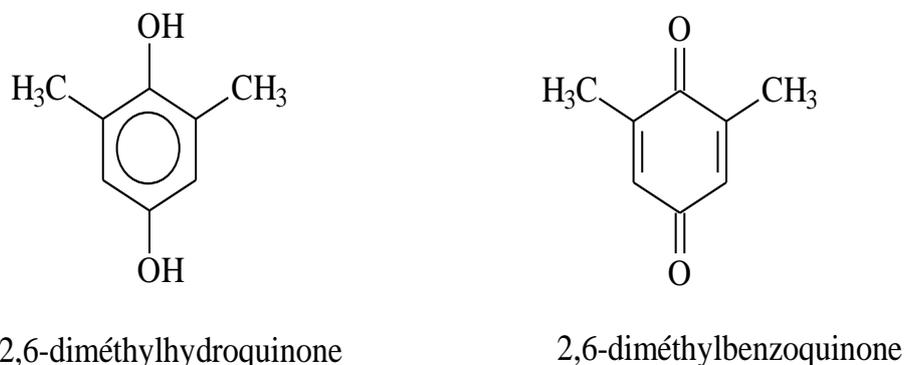
Dans ces conditions, les vitesses initiales de dégradation obtenues sous excitation à 365 nm du mélange 2,6 DMP ( $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ )/acides humiques ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Tableau III.6) montrent un effet important de l'oxygène. La transformation du DMP diminue lorsque la concentration d'oxygène diminue.

Pour mettre en évidence l'implication d'espèces réactives dans la transformation du 2,6-DMP, nous avons utilisé des pièges appropriés afin de mettre en jeu des réactions en compétition. L'irradiation du mélange 2,6 DMP ( $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ )/acides humiques ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence du propan-2-ol à 1% (connu pour piéger les radicaux hydroxyle) montre une inhibition partielle de la dégradation. Ceci montre l'implication certaine du radical hydroxyle dans une des voies de dégradation du DMP. Dans ces conditions expérimentales et pour les deux acides humiques, la vitesse initiale de dégradation a diminué d'un facteur 2,5.

L'irradiation du mélange 2,6 DMP ( $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ )/acides humiques ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de l'anion  $\text{N}_3^-$  à  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (connu pour être un excellent piège de l'oxygène singulet) montre une très légère diminution de la vitesse de dégradation. L'intervention de l'oxygène singulet semble être mineure avec le 2,6 DMP.

Devant la multiplication des voies de dégradation, nous avons décidé de caractériser les principales espèces réactives produites avec les deux acides humiques utilisés et de comparer les vitesses de formation dans les deux cas.

Il est à noter qu'avec le 2,6 DMP, les principaux photoproduits formés sont, le 2,6-diméthylhydroquinone et le 2,6-diméthylbenzoquinone. Ils se forment dès les premiers instants de l'irradiation et s'accumulent dans la solution. Cependant, ils ne représentent que 30% de la conversion du 2,6-diméthylphénol.



**Figure III. 8:** Photoproduits formés sous excitation des acides humiques à 365 nm en présence de 2,6-DMP

### III.3.2 Caractérisations des espèces réactives des acides humiques

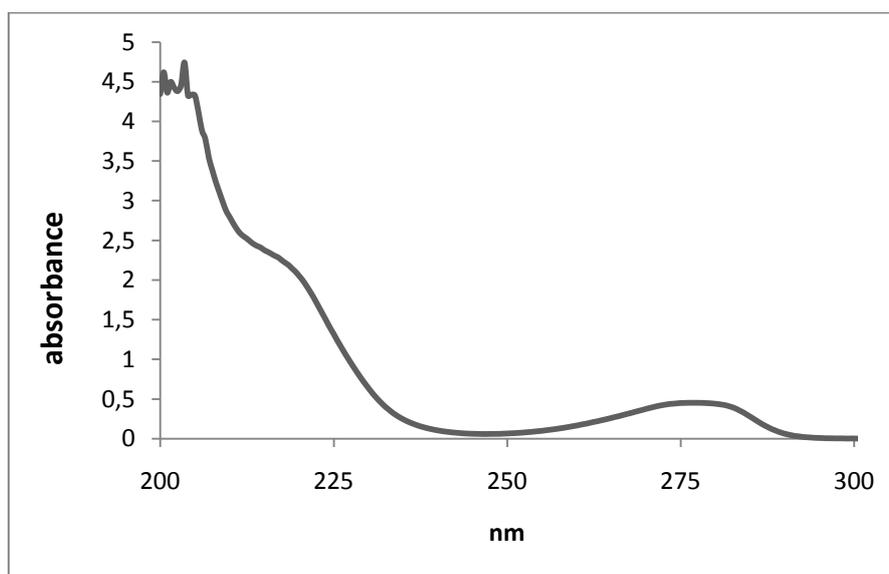
Sous excitation lumineuse, les substances humiques peuvent produire des espèces réactives capables de dégrader une grande variété de composés organiques [52] à travers des réactions d'oxydation ou de réduction. Il peut ainsi se former de l'oxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ), des radicaux hydroxyles, des radicaux peroxydes ( $\text{RO}_2\cdot$ ), ( $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ ) [16], ou encore des électrons solvatés ( $e^-_{\text{aq}}$ ) [14]. Ces réactions peuvent intervenir aussi bien dans l'environnement aquatique qu'à la surface des sols.

#### III.3.2.1 Phototransformation du 2,4,6-triméthylphénol (2,4,6-TMP) photosensibilisée par les acides humiques

Des solutions contenant du 2,4,6-TMP ( $2,010^{-4}$  M) et des acides humiques à  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ont été irradiées en lumière polychromatique, dans un intervalle 300 à 450 nm en milieu aéré, oxygéné et désoxygéné. Dans tous les cas le taux de conversion du substrat organique a pu être déterminé par HPLC.

Le 2,4,6-triméthylphénol a été employé comme sonde pour étudier les propriétés photoinductives des substances humiques parce qu'il est susceptible d'être oxydé principalement par les états excités triplets des acides humiques [53,54]. Comme pour le diméthylphénol, le triméthylphénol ne présente aucune absorption à  $\lambda > 300 \text{ nm}$ . De ce fait, il

ne peut donc pas conduire une photochimie sous excitation directe (Figure III.9). Aucune interaction n'a pu être observée entre le triméthylphénol et les acides humiques utilisés.



**Figure III.9:** Spectre UV du 2,4,6-TMP à la concentration de  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

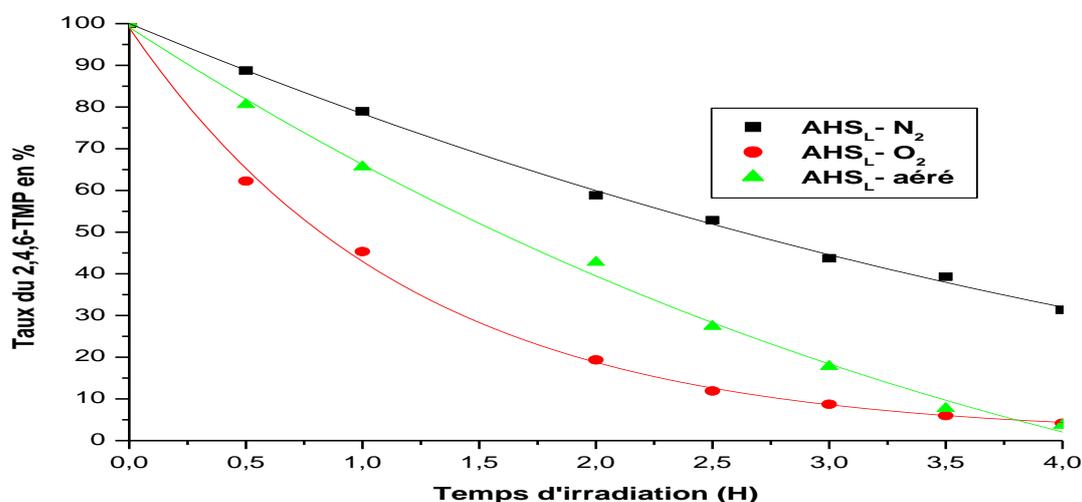
L'irradiation du mélange 2,4,6-triméthylphénol ( $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ )/acides humiques ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) dans le domaine 300-400 nm conduit à une dégradation efficace du 2,4,6-TMP. La vitesse initiale de disparition varie avec la quantité d'oxygène présente dans la solution (Tableau III.7). Elle augmente lorsque la quantité d'oxygène augmente pour les deux acides humiques  $\text{AHS}_L$  et  $\text{AHS}_B$ . La concentration d'oxygène est un facteur important dans la transformation photochimique des composés organiques induite par la matière organique.

**Tableau III.7:** Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration d'oxygène dans le milieu

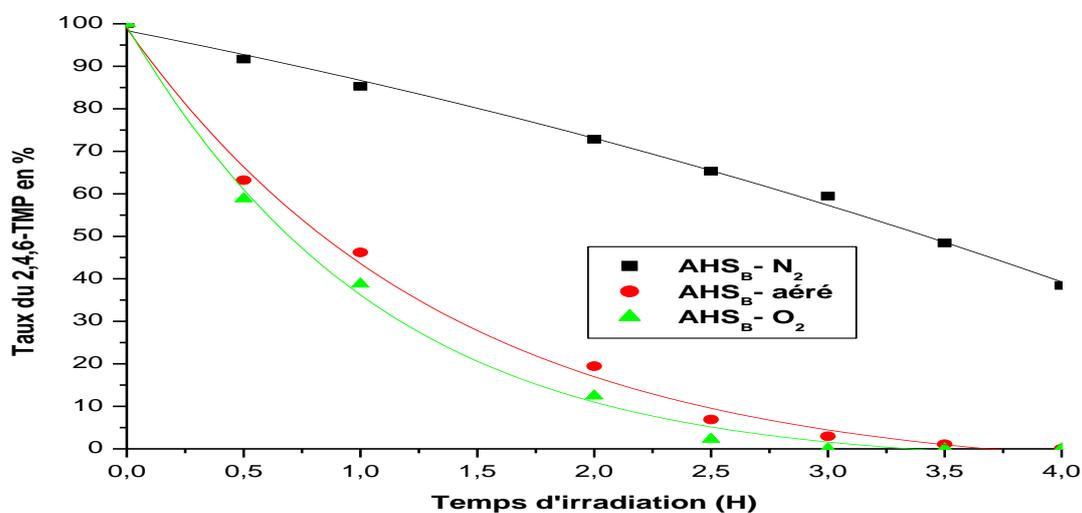
	Milieux		
	désoxygéné	aéré	suroxygéné
$V_{\text{initiale}} \text{AHS}_L \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	34	70	110
$V_{\text{initiale}} \text{AHS}_B \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	30	115	134

Comme dans le cas du diméthylphénol, la vitesse est plus importante dans le cas de  $\text{AHS}_B$  due à une meilleure absorption de la lumière dans le domaine d'irradiation pour une même quantité d'acides humiques. Les irradiations en milieu désoxygéné par barbotage d'azote ou d'argon donnent une diminution nette de la vitesse de dégradation. Ceci s'explique soit par la

présence d'oxygène résiduel malgré le barbotage continu durant l'irradiation soit par des processus de disparition ne mettant pas en jeu l'oxygène moléculaire



**Figure III.10:** Cinétiques de dégradation du TMP par AHS<sub>L</sub> dans les milieux aéré, saturé en oxygène et désoxygénés en fonction du temps d'irradiation.

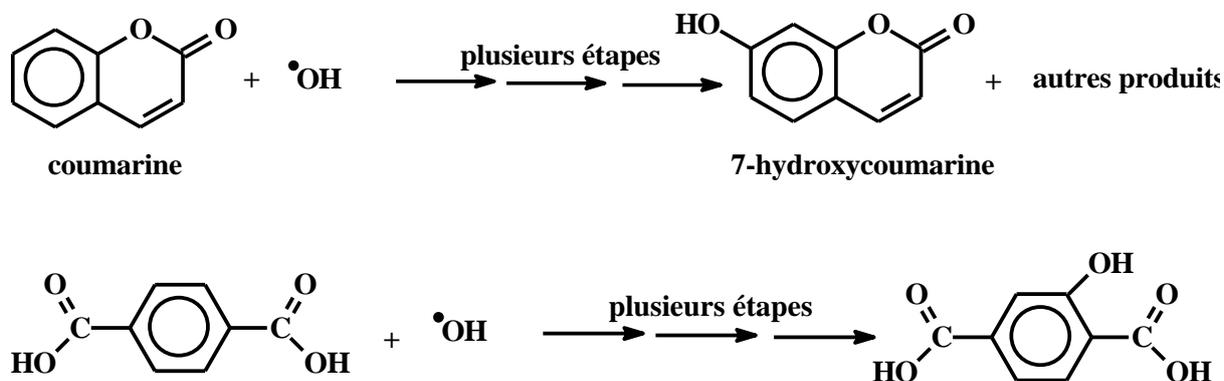


**Figure III.11:** Cinétiques de dégradation du TMP par AHS<sub>B</sub> dans les milieux aéré, saturé en oxygène et désoxygénés en fonction du temps d'irradiation.

La disparition efficace du 2,4,6-TMP montre que les acides humiques produisent des concentrations non négligeable d'états excités triplets. Ces derniers sont probablement produits par excitation de chromophores types carbonyles, qui sont des précurseurs efficaces d'états excités triplets

### III.3.2.2. Mise en évidence des radicaux hydroxyle des acides humiques

Afin de mettre en évidence la formation des radicaux hydroxyle dans nos conditions expérimentales nous avons utilisé deux capteurs différents, la coumarine et l'acide téréphtalique. Nous avons choisi ces deux sondes car elles conduisent par captures de ces espèces réactives, à des composés fortement fluorescents.

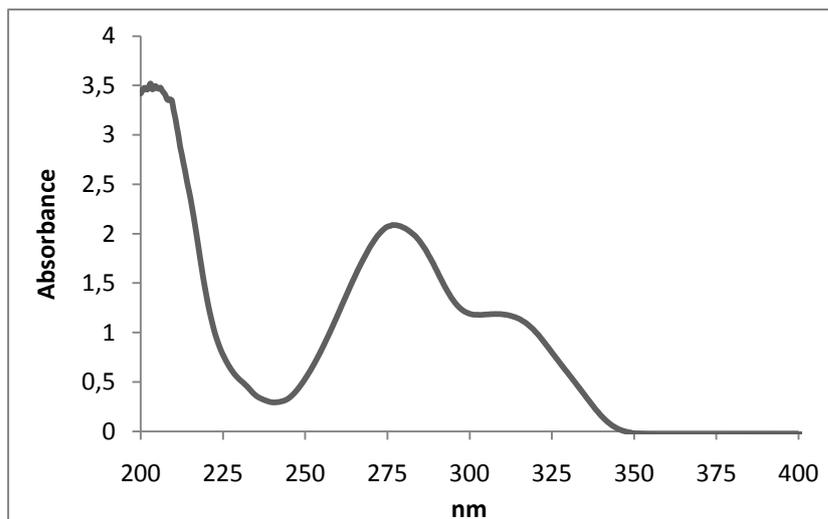


Dans le premier cas, la réaction conduit, parmi tous les produits susceptibles de se former, à la formation de la 7-hydroxycoumarine (molécule fluorescente). Dans la littérature, il est largement reporté que la voie permettant la formation de ce dernier produit n'est pas modifiée pendant toute la durée de l'irradiation. Le maximum d'émission de la 7-hydroxycoumarine se situe à 450 nm.

Dans le deuxième cas, la réaction conduit à la formation de l'hydroxytéréphtalique. Ce dernier conduit à une émission importante avec un spectre qui s'étend de 350 à 600 nm avec un maximum à 433 nm.

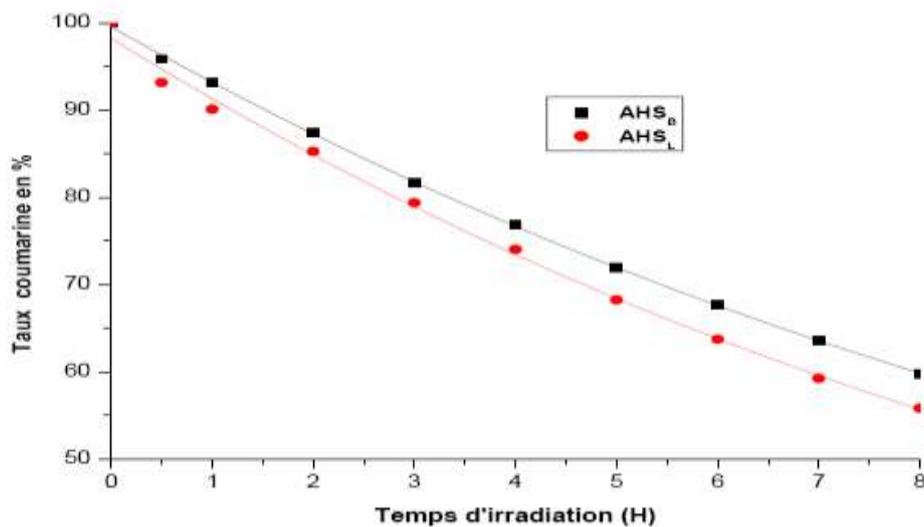
#### III.3.2.2.1 Mise en évidence de la formation des radicaux hydroxyles avec la coumarine

Le spectre d'absorption de la coumarine à la concentration de  $2,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (Figure III.12) montre une bande d'absorption à 275 nm avec un épaulement vers 315 nm. L'absorption s'étend jusqu'à environ 350 nm. Afin de limiter l'absorption directe par la coumarine nous avons décidé d'étudier le processus de formation des radicaux hydroxyles par les acides humiques en utilisant une irradiation monochromatique à 365 nm. Dans ces conditions et aux concentrations utilisées les photons sont principalement absorbés par les acides humiques.

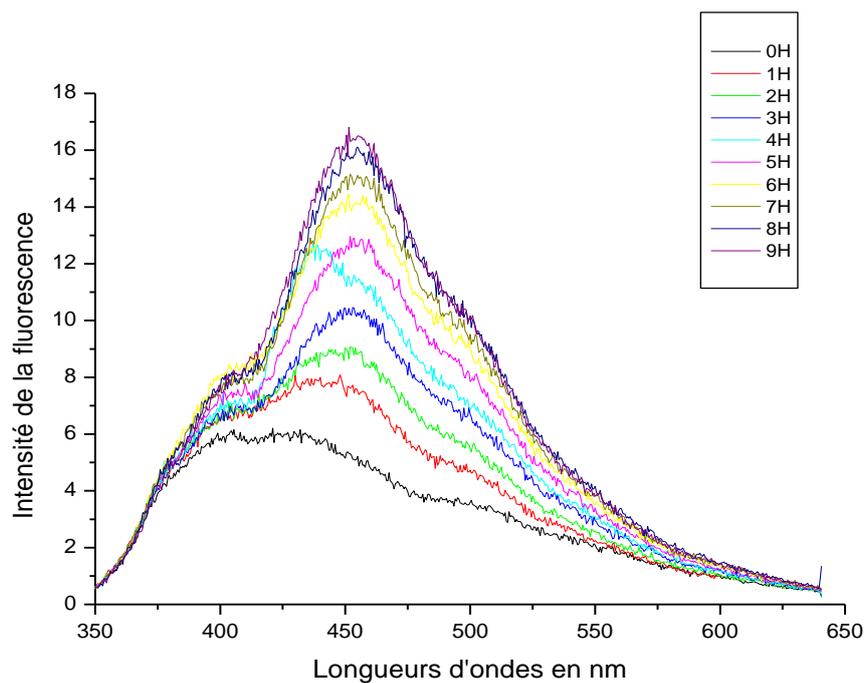


**Figure III.12:** Spectre UV-Visible de la solution de coumarine à  $2,0 \times 10^{-4} \text{M}$ .

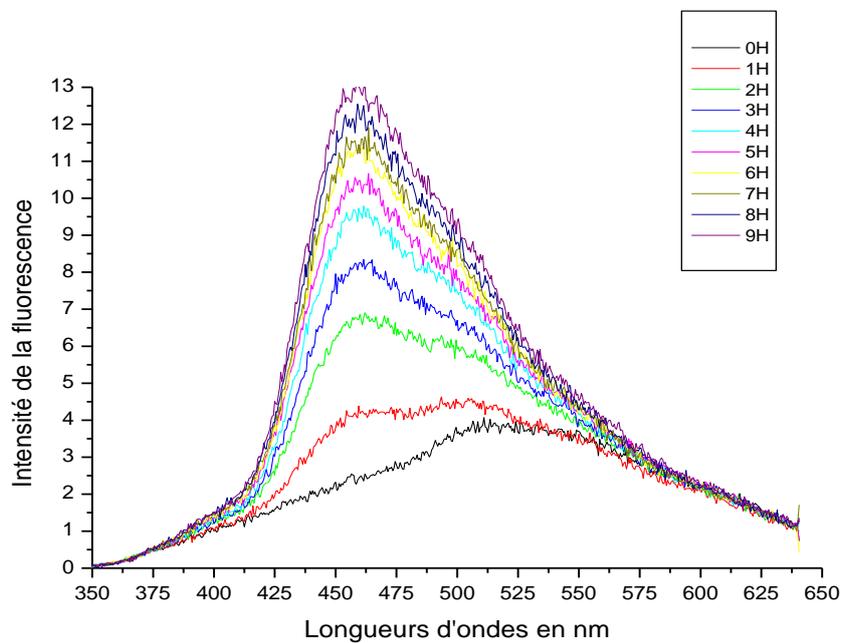
Des mélanges des acides humiques ( $\text{AHS}_L$  ou  $\text{AHS}_B$ ) à  $50 \text{ mg L}^{-1}$  et de la coumarine à  $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ont été irradiées puis analysés en fonction du temps d'irradiation par spectrofluorimétrie pour la formation de la 7-hydroxycoumarine et par HPLC pour la disparition de la coumarine.



**Figure III.13 :** Disparition de la coumarine en présence des acides humiques en fonction du temps d'irradiation.



**Figure III.114 :** Evolution de l'intensité du signal de la fluorescence de la coumarine avec AHS<sub>L</sub> en fonction du temps d'irradiation.



**Figure III.15 :** Evolution de l'intensité du signal de la fluorescence de la coumarine avec AHS<sub>B</sub> en fonction du temps d'irradiation.

Comme le montre la figure III.13, la disparition de la coumarine atteint une conversion d'environ 40-45 % au bout de 8 heures d'irradiation. Pendant cette durée une bande de fluorescence, due à la 7-hydroxycoumarine, se développe avec un maximum à 450 nm (figures III.14 et III.15).

Cette apparition est observée dès les premiers instants d'irradiation et n'est pas observée lorsque la solution est maintenue à l'obscurité. Ces résultats montrent, malgré la faible intensité du signal, la production incontestable des radicaux hydroxyles.

Dans nos conditions opératoires, l'efficacité de formation de ces radicaux est légèrement meilleure avec l'acide humique AHS<sub>L</sub> et ceci malgré la faible absorption à 365 nm qui est, nous le rappelons, d'un facteur plus faible pour AHS<sub>L</sub> que pour AHS<sub>B</sub>. Ce résultat est en désaccord avec ce qui a été trouvé précédemment et qui montre que l'acide AHS<sub>B</sub> est plutôt plus efficace que AHS<sub>L</sub> dans le processus de photodégradation induite du 2,4-diméthylphénol et du 2,4,6-triméthylphénol. Ceci est probablement lié au fait que l'irradiation monochromatique dans le cas de la coumarine et plutôt polychromatique dans le cas des phénols (300 nm – 450 nm). Les acides humiques étudiés semblent contenir des chromophores différents ce qui justifie la différence observée sur le spectre d'absorption UV-Visible et sur le comportement photochimique.

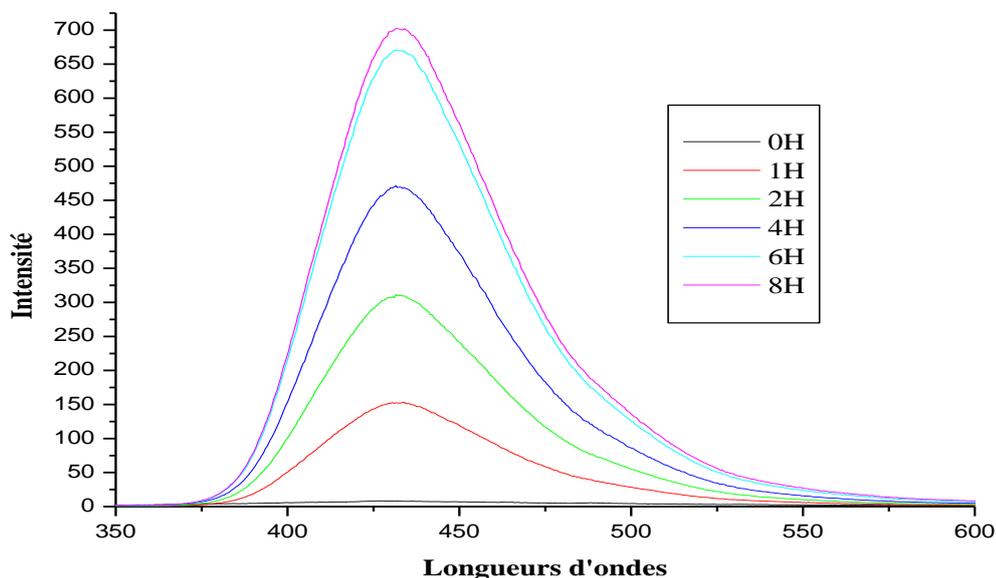
Devant ce résultat, plutôt étonnant, mais également la faiblesse de l'intensité de fluorescence observée avec la 7-hydroxycoumarine, nous avons décidé de confirmer ces observations expérimentales en utilisant la seconde sonde : l'acide téréphtalique.

#### **III.3.2.2.2 Mise en évidence de la formation des radicaux hydroxyles avec l'acide téréphtalique**

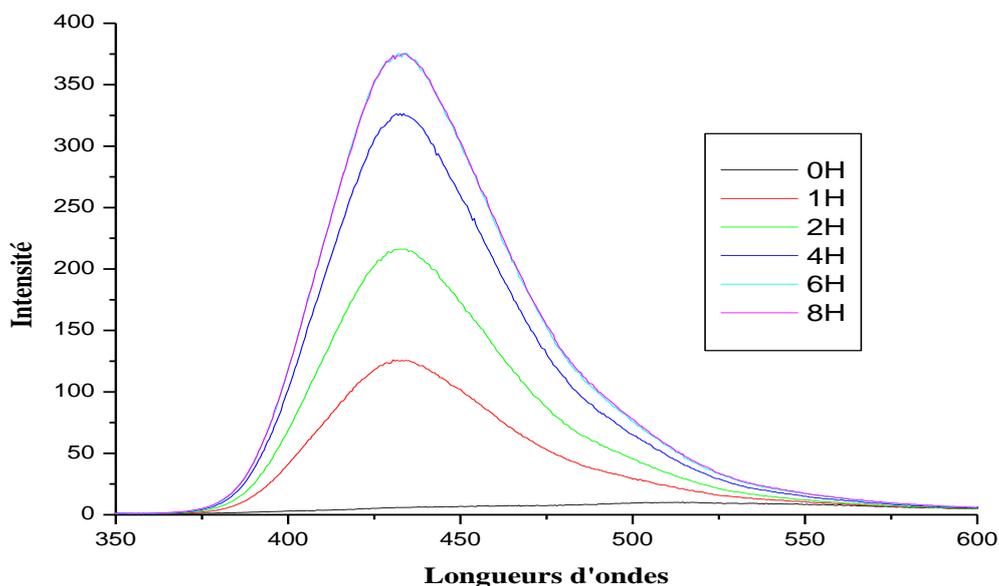
Des mélanges des acides humiques (AHS<sub>L</sub> ou AHS<sub>B</sub>) à 50 mg L<sup>-1</sup> et de l'acide téréphtalique à 2,0x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> ont été irradiés puis analysés en fonction du temps d'irradiation par spectrofluorimétrie (Figures III.16 et III.17). L'intensité de l'émission de fluorescence dans le domaine 350 nm- 600 nm augmente dès les premiers instants d'irradiation. L'émission observée avec un maximum à 433 nm, et cette fois-ci de forte intensité, démontre la formation du 7-hydroxytéréphtalique et donc l'intervention des radicaux hydroxyles dans le processus.

Le tracé de l'intensité de fluorescence en fonction de la durée d'irradiation est représenté sur la figure III.18. Il montre que la production des radicaux hydroxyles atteint un

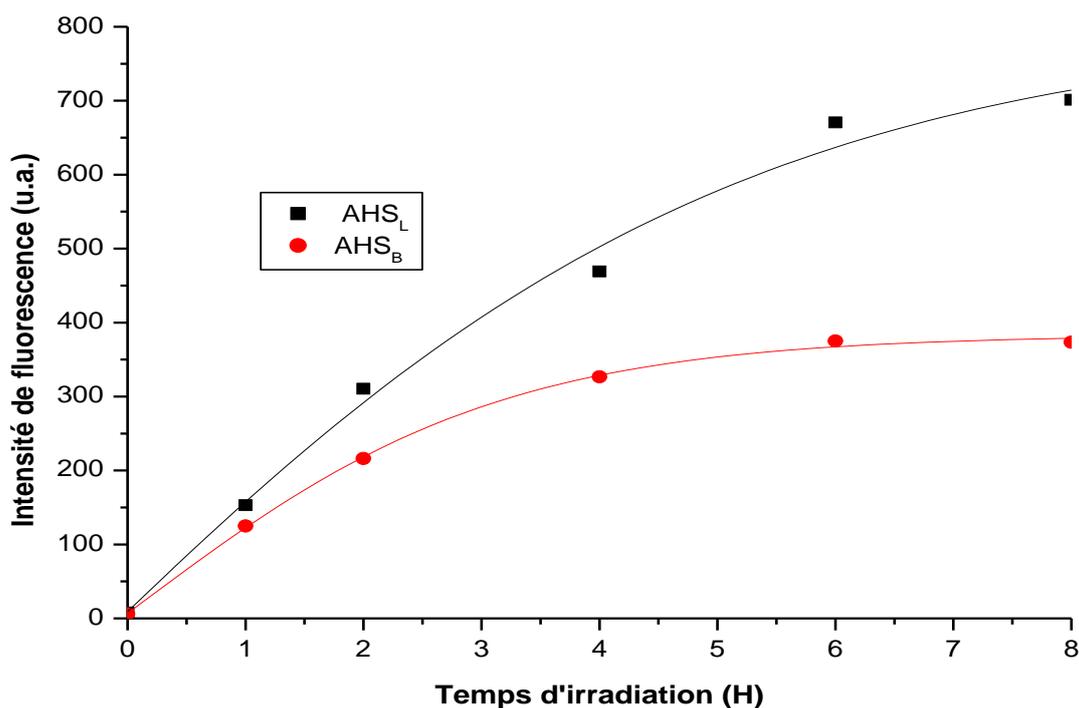
plateau après 6 à 8 heures d'irradiation et confirme le fait que l'acide humique AHS<sub>L</sub> produit de manière plus efficace les radicaux hydroxyles que l'acide AHS<sub>B</sub> malgré la faible absorption de lumière.



**Figure III.16 :** Evolution de l'intensité du signal de la fluorescence de l'acide téréphthalique avec AHS<sub>B</sub> en fonction du temps d'irradiation.



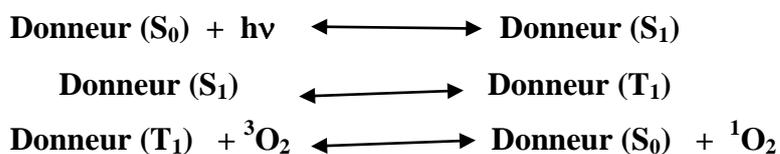
**Figure III.17 :** Evolution de l'intensité du signal de fluorescence de l'acide téréphthalique avec AHS<sub>L</sub> en fonction du temps d'irradiation.



**Figure III.18 :** Evolution de la fluorescence de l'hydroxytéréphtalique en fonction du temps d'irradiation

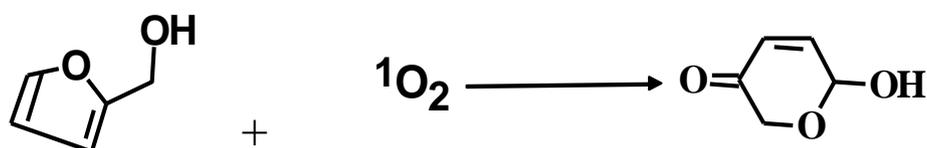
### III.3.2.3 Mise en évidence de la production d'oxygène singlet par les acides humiques

L'oxygène singlet est un état excité de l'oxygène moléculaire. Il se forme essentiellement par transfert d'énergie mettant en jeu l'état excité de caractère triplet d'une molécule (donneur) vers l'oxygène moléculaire (accepteur) à l'état fondamental qui est également de caractère triplet :



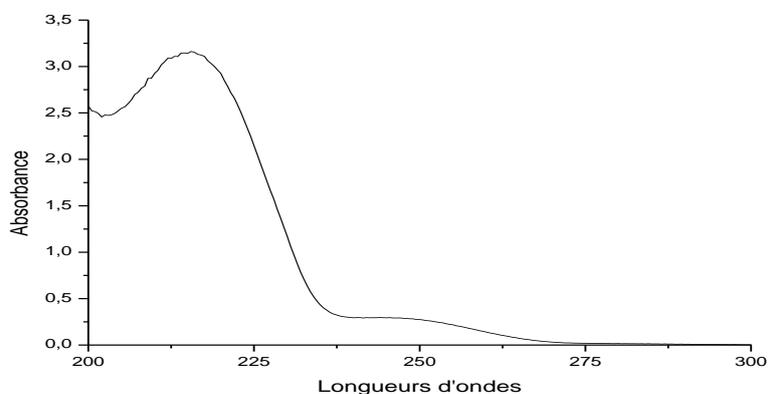
L'efficacité de production de cette espèce active de l'oxygène dépend essentiellement de l'efficacité du transfert inter-système permettant la population de l'état excité triplet du donneur mais également de la réaction de transfert d'énergie entre le donneur et l'oxygène moléculaire. Dans le cas des acides humiques qui sont un mélange de plusieurs types de chromophores, la production est bien sûr tout à fait envisageable et elle a été mise en évidence dans le cas de nombreuses substances humiques d'origine différentes.

La mise en évidence de l'oxygène singulet, comme dans le cas des radicaux hydroxyles, nécessite l'utilisation d'une sonde appropriée capable de réagir avec l'oxygène singulet en formant un produit spécifique. L'alcool furfurylique a longtemps été utilisé pour jouer ce rôle. Son oxydation par l'oxygène singulet conduit de manière spécifique à la formation de la 6-hydroxypyran-3-one (nommé dans la suite du manuscrit : pyranone).



La formation mais également la disparition respectives du pyranone et de l'alcool furfurylique (FFA) ont été suivies par chromatographie HPLC. Comme le montre clairement la figure III.19 et dans nos conditions expérimentales d'irradiation (365 nm), les photons sont exclusivement absorbés par les acides humiques

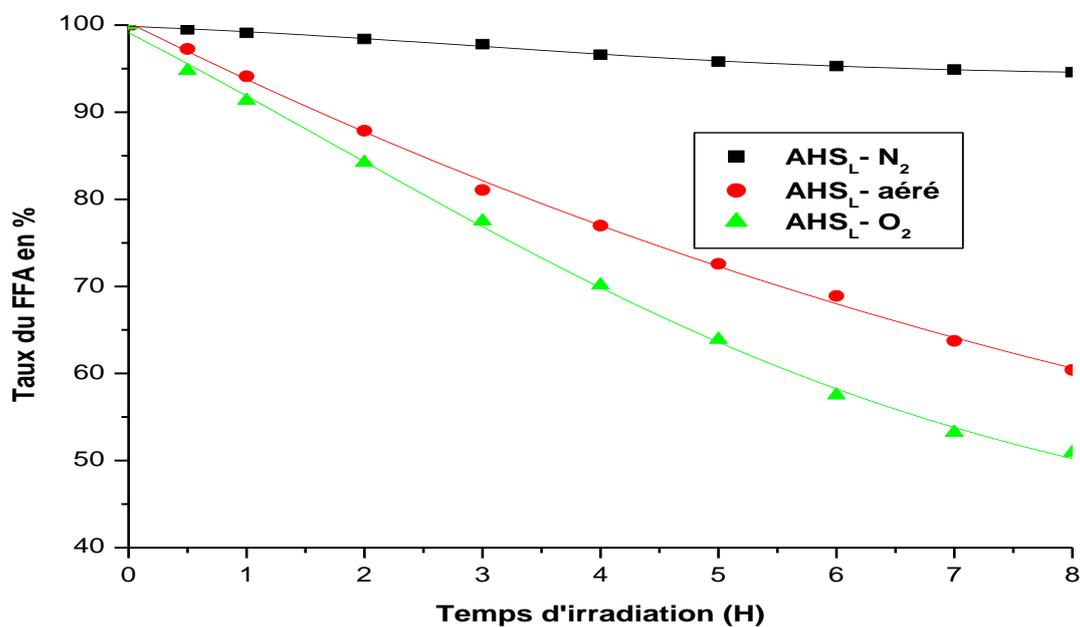
En présence d'oxygène, l'irradiation de mélanges contenant les acides humiques (50 mg L<sup>-1</sup>) et FFA (2,0x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) à pH = 6,5 conduisent à une disparition efficace de l'alcool (figure III.20 et figure III.21). Cette disparition est presque totalement inhibée lorsque l'irradiation est entreprise en milieu désoxygéné.



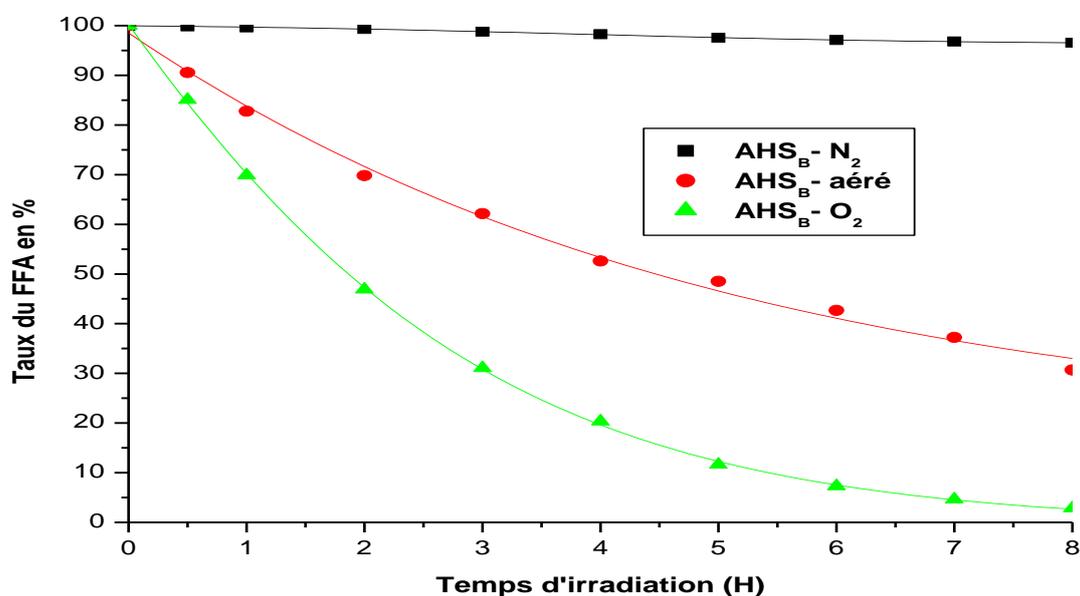
**Figure III.19** : Spectre UV de l'alcool furfurylique

En milieu suroxygéné, le pourcentage de conversion est d'environ 30 % avec l'acide humique AHS<sub>L</sub> et de 80% avec l'acide humique AHS<sub>B</sub> au bout de 4 heures d'irradiation. Comme nous l'avons précisé précédemment, l'absorbance à la longueur d'onde d'irradiation est environ deux fois plus importante pour AHS<sub>B</sub> que pour AHS<sub>L</sub>. Aux erreurs expérimentales près, la

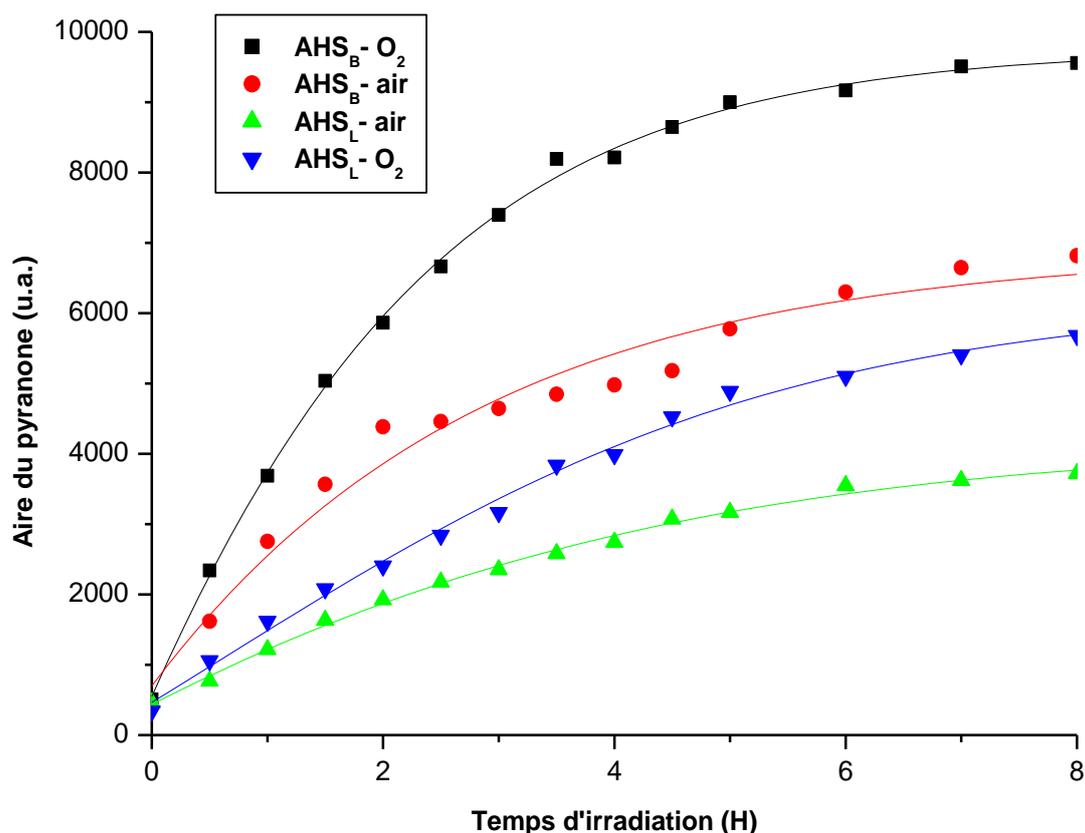
différence de vitesse pour les deux acides humiques peut être expliquée par une différence sur les absorbances.



**Figure III.20:** Cinétique de dégradation de l'alcool furfurylique avec AHS<sub>L</sub> dans les milieux aéré, saturé en oxygène et saturé en azote en fonction du temps d'irradiation



**Figure III.21:** Cinétique de dégradation de l'alcool furfurylique avec AHS<sub>B</sub> dans les milieux aéré, saturé en oxygène et saturé en azote en fonction du temps d'irradiation



**Figure III.22 :** Evolution des aires de la formation du pyranone dans les milieux aéré et oxygénés des AHS<sub>L</sub> et AHS<sub>B</sub> en fonction du temps d'irradiation.

Lorsqu'on s'intéresse à la formation de la pyranone (figure III.22), les mêmes conclusions peuvent être avancées : la vitesse de formation augmente avec la concentration d'oxygène et elle est environ double pour l'acide humique AHS<sub>B</sub> que pour AHS<sub>L</sub>.

L'utilisation de l'alcool furfurylique dans ces expériences montre sans ambiguïté la formation de l'oxygène singulet par excitation des acides humiques AHS<sub>L</sub> et AHS<sub>B</sub>. L'efficacité de leur formation semble être la même si nous tenons compte du seul facteur absorbance.

En conclusion, nous pouvons clairement avancer que les acides humiques utilisés sont des inducteurs efficaces et permettent la photodégradation de polluants organiques sous excitation solaire. Cette photodégradation est due à la formation d'espèces réactives par la matière organique : l'oxygène singulet, les radicaux hydroxyles et des états excités à caractère triplet. Les deux acides humiques étudiés semblent se comporter de manières différentes en ce qui concerne la formation des radicaux hydroxyles. La présence de chromophores différents en termes de proportions et/ou de structures chimiques pourrait expliquer un tel comportement.

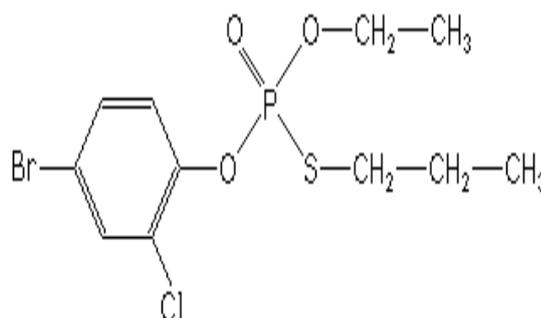
### III.3.3 Photodégradations indirectes du O-(4-bromo-2-chlorophényl),O-éthyl,S-propylphosphorothioate (profenofos) en présence des acides humiques.

L'objectif de ce travail est d'étudier le processus de transformation du pesticide le profenofos sous excitation lumineuse,  $\lambda > 300$  nm, des acides humiques extraits, AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub>. Les résultats présentés dans le paragraphe précédent ont pu montrer de manière claire la formation de plusieurs espèces : radical hydroxyle, oxygène singulet, des états excités triplets. Dans ce paragraphe nous allons voir si ces espèces sont capables de permettre la transformation d'un insecticide très utilisé au Togo dans la culture du cotonnier.

Dans une première étape nous allons nous intéresser à la cinétique de sa disparition en solution aqueuse et ceci dans différentes conditions expérimentales. Dans une seconde étape nous allons essayer d'identifier les principaux produits formés en utilisant la chromatographie liquide haute performance couplé à la spectrométrie de masse. L'association des deux approches permettra dans la mesure du possible de proposer un mécanisme de dégradation du profenofos. Une comparaison des résultats obtenus avec les deux acides humiques sera bien évidemment présentée.

#### III.3.3.1 Caractéristiques physico-chimiques du profenofos

Le profenofos est un pesticide de type organophosphoré. C'est un composé liquide à température ambiante et non volatile avec une pression de vapeur estimée à  $1,24 \times 10^{-1}$  mPa à 25 °C. Il est miscible dans la plupart des solvants organiques. Il est très instable dans les solutions alcalines où il subit des réactions d'hydrolyse. C'est ainsi que sa durée de vie a été évaluée à, 14 jours à pH = 7 et à quelques heures à pH > 10 à la température de 20°C. Sa formule développée est la suivante :



Les principales caractéristiques physico-chimiques du profenofos sont consignées dans le tableau III.8 ci-dessous.

**Tableau III.8:** Propriétés physico-chimiques du profenofos (PFF)

Classe chimique	Thiophosphate (organophosphoré)
Formule empirique	$C_{11}H_{15}BrClO_3PS$
Poids moléculaire	$373,63 \text{ g.mol}^{-1}$
Secteur	Insecticide
Nom IUPAC	O-(4-bromo-2-chlorophenyl),O-ethyl,S-propylphosphorothioate
Aspect et odeur	Jaunâtre, liquide clair légèrement trouble et une odeur d'ail
Etat physique	Liquide
T° Ebullition	$110^{\circ}\text{C}$ à 0,1 Pa, $100^{\circ}\text{C}$ à 1,80 Pa
Densité	$1,42 \pm 0,02 \text{ mg.cm}^{-3}$ à $25^{\circ}\text{C}$ $1,46 \text{ g.cm}^{-3}$ à $20^{\circ}\text{C}$
Solubilité dans l'eau	$28 \text{ mg L}^{-1}$ à $25^{\circ}\text{C}$

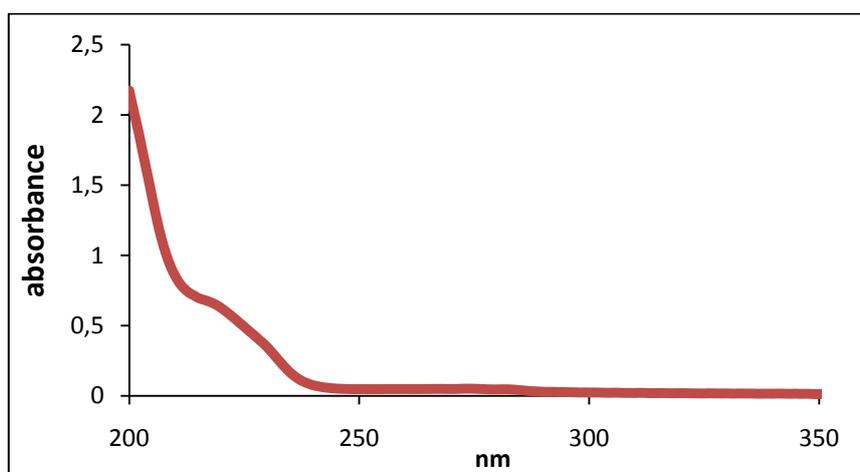
### III.3.3.2 Propriétés spectroscopiques UV du profenofos

Le spectre d'absorption UV du profenofos (PFF) est représenté sur la figure III.23. Il présente deux épaulements à 220 et 270 nm. Le premier, intense, est dû à la transition électronique de type  $\pi-\pi^*$  correspondant au noyau aromatique. Son coefficient d'absorption molaire a été évalué à environ  $7000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ . Le second épaulement, beaucoup moins intense, est probablement dû à la transition  $n-\pi^*$  mettant en jeu les doublets électroniques de l'oxygène lié au noyau électronique. Son coefficient d'absorption molaire a été évalué à environ  $700 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ . Il est fort intéressant de noter que l'absorption de la lumière solaire, par le pesticide profenofos est faible voire nulle. Sa transformation photochimique ne peut donc efficace qu'en présence de processus mettant en jeu des photosensibilisateurs ou des photoinducteurs tels que les acides humiques.

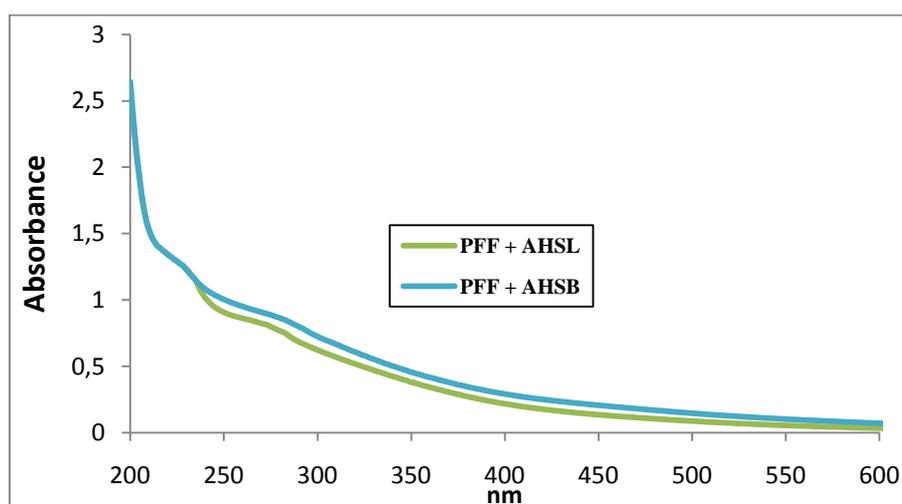
Le spectre d'absorption du profenofos  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  en présence d'acide humique  $AHS_L$  ou  $AHS_B$  ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) à  $\text{pH} = 6,5$ , est donné sur la figure III. 24. Le spectre est similaire à celui obtenu par addition des spectres des deux composés pris individuellement. Aucune interaction significative n'est donc observée dans nos conditions expérimentales et ceci quelque soit l'acide humique utilisé. Comme dans le cas du diméthyle et du

triméthylphénol, la forte absorption de l'acide humique dans le domaine 300- 600 nm, empêche le suivi de la dégradation du profenofos. Pour cette raison, nous avons choisi la technique de chromatographie HPLC pour évaluer la vitesse de dégradation dans différentes conditions expérimentales. Les expériences ont été effectuées avec des concentrations initiales en PFF de  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et une concentration de 50mg/L en acide humique à pH=6,5.

Dans nos conditions expérimentales,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ , aucune disparition significative du profenofos n'a été observée lorsque le composé est présent seul dans la solution. De plus, la solution PFF/acide humique semble très stable sur environ 24 heures lorsqu'elle est maintenue à l'obscurité.



**Figure III.23:** Spectre d'absorption UV du profenofos à la concentration de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  en solution aqueuse.

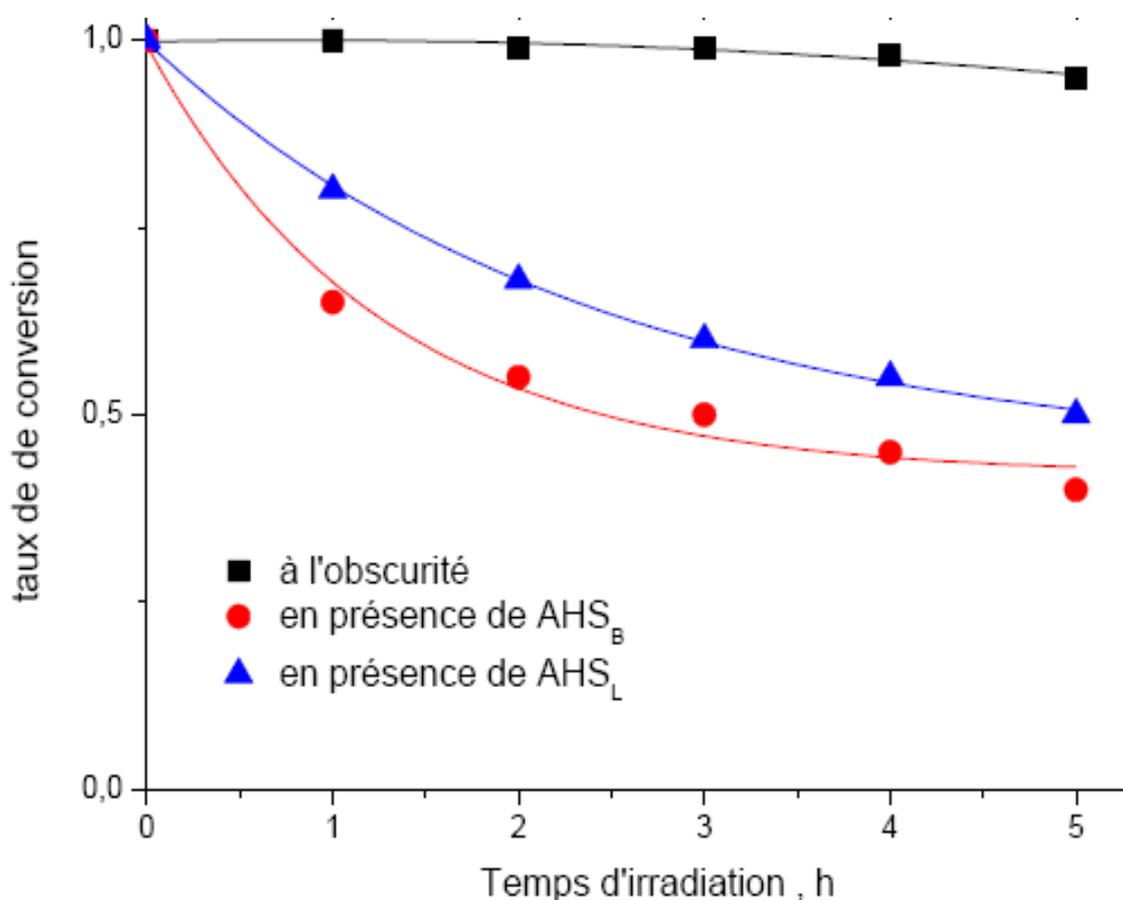


**Figure III.24:** Les spectres d'absorption du profenofos  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  en présence d'acide humique AHS<sub>L</sub> ou AHS<sub>B</sub> ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) à pH = 6,5

### III.3.3.3 Etudes cinétiques de la dégradation du profenofos sous excitation des substances humiques

#### III.3.3.3.1 Dégradation photoinduite par les acides humiques AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub>

La dégradation du profenofos induite par excitation des acides humiques a été, dans un premier temps, étudiée en milieu aéré et par excitation à 365 nm. Comme le montre la figure III.25, le mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) / acide humique ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) à pH = 6,5 ne montre aucune dégradation significative lorsqu'il est maintenu à l'abri de la lumière. Sous excitation lumineuse, le profenofos subit une transformation induite avec une vitesse qui dépend de l'acide humique utilisé. Dans le cas de AHS<sub>L</sub> la vitesse initiale a été estimée à  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  et elle est environ deux fois plus élevée dans le cas de AHS<sub>B</sub> ( $21,0 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).



**Figure III.25 :** Profil cinétique de la transformation en milieu aéré du profenofos sous excitation des acides humiques AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub> à 365 nm. Profenofos ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) / acide humique ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) à pH = 6,5

Comme dans le cas de la molécule modèle, le diméthylphénol, ou dans le cas du triméthylphénol, la dégradation efficace observée pour AHS<sub>B</sub> peut être expliquée par une meilleure absorption de la lumière dans le domaine d'irradiation.

Dans le but d'éclaircir le processus de dégradation de PFF par excitation des acides humiques, AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub>, nous avons dans un premier temps étudié l'effet de la concentration d'oxygène dont l'implication dans les processus photochimiques est d'une grande importance et dans un second temps, nous avons identifié les principaux produits générés.

### III.3.3.3.2 Effet de la concentration d'oxygène

L'étude de l'effet de la concentration d'oxygène a été effectuée en maintenant un bullage constant au cours de l'irradiation soit avec l'argon (ou azote) pour l'étude en absence d'oxygène soit avec de l'oxygène pour l'étude en milieu suroxygéné. En plus de l'effet oxygénation ou désoxygénation, le bullage a permis une meilleure agitation de la solution tout au long de l'irradiation.

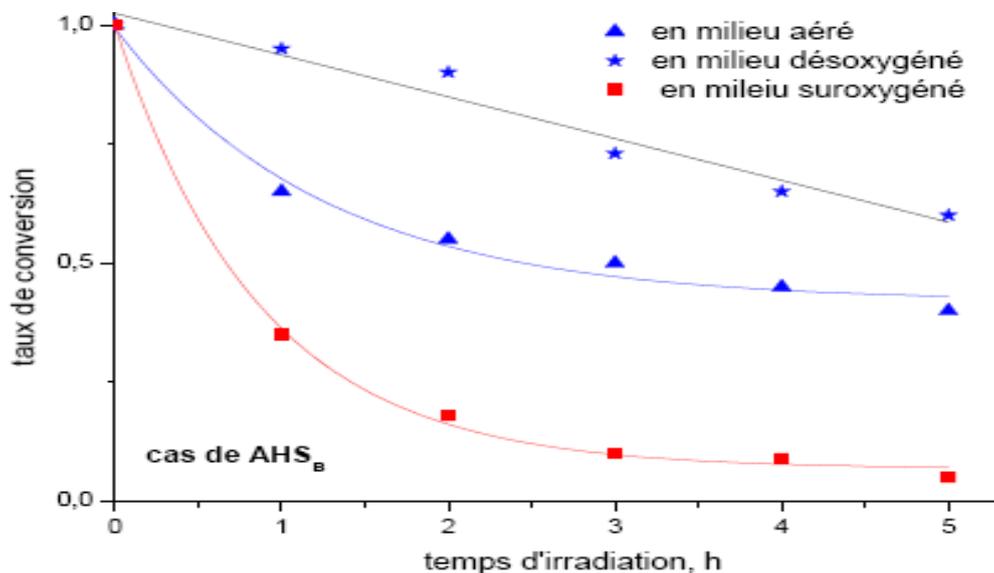
Les figures III.26(a) et (b) montrent que la vitesse de dégradation de PFF est très influencée par la concentration d'oxygène dans le milieu. Dans le cas de AHS<sub>B</sub>, la conversion approche 95% au bout de 3 heures d'irradiation. Ce pourcentage est atteint au bout de 5 heures d'exposition à la lumière dans le cas de AHS<sub>L</sub>. Il est très important de noter que la disparition n'est absolument pas inhibée en absence d'oxygène. Dans ce dernier cas, la conversion atteint 40 % après 5 heures d'irradiation pour les deux acides humiques.

**Tableau III.9 :** Vitesse initiale de dégradation du PFF en fonction de la concentration d'oxygène. Profenofos ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) / acide humique ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) à pH =6,5

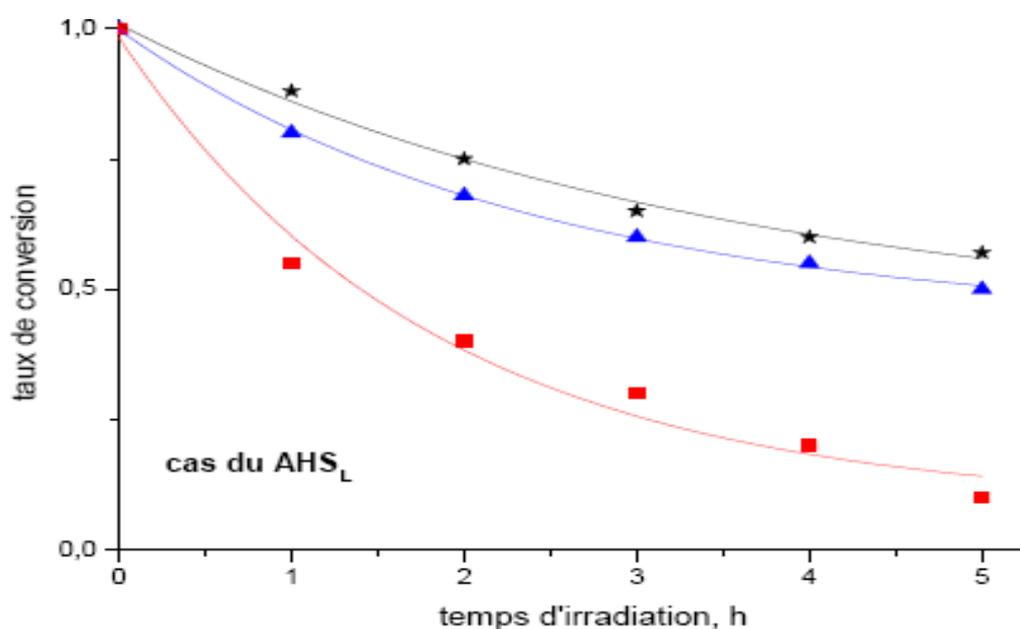
Vitesse de dégradation	Milieux		
	désoxygéné	aéré	suroxygéné
AHS <sub>B</sub> ( $\mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )	4,0	20,0	32,0
AHS <sub>L</sub> ( $\mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )	6,0	10,0	23,0

Au contraire l'oxygène dissout en milieu aéré (environ  $2,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) ne semble permettre l'augmentation de la vitesse de dégradation du PFF pour l'acide AHS<sub>B</sub>. Une oxygénation de la solution apparaît nécessaire pour augmenter la vitesse et même permettre la dégradation totale

de PFF. Les vitesses initiales de dégradation de PFF par excitation à 365 nm sont répertoriées dans le tableau III.9.



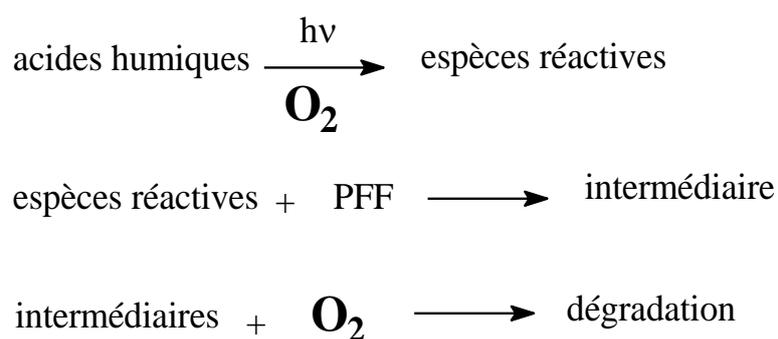
(a)



(b)

**Figures III.26a et b :** Effet de la concentration d'oxygène sur la vitesse de dégradation du profenofos sous excitation des acides humiques (a) AHS<sub>B</sub> et (b) AHS<sub>L</sub>. Profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)/ acide humique (50 mg L<sup>-1</sup>) à pH = 6,5.

Hormis le cas du milieu désoxygéné, la vitesse de dégradation du PFF demeure toujours supérieure dans le cas de  $AHS_B$  par comparaison avec  $AHS_L$  due à une meilleure absorption de la lumière. L'implication de l'oxygène dans le processus de dégradation est généralement très difficile à mettre au profit d'une voie donnée. Il peut s'agir d'une réactivité dès l'absorption du photon par les acides humiques permettent une augmentation de la concentration des espèces réactives formées comme d'une participation dans une réaction d'oxydation des intermédiaires formés à partir du PFF.



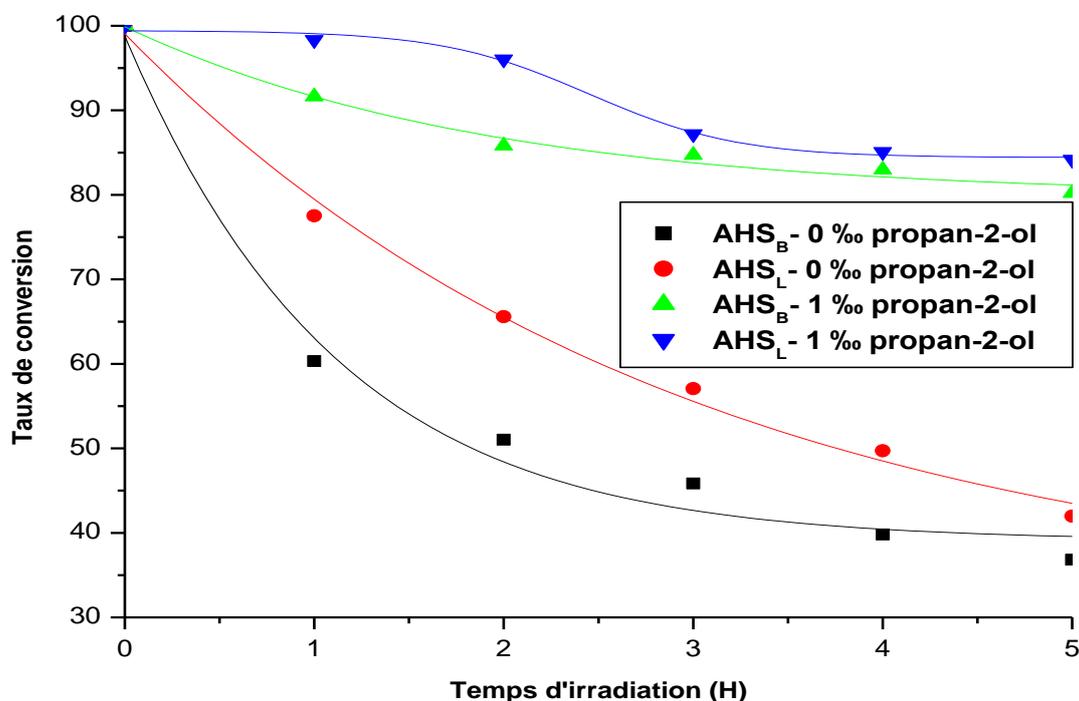
### III.3.3.3 Effet de piège de radicaux hydroxyle sur la cinétique de dégradation de PFF

Dans le paragraphe précédent, nous avons clairement montré que les acides humiques  $AHS_B$  et  $AHS_L$  produisent, sous excitation lumineuse, une quantité non négligeable de radicaux hydroxyle en utilisant la coumarine et l'acide téréphtalique comme sondes. Ces radicaux hydroxyles sont susceptibles de réagir avec un bon nombre de composés organiques tel que le profenofos.

Pour connaître la part de cette réactivité dans le processus global de disparition du profenofos, nous avons utilisé un piège à radicaux hydroxyle largement utilisé, le propan-2-ol. Ce dernier permettra par réactivité avec OH d'éliminer, tout en générant un radical peu réactif, la voie mettant en jeu les radicaux hydroxyle sans trop modifier les autres processus. Nous avons utilisé le propan-2-ol à un pourcentage de 1% largement suffisant pour capter la totalité des radicaux hydroxyles formés.

La figure III.27 montre que l'inhibition de la transformation du PFF est importante lorsque l'irradiation est entreprise en présence du piège à radicaux hydroxyle, le propan-2-ol. La conversion ne dépasse pas un pourcentage de 15% et ceci malgré le maintien de l'irradiation. La vitesse initiale est évaluée à  $3,5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$  et  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$  pour  $AHS_B$  et  $AHS_L$

respectivement. Ce résultat montre de manière claire que la disparition du PFF est essentiellement due à la formation des radicaux hydroxyle à partir des acides humiques.



**Figure III.27:** Disparition du profenofos sous excitation des acides humiques AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub> à 365 nm en milieu aéré et en présence de 1 ‰ de propan-2-ol. Profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)/acide humique (50 mg L<sup>-1</sup>) à pH =6,5.

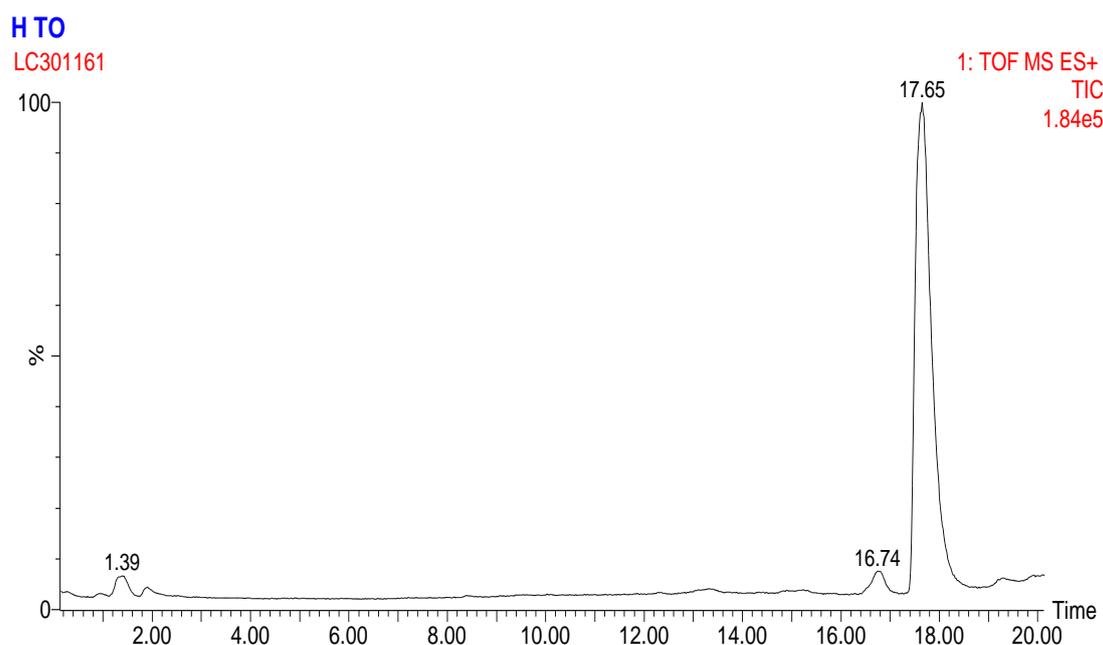
### III.3.3.4 Etude analytique de la dégradation du profenofos sous excitation des substances humiques

L'identification des produits formés lors de la dégradation du profenofos par excitation des acides humiques est une étape très importante dans l'élucidation des différentes voies de dégradation et ainsi de pouvoir avancer un mécanisme de réactivité. Dans le cas de notre étude, l'aspect analytique a été abordé en utilisant la technique de chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse. Celle-ci présente un double avantage : analyse sans pré concentration des solutions et la possibilité d'identifier les produits en utilisant la technique MS/MS. Dans le premier cas, cela permet d'éviter une contamination de la solution et éventuellement une modification de la composition et dans le deuxième cas la fragmentation progressive facilite l'enchaînement structural de la molécule.

Il est très important de noter que la structure chimique du profenofos présente aussi un avantage important : la présence d'un atome de chlore et de brome. Ces deux atomes possédant chacun deux isotopes ( $^{35}\text{Cl}$  (75%);  $^{37}\text{Cl}$  (25%) et  $^{79}\text{Br}$  (50%) ;  $^{80}\text{Br}$  (50%)) donnent une particularité et une identité au spectre de masse de la molécule qui les contient. La disparition au cours du processus de dégradation d'un ou des deux atomes sera immédiatement visible sur le massif de l'ion moléculaire.

### III.3.3.4.1 Spectre de masse du substrat de départ : le profenofos

Avant de débiter l'étude analytique de la solution irradiée, nous avons jugé nécessaire d'explorer le spectre de masse du profenofos. Une solution de profenofos ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) a été injectée et analysée par spectrométrie de masse en mode ESI+. Le chromatogramme HPLC (Figure III.28) montre la présence de quelques impuretés et un pic intense à 17,65 min correspondant au profenofos.



**Figure III.28:** Chromatogramme HPLC du profenofos ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

Le spectre de masse obtenu en mode ESI+ montre un massif bien identifié où apparaissent plusieurs fragments  $[\text{M}+\text{H}]^+$  à 373, 375, 377. Ces derniers correspondent aux différentes espèces moléculaires portant des isotopes différents du chlore et du brome comme spécifié dans le Tableau III.10. Le massif moléculaire représente ainsi une répartition 3 ; 4 ; 1 en

accord avec les observations expérimentales (figure III.29). Il est à noter que nous n'avons pu bien détecter le profenofos en mode négatif, probablement à cause d'une fragmentation très rapide.

Tableau III.10 : Allure théorique du massif moléculaire en fonction des isotopes

Les isotopes présents	Masse Molaire du profenofos	[M+H] <sup>+</sup> intensité	Allure du massif moléculaire
<sup>35</sup> Cl (75%), <sup>79</sup> Br(0,5)	372	373 $0,75 \times 0,5 = 0,375$	
<sup>35</sup> Cl (75%), <sup>81</sup> Br(0,5)	374	375 $0,75 \times 0,5 = 0,375$	
<sup>37</sup> Cl (25%), <sup>79</sup> Br(0,5)	374	375 $0,25 \times 0,5 = 0,125$	
<sup>37</sup> Cl (25%), <sup>81</sup> Br(0,5)	376	376 $0,25 \times 0,5 = 0,125$	

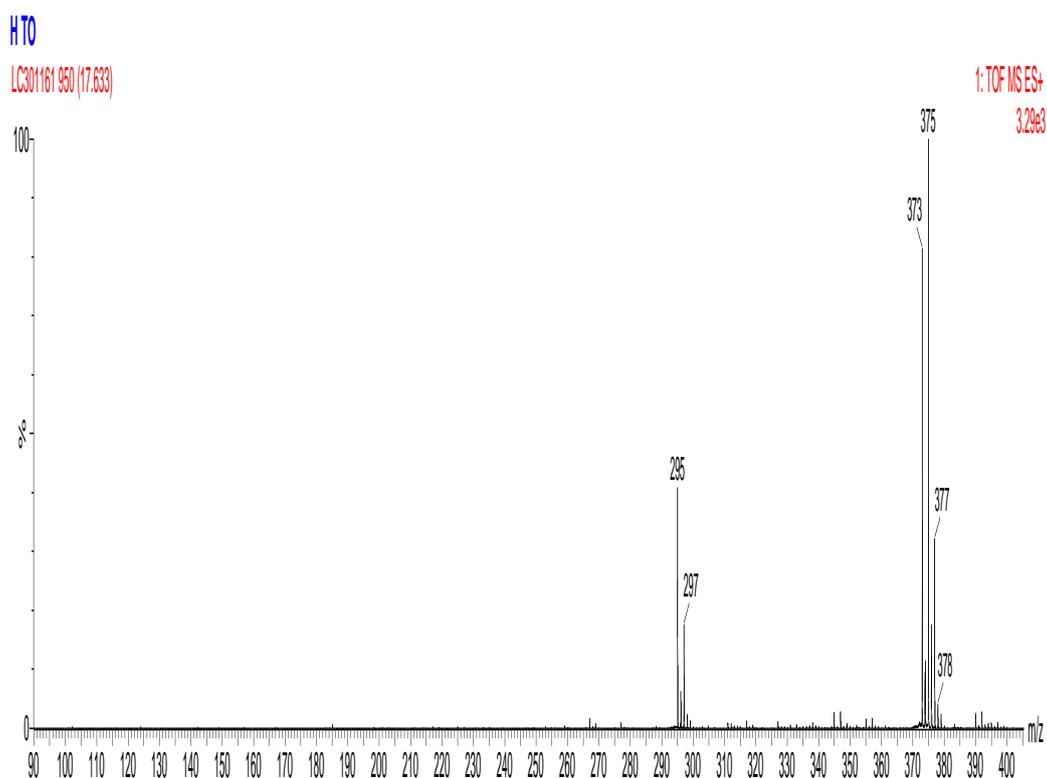
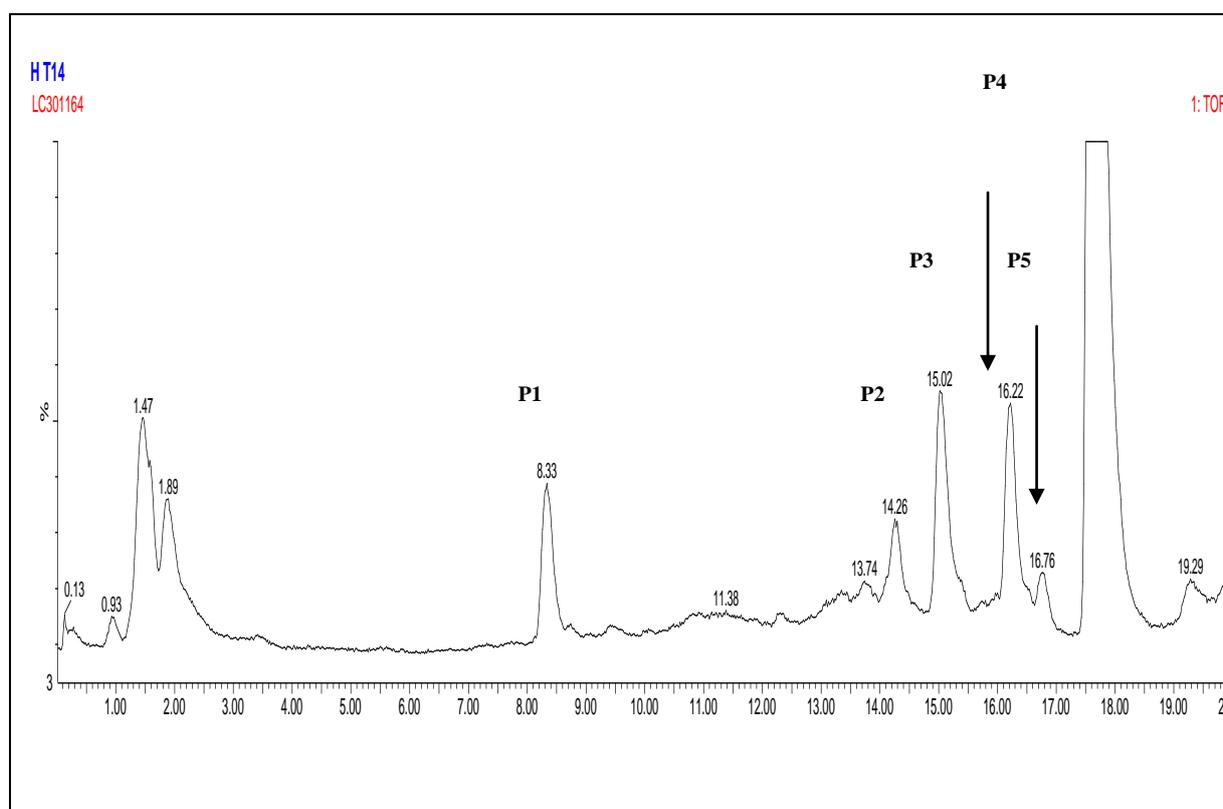


Figure III.29: Spectre de masse en mode ESI<sup>+</sup> du profenofos

### III.3.3.4.2 Etude de la solution irradiée par spectrométrie de masse

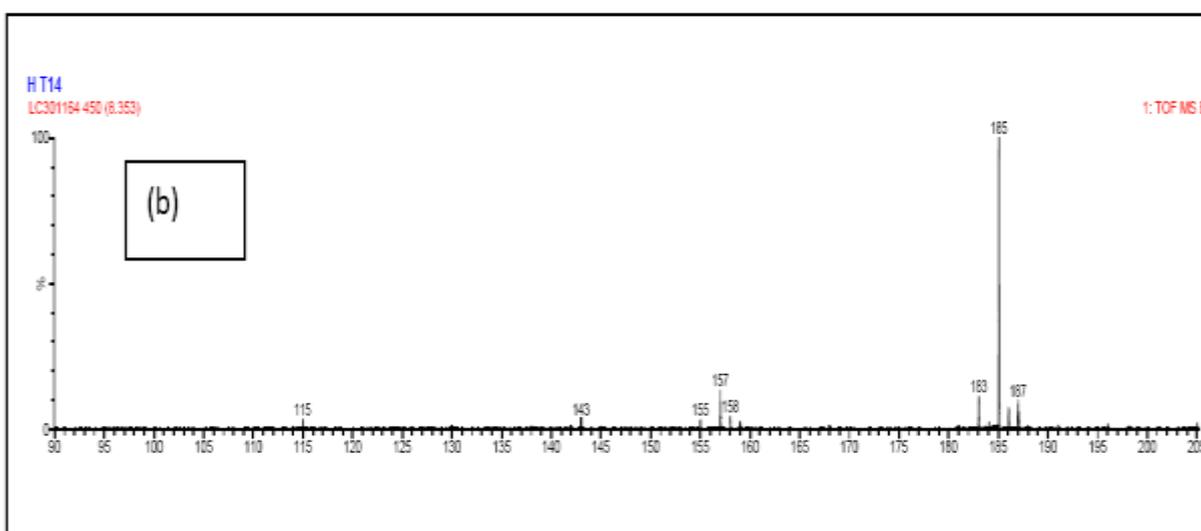
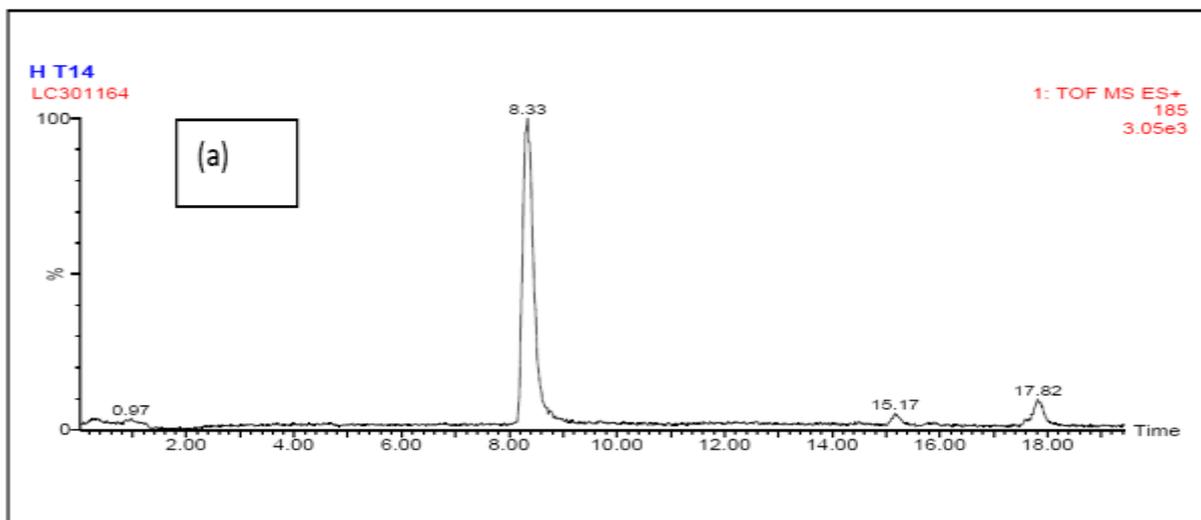
Le chromatogramme HPLC/MS obtenu en mode ESI+ après quelques heures d'irradiation à 365 nm d'un mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)/acide humique (50mg L<sup>-1</sup>) montre la formation de plusieurs produits dont les principaux sont P1 ; P2 ; P3 ; P4 ; P5 (Figure III.30). Hormis le produit P5, Tous ces produits se forment sous excitation lumineuse et leurs concentrations augmentent avec le temps d'irradiation. La plupart des produits générés présentent des temps de rétention plus faibles que celui du profenofos, indiquant qu'ils sont plus polaires et/ou de plus petites structures.



**Figure III.30:** Chromatogramme HPLC d'une mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)/acide humique (50mg L<sup>-1</sup>) irradié à 365 nm, pH = 6.5.

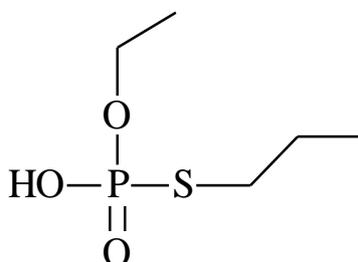
#### **Produit P1 ( temps de rétention = 8.33 minutes) : O-éthyl, S-propylphosphonate**

Le produit P1 un spectre de masse en ESI+ montre la présence d'un ion moléculaire  $[M+H]^+ = 185$  (Figure III.31). Il ne contient ni atome de chlore ni atome de brome. Sa formation implique la disparition du motif aromatique.



**Figure III.31:** Détection sélective (a) et spectre de masse du produit P1 (b)

Il correspond vraisemblablement à la chaîne phosphorée. Il a également pu être détecté en mode ES<sup>-</sup> ou l'ion moléculaire est de 183. Nous proposons la structure suivante pour P1 :

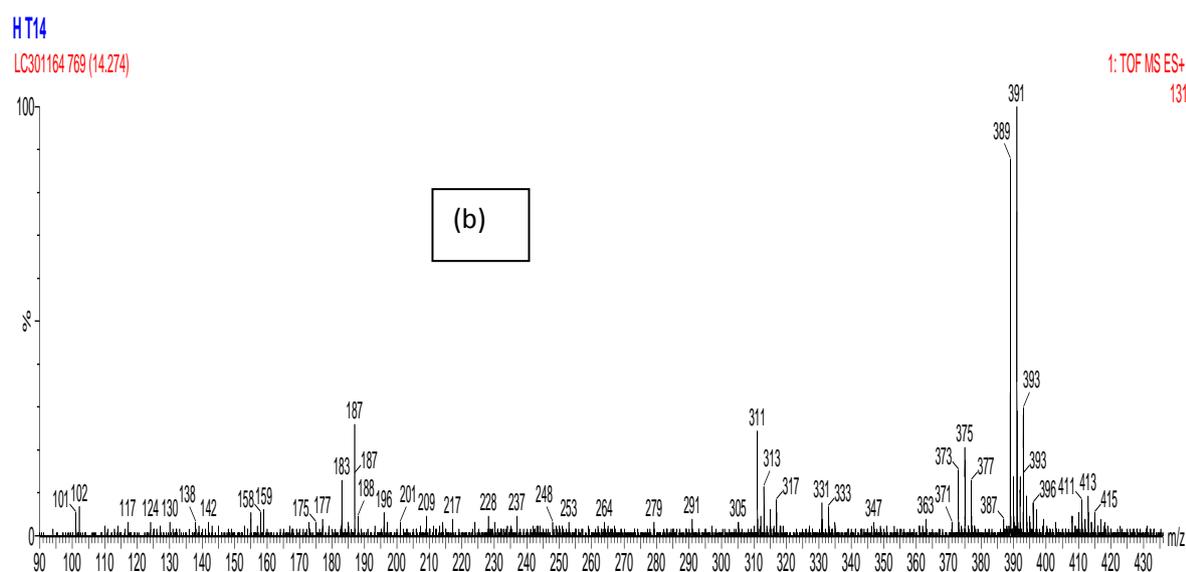
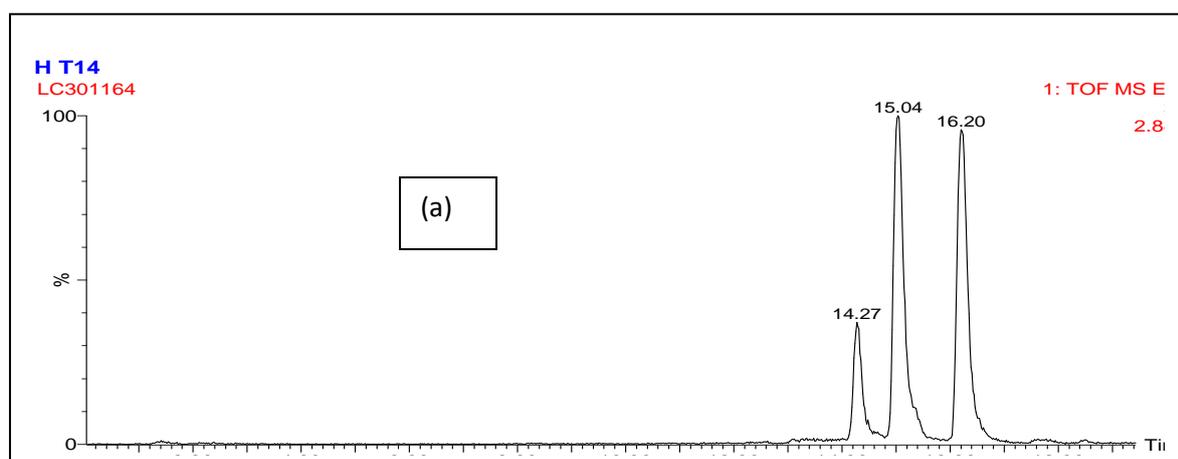


Produit P1 : **O-éthyl, S-propylphosphonate**

**Produits P2 ; P3 ; P4 ( temps de rétention = 14,27 ; 15,04 ; 16,20 minutes ) :**

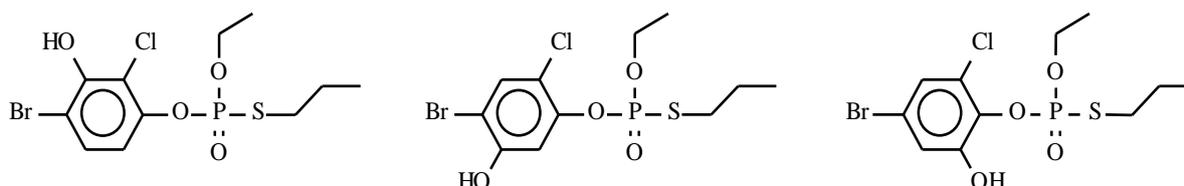
**O-(4-bromo-2-chloro-3-hydroxyphényl),O-éthyl,S-propylphosphorothioate ; O-(4-bromo-2-chloro-5-hydroxyphényl),O-éthyl, S-propylphosphorothioate ; O-(4-bromo-2-chloro-6-hydroxyphényl),O-éthyl, S-propylphosphorothioate,**

Les trois produits P2 ; P3 ; P4 semblent avoir un spectre d'absorption similaire à celui du profenofos. Ils possèdent tous les trois le même massif moléculaire à 389 ; 391 ; 393 avec les intensités 3 ;4 ;1 (Figure III.32 (b)) attestant de la présence des atomes chlore et brome. Comme le montre la figure III.32 (a), la détection sélective à 389 montre clairement la formation des trois produits isomères. Si nous considérons que les réponses en masse sont similaires pour les trois produits, alors la formation des produits P2 et P3 est privilégiée.



**Figure III.32:** Détection sélective (a) et spectre de masse des produit P2 ; P3 et P4 (b)

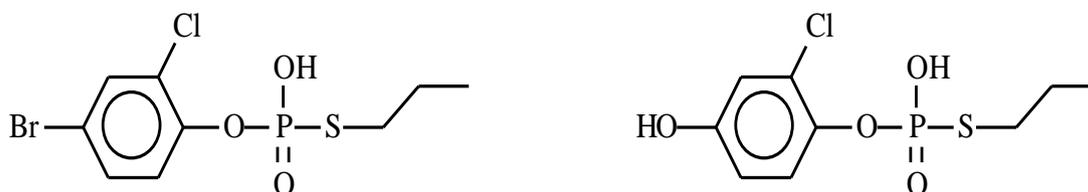
En mode négative, deux des trois isomères ont pu facilement être détectés avec un massif à 387 ; 389 ; 391 confirmant ainsi les résultats du mode positif. Par comparaison avec le spectre de masse du profenofos, nous avons pour les produits P2 ; P3 ; P4 une augmentation de 16 unités. Une substitution d'un hydrogène par un groupement OH sur les trois positions libres du noyau aromatique est donc envisageable. La structure suivante peut être proposée pour les trois isomères :



### Structures des produits P2 ; P3 ; P4

**Autres produits détectés : O-(4-bromo-2-chlorophényl), S-propylphosphorothioate, O-(4-bromo-2-chlorophényl), S-propylphosphorothioate**

La détection en masse étant très sensible que la détection UV-Visible, nous avons également observé la formation de plusieurs autres produits en mode ESI+ et/ou ESI-. Ils représentent des produits mineurs. Ils sont répertoriés ci-dessus :



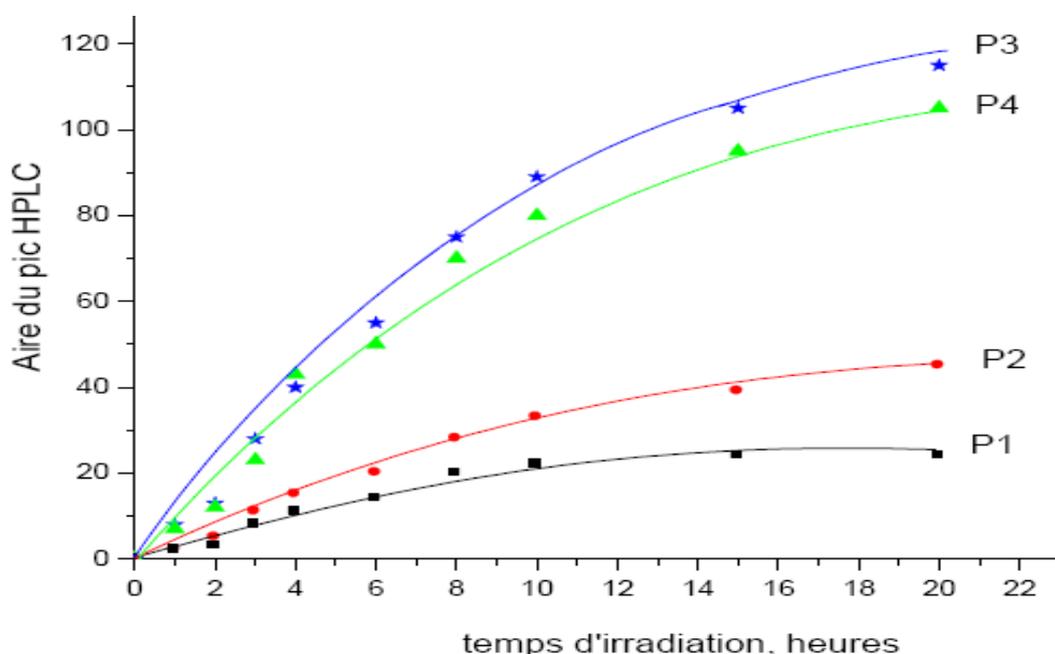
### III.3.3.4.3 Cinétique de formation des photoproduits

La Figure III.33 montre l'évolution de la concentration des produits formés sous irradiation à 365 nm d'un mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)/acide humique (50mg L<sup>-1</sup>) à pH = 6,5.

Si le produit P5 est présent dès le départ et n'évolue pas au cours du temps, les aires des pics au HPLC des autres produits P1, P2, P3, P4 augmente avec le temps d'irradiation. Ils se forment tous dès les premiers instants. En absence d'oxygène, la formation de ces produits est inhibée. Cette inhibition est également observée lorsqu'un capteur des radicaux hydroxyles (le

propan-2-ol à 1‰) est utilisé. Ce résultat montre clairement que ces produits sont issus de la réactivité des radicaux hydroxyles avec le profenofos.

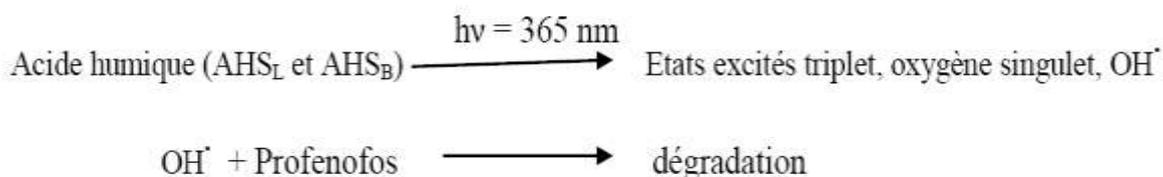
Afin de confirmer la voie de formation de ces produits, nous avons utilisé le dioxyde de titane comme photocatalyseurs. Il est connu pour sa capacité à générer les radicaux hydroxyle en quantité importante. Sous excitation à 365 nm du mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )/TiO<sub>2</sub> ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) à pH = 6,0, nous avons montré que les produits identifiés précédemment sont formés en quantité très importante. Ce résultat montre que les radicaux hydroxyles sont les principales espèces réactives permettant la dégradation du profenofos par excitation des acides humiques AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub> en accord avec les résultats trouvés dans le paragraphe précédent, où la dégradation du profenofos est fortement inhibée en présence de 1‰ de propan-2-ol.



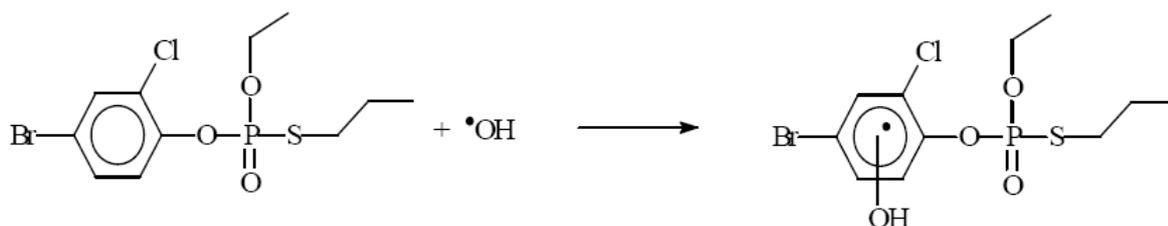
**Figure III.33:** Cinétiques d'apparition des produits sous excitation à 365 nm du mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )/acide humique ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) à pH = 6,5

#### III.3.3.4.4 Mécanisme de dégradation du profenofos sous excitation des acides humiques

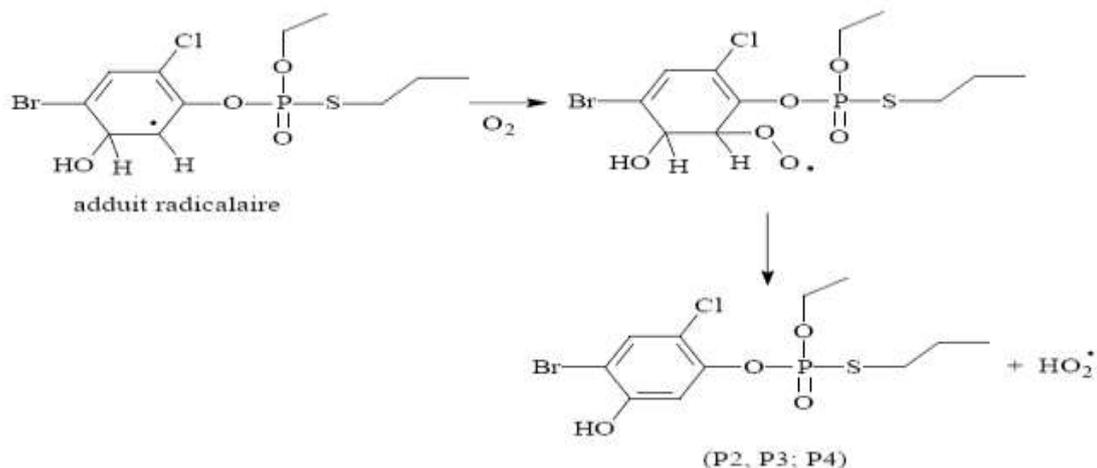
En accord avec les résultats obtenus, la dégradation du profenofos par excitation des acides humiques AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub> met essentiellement en jeu les radicaux hydroxyle, même si d'autres espèces réactives sont formées.



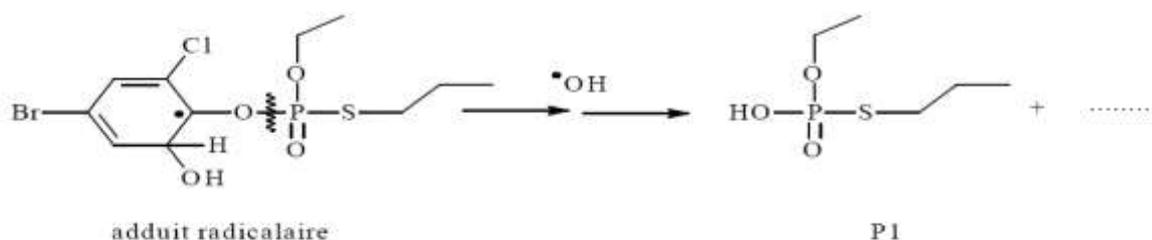
Les radicaux hydroxyles sont connus pour réagir essentiellement par addition sur le noyau aromatique avec des constantes de vitesse très élevées. Ce processus conduit à la formation d'un adduit radicalaire



La réactivité de l'adduit radicalaire avec l'oxygène permet la formation du produit final (P2 ; P3 ; P4) avec l'élimination du radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2^\bullet$ .



La formation du produit P1 peut mettre en jeu le même processus d'addition du radical hydroxyle et avec cette fois-ci la scission de la liaison O-P :



## Conclusion

L'étude en présence des substances humiques a montré que ces derniers affectent énormément la photodégradation du profenofos. Il s'est avéré que la photodégradation est ralentie en milieu désoxygéné et en présence du propan-2-ol. Ceci montre que les radicaux hydroxyle issus des acides humiques ont participé activement à la photodégradation du profenofos. Les deux acides humiques présentent des réactivités similaires. La seule différence vient du fait que l'acide humique AHS<sub>B</sub> absorbe bien plus que l'acide humique AHS<sub>L</sub>.

L'identification des intermédiaires dans les conditions diverses nous a conduit à proposer des structures des produit issus de la photodégradation. L'ensemble des résultats obtenus a permis de mettre en évidence le rôle que peut jouer dans l'environnement les substances humiques notamment à travers les radicaux hydroxyles. Les principaux produits formés sont issus d'une oxydation sur le noyau aromatique.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Irace-Guigand S, Aaron J.J, Scribe P, Barceló D., *A comparison of the environmental impact of pesticide multiresidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry*. Chemosphere, 55, (2004), 973-981.
- [2] Zhang Z, Huang J, Yu G, Hong H. *Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing*. China. Environmental Pollution, 130, (2004), 249-261.
- [3]. Katsoyiannis A. and Samara C., *Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal*, Water Research, 38, (2004), 2685-2698.
- [4] Worrall F. and Kolpin D.W., *Aquifer vulnerability to pesticide pollution – combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors* Journal of Hydrology, 293, (2004), 191-204.
- [5] Haraguchi K, Kitamura E, Yamashita T, Kido A., *Simultaneous determination of trace pesticides in urban precipitation*, Atmospheric Environment, 29, (1995), 247-253.
- [6] Yusà, V., Coscollà, C., Mellouki, W., Pastor, A. et Guardia de la M., *Sampling and analysis of pesticides in ambient air*. Journal of Chromatography A, 1216, (2009), 2972-2983.
- [7] Scheyer A, Graeff C, Morville S, Mirabel P, Millet M., *Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France)*, Chemosphere, 58, (2005a), 1517-1524.
- [8] Strandberg B, and Hites R.A., *Concentration of organochlorine pesticides in wine corks*. Chemosphere, 44, (2001), 729-735.
- [9] Rastrelli L, Totaro K, De Simone F., *Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography*, Food Chemistry, 79, (2002), 303-305.
- [10]. Sauret N. *Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les 3 phases atmosphériques: incidences sur la contamination des écosystèmes*. Thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (2002).
- [11]. Stoppelli I.M, de Britosa and Crestana S., *Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bariri, Sao Paulo State, Brazil*, Environment International, 31, (2005), 731-738.
- [12]. Hogberg, H., T., Kinsner-Ovaskainen, A ., Hartung, T ., Coecke, S ., Bal-Price, AK., *Gene expression as a sensitive endpoint to evaluate cell differentiation and maturation of the developing central nervous system in primary culture of rat cerebellar granule cells (CGCs) exposed to pesticides*, 253, (2009), 268-286.
- [13] C. Richard et al, *Key Role of the Low Molecular Size Fraction of Soil Humic Acids for Fluorescence and Photoinductive Activity*, Environ. Sci. Technol., 38, (2004), 2052-2057

- [14] Zepp, R. G., G. L. Baughman and P. F. Schlotzhauer, *Comparison of photochemical behaviour of various humic substances in water: Sunlight induced reactions of aquatic pollutants photosensitized by humic substances*, Chemosphere, 10, (1981), 109–117.
- [15] Senesi N and Chen Y., *Interaction of toxic organic chemicals with humic substances. In: Toxic organic chemical in porous media*. Ed. Gerstl Z, Chen Y, Mingilgrin U, and Yaron B. Springer-Verlag Berlin, (1989), 39-90.
- [16] Cooper, W. J., R. G. Zika, R. G. Petasne and A. M. Fischer, *Sunlight- induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species*. Adv. Chem. Ser., 219, (1989), 333–349.
- [17] Steinberg C.E.W., Xu Y., Lee S. K., Freitag D., Kettrup A., *effect of dissolved humic material on bioavailability of somme organic xenobiotic to DaphaniaMagan*. Cem. Spect. Bioavailab., (5), 1993, 1-9.
- [18] Vialaton, D., *Phototransformation de polluants aromatiques dans l'eau. Influence de la matière organique naturelle. Evaluation de la photodégradabilité en lumière solaire*, PHD thesis, Université Blaise-Pascal, Clermont-Ferrand II, France, (2000)209 pp.
- [19] McCarthy J.F., Jimenez B.D., *Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: binding and dissociation*. Environ. Sci. Technol., (19), 1985, 1072-1076.
- [20] Gauthier T. D., Shane E. C., Guerin W. F., Seitz W. R., Grant C. L., *Fluorescence quenching method for determining equilibrium constant for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials*, Environ. Sci. Technol., (20), 1986, 1162-1166.
- [21] Mill Th., *Predicting photoreaction rates in surfaces waters*. Chemosphere, (38), 1999, 1379-1390.
- [22] Konstantinou I. K., Zarkadis A. K. Albanis T. A., *Photodegradation of select herbicides in various naturel waters and soils under environment conditions*. J. Environ. Qual., (30), 2001, 121-130.
- [23] Kamiya M., Kameyama K., *Photochemical effects of humic substances on the degradation of organophosphorus pesticide*, Chemosphere, (36), 1998, 2337-2344.
- [24] Hustert K., Moza P. N., Kettrup A., *Photochemical degradation of carboxin and oxycarboxin in the presence of humics substance and soil*. Chemosphere, (38), 1999, 3423-3429.
- [25] Wang C. X., Yediler A., Peng A., Kettrup A., *Photodegradations of phenanthrene in the presence of humic substances and oxygens peroxide*. Chemosphere, (30), 1995, 501-510.
- [26] Bachman J., Patterson H., *Photodecomposition of the carbamate pesticide carbofuran: kinetics and the influence of dissolved organics matter*, Environ. Sci., Technol., (33), 1999, 874-881.
- [27]. Jablonski A.Z. Physik, *The Photochemistry of Carotenoids*, 94, (1935), 38.

- [28]. Lewis O.M, Lip Leind D, and Magel T.T. *Reversible photochemical processes in rigid media. A study of photorescent state*. J. Am. Chem. Soc., 63, (1941), 3305.
- [29]. Kasha M., *Paths of Molecular Excitation* "Radiation Research, supplement 2, (1960), 243- 275.
- [30] Augugliaro V, Loddo V, Schiavello M., *Heterogeneous photocatalytic reactors: an assessment of fundamental engineering aspects, Heterogeneous Photocatalysis*, Wiley series in photoscience and photoengineering, 3, (1997), 169-189.
- [31]. Yatmaz H, Wallis C, Howarth C., *The spinning disc reactor – studies on a novel TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor*, Chemosphere, 42, (2001), 397-403.
- [32]. Maeda H, Ikeda K, Hashimoto K, Ajito K, Morita M, Fujishima A., *Microscopic observation of TiO<sub>2</sub> photocatalysis using scanning electrochemical microscopy*, The Journal of Physical Chemistry B., 103, (1999), 3213-3217.
- [33]. Khan S.U. (1980). Pesticides in the soils environment. Elsevier scientific publishing company, chap. 2, pp 9.
- [34] François S., I. Sowka, A. Monod, B. Temime-Roussel, J. M. Laugier et H. Wortham, 2004, *Development of an online analyzer of atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and several organic hydroperoxides for field campaigns*, Atmospheric Research,(74),2004, 252-245.
- [35] Zepp R. G., A. M. Braun, J. Hoigne, J. A. Leenheer, *Photoproduction of hydrated electrons from natural organic solutes in aquatic environments*. Environ. Sci. Technol. (21), 1987, 485-490.
- [36] Buxton G.U., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO•/O•-) in aqueous solution. J. phys. Chem. Ref. Data, 1988, 17, 2, 513-759.
- [37] Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. Wat. Res., 1997, 31, 8, 1985-1995.
- [38] Brillas E., Mur E., Sanchez L., et al. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. Appl. Cat. B : Env., 1998a, 16, 31-42.
- [39] Brillas E., Sauleda R., Casado J. Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton, and peroxi-Coagulation processes. J.Electrochem. Soc., 1998b, 145, 3, 759-765.
- [40] Rivas F.J., Beltran F.J., Frades J., Buxeda P. *Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent*. Wat. Res., (35(2)), 2001, 387-396.
- [41] Oturan M.A. *An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutant : application to herbicide 2,4D*. J. Appl. Electrochem., (30), 2000, 475-482.

- [42] Goi A., Trapido M. *Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols : a comparative study*. Chemosphere,(46), 2002, 913-922.
- [43] Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A. *Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process*. Environ. Chem. Lett., (1), 2003a, 38-44.
- [44] Guivarch E., Oturan N, Oturan M.A. *Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent*. Environ. Chem. Lett., (1), 2003b, 165-168.
- [45] Zepp, R. G.; Wolfe, N. L.; Baughman, G. L.; Hollis, R. C. Nature 1977, 267, 421-423. R. G. Zepp and D. M. Cline, Rates of direct photolysis in aquatic environment, Environ. Sci. Technol., 1977, 11, 359-366
- [46]. Calvet R., *Adsorption of organic chemicals in soils*, Environmental health perspectives, (83), 1989, 87-122.
- [47]. Brown C. B, and White J.L., *Reactions of 12 s-triazines with soil clays*. Soil Sci., (18), (1967), 233-243.
- [48]. Feldkamp J. R, and white J.L., *Acid-base equilibria in clay suspension*, J. Colloid Inter. Sci., 69, (1979), 97-106.
- [49]. Calvet R, Terce M, and Arvieu J.C., *Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants*. Ann. Agron., 31(1), (1980), 33-62 ; 31(2), 125-162 ; 31, (3), pp 239-257 ; 31, (4), 385-427.
- [50]. Senesi N and Chen Y., *Interaction of toxic organic chemicals with humic substances. In: Toxic organic chemical in porous media*. Ed. Gerstl Z, Chen Y, Mingilgrin U, and Yaron B. Springer-Verlag Berlin, (1989), 39-90.
- [51]. Weber J.B. *Physical/chemical interaction of herbicides with soil*. Proc. Calif. Weed Conf., 39, (1987), 96-109.
- [52] O Brahmia, *Phototransformation en solution aqueuse du carbaryl, du 1-naphthol et de la 1,4-naphthoquinone. Etude de la dégradation du 1-naphthol en présence de substances humiques extraites de sols et de tourbière*, PhD Thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France, 2004..
- [53] Aguer J.P and Richard C. Transformation of fenuron induced by photochemical excitation of humic acids. Pestic Sci, (45), 1996, 151-155.
- [54] Jean-Pierre Aguer, Daté Tétégan and Claire Richard, *Humic substances mediated phototransformation of 2,4,6-trimethylphenol: a catalytic reaction* . Photochem. Photobiol. Sci. , (4), 2005, 451-453.

## CONCLUSION GENERALE

Les phosphates apatitiques sont la principale source disponible du phosphore qui est l'un des trois éléments chimiques majeurs pour la fertilisation des sols. Mais la faible hydrosolubilité de ces minerais ne permet pas leur utilisation directe pour l'amendement des sols. Le traitement chimique du minerai permet d'obtenir des engrais phosphatés dont l'utilisation intensive conduit à la dégradation de l'environnement.

Pour limiter les effets néfastes des engrais chimiques sur l'environnement et dans le cadre de la recherche des solutions pour l'atteinte du septième point des Objectifs du Millénaire pour le Développement (**OMD**) relatif à la protection de l'environnement, il devient indispensable d'élaborer de nouveaux types de fertilisants écologiques. C'est dans ce cadre que se situe le présent travail dont l'objectif était d'extraire, de caractériser les substances humiques naturelles et d'étudier d'une part, leurs effets de dissolutions sur des phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé (PNH-K) du Togo, et d'autre part évaluer leur capacités à photoinduire les polluants organiques.

La première étape du travail a été l'extraction et la caractérisation des substances humiques naturelles. A cet effet, trois acides humiques (**AHS<sub>L</sub>**, **AHS<sub>B</sub>** et **AHC**) et deux acides fulviques (**AFS<sub>B</sub>** et **AFC**) provenant de deux sols (de Lomé et de Badou) et d'un compost élaboré à partir des déchets industriels des coques de grains de coton ont été extraits et caractérisés. Ces caractérisations ont consisté à des analyses élémentaires, à la Microscopie Electronique à balayage, à l'Infra Rouge. Les résultats obtenus ont prouvé d'une part, le caractère organique des échantillons étudiés et d'autre part, leurs caractères humiques.

La seconde étape fut l'étude de la réactivité du phosphate naturel de Hahotoé Kpogamé (Togo) qui est d'origine apatitique avec les solutions des acides. Nous avons d'abord étudié la réactivité de ce phosphate avec les solutions de quelques acides organiques et minéraux conventionnels, en fonction de la durée d'attaque, du pH de la solution et de la nature des acides. L'évaluation de l'importance de la dissolution du minerai a été effectuée par le dosage de l'anhydride phosphorique dans les filtrats recueillis après le processus réactionnel. Les résultats nous ont permis de conclure qu'en milieux acides, les solutions des acides organiques et minéraux ont un effet de dissolution élevé due en grande partie à l'attaque du matériau par les ions hydronium. C'est d'ailleurs la seule origine de la dissolution du phosphate par les acides minéraux. Par contre dans les milieux faiblement acides et alcalins, on observe un effet de dissolution des solutions des acides organiques. C'est le cas des

solutions des acides citrique de concentrations  $10^{-3}$  N (pH=2,99) avec un taux de dissolution de 3,96 % et au même taux de dissolution pour l'EDTA à un pH 4,24.

Cette résultats nous ont conduit à étudier, dans la suite de nos travaux, la dissolution du même minerai par les substances humiques extraites et caractérisées dans la première partie et qui sont des macromolécules contenant un nombre important des groupements fonctionnels dont les groupements carboxyliques, hydroxyles et phénoliques. Cette étude a permis de confirmer les phénomènes de dissolution du minerai déjà observés avec les solutions d'acides organiques conventionnels en milieu faiblement acide ou alcalin. C'est ainsi que les solutions des substances humiques AHS<sub>B</sub>, et AHC à pH basique (pH=8) ont des taux de dissolutions respectifs de 7,49 et 4,55.

Des études potentiométriques et conductimétriques réalisées sur les acides humiques et l'EDTA montrent que la dissolution du phosphate par les solutions faiblement acides de ces substances humiques est due à la complexation de l'ion métallique du minerai à savoir, le calcium. A pH variable les quantités de calcium complexées sont de 0,206 mol par 100g de l'EDTA, 0,115 mol et 0,101mol de calcium respectivement par 100g de AHC et AHS<sub>B</sub>. La seconde phase de cette étude (complexation à pH constant) à permis de tirer la conclusion selon laquelle la stabilité et la quantité de calcium complexée dépendent du pH du milieu. Ainsi, la quantité de calcium complexée augmente en fonction du pH. En effet, les milieux très faiblement acides, neutres ou alcalins favorisent la formation des humates de calcium. Les phénomènes de complexation sont dus à l'ionisation des groupes fonctionnels des substances (carboxyliques, carboxyles, hydroxyles, phénoliques etc.). La détermination des constantes de dissociations des acides humiques basée sur la dérivée de la courbe potentiométriques en fonction du volume de la base versée a permis de caractériser et de comparer les forces des différentes fonctions acides des matières humiques d'origines différentes.

Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes pour l'amélioration de la fertilisation phosphatée par l'élaboration par compostage de nouveaux types fertilisants à base de matières organiques biodégradables et de minerai de phosphate.

La dernière partie de ce mémoire a consisté à évaluer les capacités des acides humiques à photoinduire les polluants organiques. C'est ainsi que deux acides humiques AHS<sub>L</sub> et AHS<sub>B</sub> extrait tous deux dans des sols différents ont été utilisés.

La pollution des eaux et des sols par les produits phytosanitaires est une réalité de plus en plus présente dans l'environnement aquatique et terrestre. Il est par conséquent important de porter un intérêt sur leur capacité à être dégradé et les voies de cette dégradation. L'hydrolyse et la photolyse peuvent contribuer à cette dégradation.

D'autre part, la photolyse directe n'est pas la seule possibilité d'action de la lumière sur les pesticides en milieux aqueux, il existe une phototransformation indirecte par laquelle le polluant est soumis à l'attaque d'espèces actives générées au cours de l'irradiation de substances photosensibles ajoutées ou présentes dans le milieu réactionnel. Ces substances sont capables de transformer les polluants organiques par transfert d'énergie ou par action d'espèces réactives (radicaux  $\text{OH}\cdot$ , oxygène singulet  $^1\text{O}_2$ ). Donc, les acides humiques que nous avons utilisés ont montré leur aptitude à produire ces espèces réactives.

Dans les milieux azotés, aérés et oxygénés, le 2,4,6-triméthylphénol est aussi dégradé, en présence de  $\text{AHS}_L$  respectivement à 68,64 %, 95,84 % et 100% pendant 4 heures d'irradiation et pendant le même temps, en présence de  $\text{AHS}_B$ , les taux de dégradation sont respectivement de 61,58 %, 100 % et 100%.

La formation des oxygènes singulets a été mise en évidence par l'alcool furfurylique. Cette formation s'est manifestée par une faible dégradation de l'alcool en milieux désoxygénés avec les taux de dégradations de  $\text{AHS}_L$  et  $\text{AHS}_B$  qui sont respectivement à 5,4 % et 3,45 % pendant 8 heures et une très rapide dégradation en milieux suroxygénés (97,15 % pour  $\text{AHS}_B$  et 49,10 % pour  $\text{AHS}_L$ ) durant le même temps.

Les radicaux hydroxyles ont été caractérisés par la coumarine et l'acide téréphtalique. Les analyses fluorescentes ont démontrées la production des groupements hydroxyles en fonction des temps d'irradiation.

Toutes ces manipulations se sont complétées et ont conduit à des résultats convergents. Dans la suite de ce travail, nous avons étudié la photodégradation d'un insecticide (profenofos) en présence des deux acides humiques. Sur cette molécule, des suivis cinétiques dans des milieux aéré, oxygéné et azoté et des études analytique des photoproduits ont été effectués.

Les études photochimiques, confirmées par les résultats cinétiques obtenus, montrent que la dégradation du profenofos possible par voie indirecte. C'est ce que nous avons pu constater lors des expériences réalisés. L'identification des photoproduits nous a conduits à proposer des mécanismes de photodégradation.

Dans cette dernière partie, l'ensemble des résultats obtenus nous a permis de mettre en évidence le rôle que peut jouer les substances humiques et l'intérêt que présente le couplage les substances humiques/air.

## LES PERSPECTIVES

Enfin, en perspective, nous envisageons d'autres axes de recherches tels que de:

- mettre au point une nouvelle méthodologie d'extractions des substances humiques dans les composts qui éliminerait les microorganismes des composts.
- mener des études d'explorations des microorganismes issus des phosphates bruts togolais pouvant développer des aptitudes à solubiliser les phosphates naturels.
- tester l'efficacité des souches solubilisatrice en plein champs, dans différents types de sols (calcaire, acides et argileux), en présence de différents types de cultures de plantes d'intérêt agronomiques.
- continuer les études de la photodégradation du profenofos à la surface des sols
- étudier la phototransformation induite par les substances humiques du second polluant organique (lambdacyhalothrine) de l'insecticide du cotonnier et identifier les photoproduits.
- Conduire des essais en plein champ sur station et en milieu paysan afin de confirmer ou d'infirmer nos résultats qui ne sont qu'issus des tests en laboratoire.

## **Extraction, caractérisation, réactivités chimiques des substances humiques naturelles avec les phosphates de Hahotoé-Kpogamé et leurs propriétés photodégradantes**

### **Résumé**

Les recherches de rendements agricoles de plus en plus élevés conduisent à l'utilisation des engrais chimiques et des produits phytosanitaires. L'utilisation non raisonnée de ces intrants agricoles a pour conséquences la pollution des sols, des eaux de surface et des eaux souterraines. Les recherches sur l'élaboration de nouveaux types de fertilisants écologiques et le devenir des polluants organiques dans l'environnement s'avèrent importantes. C'est dans ce cadre que se situe notre travail.

La première étape de ce travail a été l'extraction et la caractérisation des substances humiques naturelles. Celles-ci ont été extraites d'un sol de Lomé (**AHS<sub>L</sub>**, **AFS<sub>L</sub>**), d'un sol de Badou (**AHS<sub>B</sub>**, **AFS<sub>B</sub>**) et d'un compost (**AHC**, **AFC**) élaboré à partir de déchets biodégradables. Les caractérisations de ces substances d'une part par analyse élémentaire et dosage du carbone organique total et d'autre part, par des méthodes physico-chimiques (ultraviolet-visible, Microscopie Electronique à Balayage, Infra Rouge) ont prouvé les caractères organique et humique de ces échantillons.

Dans la deuxième partie, la dissolution des phosphates naturels de Hahotoé - Kpogamé (Togo) par des acides conventionnels (minéraux et organiques) et des substances humiques naturelles a été réalisée. Les résultats obtenus ont permis de montrer que :

- la dissolution de l'apatite en milieu fortement acide est due essentiellement à l'attaque des ions hydronium. C'est d'ailleurs le seul effet de dissolution des acides minéraux;
- la dissolution du minerai en milieux faiblement acide et alcalin par les solutions organiques est due à la complexation des ions métalliques ( $\text{Ca}^{2+}$ ) par les groupements fonctionnels. Le mécanisme de cette dissolution a été mis en évidence par des dosages conductimétriques et potentiométriques. Le pouvoir complexant de ces solutions augmente avec le pH. Ce mécanisme de complexation des substances humiques vis-à-vis des ions métalliques en général et du calcium en particulier peut donc être utilisé pour l'élaboration de nouveaux types d'engrais à base de la matière organique biodégradable et du phosphate naturel.

Parallèlement aux études de dissolution, la dernière partie de notre travail a consisté à évaluer les capacités des substances humiques à photodégrader les polluants organiques.

Les résultats obtenus montrent clairement que les acides humiques utilisés sont des inducteurs efficaces qui permettent la photodégradation de polluants organiques sous excitation solaire. Cette photodégradation est due à la formation par la matière organique des espèces réactives telles que l'oxygène singulet, les radicaux hydroxyles et les états excités à caractère triplet. En application de ces résultats, une étude de la photodégradation du profenofos (O(4-bromo-2-chlorophényl), O-éthyl, S-propylphosphorothioate) qui est un polluant organochloré utilisé dans la culture cotonnière au Togo par ces substances humiques a été réalisée. Les résultats montrent effectivement la transformation du polluant. Cette transformation est ralentie en milieu désoxygéné et en présence du propan-2-ol qui piège les radicaux hydroxyle issus des substances humiques. Ceci montre que ces radicaux sont à la base de la photodégradation du polluant organique. L'identification des intermédiaires dans les conditions diverses nous a conduit à proposer des structures des produits issus de la phototransformation.

**Mots clefs:** Substances humiques, phosphate naturel, polluants organiques, dissolution, complexation, photodégradation.

## **Extraction, characterization, chemical reactivities of the natural humic substances with phosphates of Hahotoé-Kpogamé and their photodegradation properties**

### ***Summary***

The need to increase agricultural yields has been leading to widespread and intensive utilization of agrochemicals for soil fertilization and plants protection as well.

Irrational use of these various chemicals causes pollution of soil, surface water bodies and ground water. For this reason, the search for green fertilizers and the assessment of the behaviour and fate of organic pollutants in soil have become major research topics. It was in this regard that the present work was undertaken.

In step one of this work, natural humic substances extracted from a soil sample in Lomé (**AHSL**, **AFSL**), Badou (**AHS<sub>B</sub>**, **AFS<sub>B</sub>**) and from a compost sample (**AHC**, **AFC**). Were characterized through chemical analysis and by physicochemical methods including ultraviolet and visible rays absorption, Electronic scan microscopy and Infra Red spectroscopy. Results of these different characterizations proved the organic and humic characters of these samples.

In the second step of the work, dissolution of rock phosphates of Hahotoé - Kpogamé (Togo) by in solutions of conventional mineral and organic acids and natural humic substances as well was carried out. The results showed that:

- dissolution of apatite in strongly acid solutions was due to the phosphate rock attack by hydronium ions. That was the only dissolution effect by mineral acidic solutions;

- dissolution of the phosphate ore in slightly acidic and alkaline organic solutions was due to the complexation of the metal ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ) by the functional groupings. The mechanism of this dissolution was evidenced by conductimetric and potentiometric measurements. The complexing capacity of these solutions increased with increasing of pH. Metal ions in general and calcium in particular complexing by humic substances may serve as a method to elaborate new types of organic fertilizers from biodegradable organic matter and rock phosphate.

Continuing the investigation of the reactivity of humic substances, the third and last step of this work is dealing with the assessment of the ability of humic substances to photodegrade organic pollutants. Experimental results clearly showed that these substances were effective inductors of pollutant photodegradation under solar excitation. This photodegradation was due to the formation of reactive species by organic matter like oxygen singlet, hydroxyl radicals and triplet excited states.

As an application of these experimental findings, the photodegradation by humic substances of Profenofos ((O-4-bromo-2-chlorophenyl) O-ethyl S-propylphosphorothioate), an organochlorinated polluting pesticide used in the cotton cultivation in Togo was carried out. Physicochemical analysis realised after reaction showed the effective transformation of the pollutant. This transformation was slow in deoxygenized humic solutions in the presence of propan-2-ol which traps hydroxyl radicals generated by humic substances under irradiation. A reasonable conclusion was that these radicals were responsible for the pollutant photodegradation. Identification of intermediates under the various experimental conditions helped us propose chemical structures for the detected photodegradation products.

**Key words: Humic substances, rock phosphate, organic pollutants, dissolution, complexation, photodegradation.**